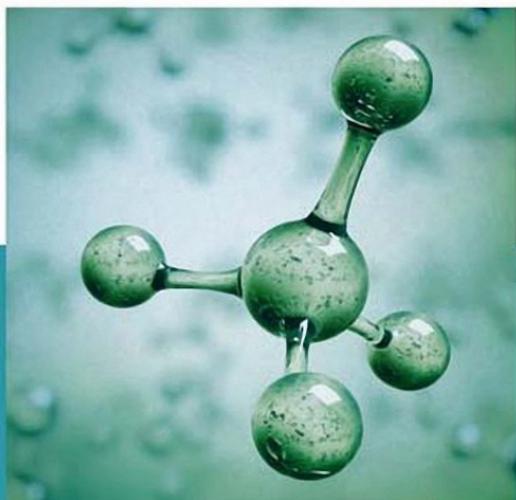


СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторные работы



Т. И. Акимова
Л. Н. Дончак
Н. П. Багина



E.LANBOOK.COM

**Т. И. АКимова,
Л. Н. ДОНЧАК,
Н. П. БАГРИНА**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Учебное пособие



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА · КРАСНОДАР
2020**

УДК 547

ББК 24.2я723

А 39 **Акимова Т. И.** Органическая химия. Лабораторные работы : учебное пособие для СПО / Т. И. Акимова, Л. Н. Дончак, Н. П. Багрина. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 164 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-5793-9

Пособие содержит цикл работ, необходимых для всестороннего практического знакомства студентов, изучающих органическую химию, с органическими веществами. В первом разделе описаны основные способы выделения и очистки органических веществ. В следующем разделе приводятся синтезы органических веществ разных классов. Этот раздел органично сочетает теоретические знания перехода от одного класса органических соединений к другому с практической составляющей — техникой экспериментальной работы, так как учит собирать прибор для проведения органического синтеза и подробно описывает все тонкости эксперимента. Кислотно-основные свойства и качественные реакции органических соединений, позволяющие разобраться в основных классах органических веществ и идентифицировать их, описаны в третьем разделе.

Пособие предназначено для студентов среднего профессионального образования, изучающих органическую химию по специальности «Химические технологии».

УДК 547

ББК 24.2я723

Рецензенты:

В. А. КАМИНСКИЙ — доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Дальневосточного федерального университета;

Т. Н. МАКАРЬЕВА — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Тихоокеанского института биоорганической химии.

Обложка
Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2020

© Коллектив авторов, 2020

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2020

I. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Практическая органическая химия при надлежащей работе вполне безопасное занятие, но чтобы сделать ее таковой, необходимы внимание и осторожность. Многие из веществ, используемых в органической химии, являются в той или иной мере огнеопасными, взрывоопасными или токсичными. Опыт показывает, что большинство несчастных случаев в лаборатории является следствием небрежности и невнимательности работающих. Возможность несчастных случаев может быть исключена при выполнении всех мер предосторожности.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ

1. Во время работы в лаборатории соблюдайте чистоту, тишину и порядок. Беспорядочность, поспешность или неряшливость часто приводят к несчастным случаям. Поэтому посторонним людям запрещается посещать студентов, работающих в лаборатории, и отвлекать их.

2. Рабочее место следует содержать в чистоте и порядке, не загромождать его. Запрещается держать на лабораторных столах одежду и сумки.

3. Работать в лаборатории разрешается только в халате, в случае необходимости используйте перчатки, а для защиты глаз очки или маску.

4. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя. Категорически запрещается работать в лаборатории одному.

5. Приступайте к каждой работе только с разрешения руководителя и после полного уяснения всех ее операций.

6. Категорически запрещается проводить в лаборатории работы, не связанные с выполняемым заданием.

7. Перед проведением каждой операции тщательно осмотрите аппаратуру и посуду, убедитесь, что установка или прибор собраны правильно и что взятые вещества соответствуют указанным в работе. Не загромождайте рабочее место посудой, бумагой и реактивами.

8. Все работы с ядовитыми и сильно пахнущими веществами должны проводиться в вытяжном шкафу. Шторка секции шкафа, где ведется работа, должна быть поднята лишь на одну треть высоты. Шторки у неиспользуемых секций шкафа должны быть опущены. Запрещается просовывать голову внутрь вытяжного шкафа, в котором проводятся работы.

9. Категорически запрещается оставлять действующую установку без присмотра.

10. Нельзя нагревать сосуды или аппараты, если они герметично закрыты, кроме тех, которые специально для этого предназначены.

11. Во время нагревания жидкостей и твердых тел в пробирках (колбах) не направляйте отверстие сосуда на себя или соседей, не заглядывайте в пробирки сверху, так как в случае возможного выброса нагретого вещества может произойти несчастный случай.

12. Нельзя близко наклоняться к установке, в которой идет реакция или перемешивается какое-либо вещество.

13. Особое внимание уделяйте защите глаз! Помните, что для роговицы глаз особенно опасны щелочь и аммиак. Пользуйтесь защитными очками и масками!

14. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Определять запах соединений можно, осторожно направляя к себе его пары легким движением руки. Ни в коем случае нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

15. В лаборатории запрещается пить воду, принимать пищу и курить.

16. Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей, органических и сильно пахнущих жидкостей. Сливайте их в специальные склянки, находящиеся в вытяжных шкафах.

17. Не бросайте в раковины бумагу, кипелки и другие твердые вещества.

18. Химические реактивы и полученные при опытах вещества следует хранить в соответствующей посуде с этикетками или ясными надписями.

19. Экономьте электричество, реактивы, воду. По окончании работы немедленно закрывайте краны и выключайте электроприборы.

20. Следует бережно и аккуратно обращаться с посудой, приборами и предметами оборудования, а в случае затруднений обращаться за советом к лаборанту или преподавателю.

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

РАБОТА С ГОРЮЧИМИ ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИМИСЯ И ЛЕТУЧИМИ ЖИДКОСТЯМИ (ЛВЖ)

1. Нагревание горючих и легковоспламеняющихся жидкостей (таких как серный эфир, спирт, ацетон, петролейный эфир, бензол и др.) следует проводить в колбах, снабженных обратными холодильниками, на водяной или воздушной бане со скрытыми нагревательными элементами и вдали от открытого пламени.

2. Многие из органических растворителей при хранении образуют взрывоопасные перекиси, из наиболее часто встречающихся этим свойством обладают: диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, ацетон, ацетоуксусный эфир и др. Прежде чем перегонять такие растворители, надо сделать пробу на отсутствие перекисей.

3. Нельзя хранить легковоспламеняющиеся вещества в теплом месте, вблизи отопительной батареи, включенного термостата, бани и т. п.

4. Хранить летучие вещества следует только в толстостенных склянках и банках. Эфир (особенно абсолютный) необходимо хранить в темных склянках, закрытых корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

РАБОТА С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

1. Все операции с металлическим натрием и калием следует проводить в защитной маске или очках.

2. Хранить щелочные металлы следует под слоем керосина или масла в банке, закрытой корковой пробкой.

3. Нельзя брать металлический натрий или калий руками, а только пинцетом или щипцами.

4. Взвешивать щелочной металл следует в предварительно оттаиванном стаканчике с керосином или маслом.

5. Резать натрий следует на фильтровальной бумаге непосредственно перед работой, вдали от воды. Калий необходимо разрезать под слоем керосина.

6. Обрезки натрия и калия должны храниться под слоем керосина или масла в специально предназначенных для них склянках.

7. Остатки натрия или калия гасят высшими спиртами (бутиловым, амиловым), взаимодействие с которыми протекает менее активно, чем с этиловым спиртом.

8. Нельзя проводить реакции с металлическим натрием или калием на кипящей водяной бане. При перегонке эфира над металлическим натрием применяют теплую песочную, силиконовую или воздушную баню.

РАБОТА С БРОМОМ

1. Все работы с бромом следует проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции и в перчатках.

2. Кран капельной воронки для работы с бромом должен быть хорошо притерт. Шлиф крана следует смазать каплей концентрированной серной кислоты, убрав сначала вазелин или другую смазку.

3. При переливании брома следует использовать химическую воронку.

4. При ожогах кожи бромом необходимо смыть его струей воды, протереть кожу спиртом и смазать пораженное место мазью от ожогов.

5. В случае попадания паров брома в легкие следует длительно вдыхать пары этилового спирта, а затем выйти на свежий воздух.

РАБОТА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТЬЮ

1. Запрещается держать ртуть в открытых сосудах, выливать ртуть в канализацию. Хранить ее следует в специальных толстостенных банках, закрытых пробкой, под слоем воды.

2. Разлитую ртуть засасывают с помощью водоструйного насоса через капилляр, соединенный со склянкой, остатки собирают с помощью амальгамированной медной пластинки. Место, где была пролита ртуть, обрабатывают раствором хлорного железа или перманганата калия.

ТУШЕНИЕ МЕСТНОГО ПОЖАРА И ГОРЯЩЕЙ ОДЕЖДЫ

1. Если возник пожар, необходимо немедленно выключить электроэнергию, засыпать песком или накрыть асбестовым одеялом очаг пожара. Большое пламя тушат с помощью углекислотных огнетушителей.

2. О сильном пожаре следует сразу же сообщить дежурному пожарной охраны.

3. Если на ком-либо загорится одежда, пострадавшего следует облить водой или повалить на пол и накрыть асбестовым одеялом.

РАБОТА СО СТЕКЛОМ И ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДОЙ

1. При разламывании надрезанных стеклянных трубок их необходимо растягивать, а не сгибать, чтобы избежать пореза рук. Затем острый конец трубки нужно оплавить или отточить рапилом.

2. Стеклянную трубку, вставляемую в резиновую пробку, необходимо держать как можно ближе к вставляемому концу и не проталкивать ее, а ввинчивать, смочив водой или глицерином.

3. Тонкостенную химическую посуду нагревают не на открытом огне, а на асбестовой сетке.

4. Нельзя нагревать толстостенную и мерную посуду.

5. Большие химические стаканы с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая одной рукой дно.

6. Нельзя класть в сушильный шкаф грязную посуду. При сушке делительных воронок шлифованные пробки и краны должны быть извлечены. Смазка со шлифов должна быть убрана.

ПОМОЩЬ ПРИ ОЖОГАХ И ПОРЕЗАХ

1. При термических ожогах I или II степени необходимо сделать длительную примочку обожженного места 0,5%-ным раствором перманганата калия или этанолом, затем закрыть стерильной повязкой и обратиться к врачу.

2. При ожогах кожи кислотой необходимо обмыть пораженное место большим количеством воды из крана, а затем 3%-ным раствором бикарбоната натрия.

3. При ожогах кожи щелочами необходимо промыть пораженное место большим количеством воды, а затем 1%-ным раствором уксусной кислоты.

4. При попадании щелочи на роговицу глаз необходимо немедленно промыть глаза большим количеством воды, затем раствором борной кислоты, после чего впустить в глаз каплю касторового масла. Далее необходимо **обязательно** обратиться к врачу.

5. При порезах стеклом необходимо удалить осколки стекла из раны, смазать пораненное место 3%-ным спиртовым раствором йода и перевязать.

6. При попадании на кожу разъедающего органического вещества необходимо промыть кожу подходящим растворителем (спиртом). Промывать нужно быстро и, по возможности, большим количеством растворителя, так как органические растворители облегчают проникновение вредных веществ через кожу, и поэтому надо избегать образования на коже концентрированных растворов вещества.

7. При сильных ранениях и ожогах после оказания первой помощи пострадавшего следует немедленно направить к врачу.

II. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Все работы, выполняемые в практикуме, описываются в специальной тетради, которая называется рабочим (лабораторным) журналом или дневником. Для него лучше использовать общую тетрадь в 48 (96) листов или тетрадь, имеющую размер листа А4. Приводим общепринятую схему оформления отчета в рабочем журнале.

ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Титульный лист

Вверху	Название учебного заведения
Занимает середину листа	ЖУРНАЛ лабораторных работ по органической химии студента группы № Петрова И. И.
Внизу	2018/2019 учебный год

Все листы в рабочем журнале должны быть пронумерованы с одной (лицевой) стороны. На последней странице приводится следующая запись: дневник имеет 48 (96) листов, все листы пронумерованы. После этого журнал дается на подпись руководителю практикума.

Записи в журнале делают только на правой без полей странице через линию (если тетрадь в клетку), оставляя левую для вспомогательных вычислений, замечаний преподавателя, черновых записей. **Ведение черновиков не допускается.**

На первой странице можно поместить перечень работ, которые выполняет студент, с указанием страниц.

Отчет о работе составляется студентом **во время ее выполнения**. Никогда не следует полагаться на свою память.

В отчете должны быть представлены подробное описание работы и **живые наблюдения экспериментатора**. Описание хода прово-

димого процесса должно быть не пересказом методики из руководства, а хорошо продуманным и подробно изложенным описанием опыта. Записываются все без исключения последовательные операции, отмечаются все происходящие изменения (цвета, температуры, консистенции реакционной смеси). Если были допущены отступления от используемой методики, то обязательно указывают на последствия этих отступлений. Отмечают продолжительность отдельных операций и стадию, на которой работа была прервана до следующего дня (занятия). В отчет включаются и описания неудач с указанием причин. Отчет должен быть написан так, чтобы его можно было использовать для воспроизведения работы.

Порядок записи экспериментальной работы следующий.

1. Записать дату, порядковый номер работы и название синтеза.
2. Написать уравнение основной реакции (по которой производится расчет), а также уравнения промежуточных и побочных реакций, если они есть.
3. Произвести перерасчет количеств исходных веществ для синтеза (если нужно исходить из иных количеств, чем указано в руководстве) и заполнить раздел «Реактивы», указав количество исходных веществ в граммах и молях.
4. Выписать в таблицу из справочника физические свойства (температуры кипения и плавления, плотность, показатель преломления, растворимость), а также молекулярные массы тех веществ, которые принимают участие в реакции (исходных и конечных).
5. Зарисовать схему прибора, установки.
6. Дать подробное описание проделанной работы, как указано выше.
7. Сделать расчет теоретического и практического (в процентах) выхода целевого продукта.
8. Завершить отчет главой «Идентификация», где описать внешний вид полученного вещества, привести его экспериментальные и литературные (из справочника) константы. Например: полученный продукт — бесцветная подвижная прозрачная жидкость с эфирным запахом, точка кипения $37\text{--}38^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1,4235. Литературные данные для бромэтана: точка кипения $38,4^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1,4239, d_4^{20} 1,4555.
9. По окончании экспериментальной работы полученный продукт сливается в чистую сухую тару (например, пенициллинку), на которую наклеивается этикетка с указанием названия вещества, его массы, экспериментальных констант и фамилии студента. Рядом указываются справочные данные для вещества. В случае твердого веще-

ства продукт упаковывается в бумажный пакетик с такой же подписью. Это позволяет оценить степень чистоты полученного продукта и качество выполненной работы. После обсуждения результатов работы и в случае признания их удовлетворительными работа принимается преподавателем.

III. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Одной из важнейших задач лабораторного и промышленного органического синтеза является получение конечного продукта в чистом виде. Часто выделение и очистка целевого продукта является более сложной и трудоемкой операцией, чем проведение синтеза, и требует умелого квалифицированного подхода.

Методы выделения и очистки веществ весьма разнообразны и выбираются в каждом конкретном случае в зависимости от агрегатного состояния получаемого вещества, его физических и химических свойств. Наиболее распространенными методами являются перекристаллизация, перегонка, хроматография, экстракция, возгонка.

Каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими константами для определенных условий (температура, давление). Из этих физических констант легче всего определяются и, как правило, приводятся в химической литературе при описании отдельных соединений следующие: температура плавления, температура кипения, показатель преломления, плотность, УФ-, ИК- и ЯМР-спектры.

Чтобы установить **тождество** неизвестного соединения с известным (**идентифицировать**) и доказать его чистоту, следует определить его физические константы и сравнить их с имеющимися литературными данными. Абсолютно чистое вещество можно представить себе только теоретически.

В практике чистым называют вещество, содержащее примеси ниже определенного предела. Этот предел, как правило, составляет доли процента и менее.

III.1. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Перекристаллизация (кристаллизация) — наиболее распространенный и общепринятый способ очистки и разделения твердых орга-

нических веществ. Перекристаллизация как метод очистки и разделения твердых веществ основана на различной растворимости веществ в одном и том же растворителе.

В общем виде перекристаллизация представляет собой процесс, при котором твердое вещество переводится в насыщенный раствор путем нагревания в подходящем растворителе, а при последующем охлаждении раствора вновь выделяется в твердом состоянии:

твердое \longrightarrow насыщенный раствор \longrightarrow твердое

В том случае, когда примеси более растворимы в данном растворителе, чем очищаемое вещество, они остаются в значительном количестве даже в холодном маточном растворе. Если примеси не растворимы в растворителе, то их отделяют вместе с другими механическими примесями при фильтровании горячего раствора вещества. Таким образом, в процессе перекристаллизации вещество очищается от **химических** примесей (остаются в растворе) и от **механических** примесей (отделяются при фильтровании). При малой, но заметной растворимости примесей они будут выпадать при охлаждении насыщенного раствора вместе с очищаемым веществом, и тогда необходимы повторные перекристаллизации.

Преимуществом перекристаллизации по сравнению с другими способами очистки является то, что она приводит к получению наиболее чистого продукта. В то же время ее **недостаток** — неминуемые, относительно большие потери вещества, остающегося в маточном растворе. Удовлетворительной можно считать перекристаллизацию при 60%-ном выходе очищенного вещества. При неудачно проведенной перекристаллизации (низкий выход продукта, плохо очищенное вещество) **нужно помнить, что оставшееся в маточном растворе вещество можно вернуть, отогнав растворитель, и повторить процесс перекристаллизации из другого растворителя.** Поэтому сохраняйте маточные растворы до конца процесса очистки.

Процесс перекристаллизации складывается из следующих операций:

- 1) выбор растворителя;
- 2) приготовление насыщенного раствора в подобранном растворителе;
- 3) фильтрование горячего раствора от механических примесей;
- 4) кристаллизация вещества при охлаждении раствора;
- 5) отделение кристаллов от маточного раствора фильтрованием;
- 6) промывание кристаллов чистым растворителем;
- 7) сушка кристаллов.

1. ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ

Правильный выбор растворителя имеет решающее значение для успешной перекристаллизации, поэтому этой стадии следует уделить особое внимание. Чаще всего в качестве растворителей используют воду, этанол, ацетон, диоксан, этилацетат, хлороформ, дихлорэтан, бензол, толуол, петролейный эфир, диметилформамид, уксусную кислоту и др.

Подбор растворителя производится опытным путем с учетом известного правила: **«подобное растворяется в подобном»**. Растворимость твердого вещества наиболее велика в растворителях, близких к нему по химической природе. Поэтому для перекристаллизации углеводов более подходящими растворителями оказываются петролейный эфир, бензол, бензин; гидроксисоединений — вода или спирт; кислот — ледяная уксусная кислота; аминсоединений — вода или спирт.

Растворитель должен удовлетворять следующим требованиям:

а) растворитель должен давать с данным веществом крутую кривую растворимости, т. е. растворимость очищаемого вещества в подобранном растворителе при комнатной температуре или при 0°C должна быть минимальной, а при нагревании или кипении растворителя, напротив, очень хорошей;

б) растворитель должен быть химически индифферентным к веществу, т. е. не вступать с ним в химическое взаимодействие. Например, перекристаллизация из спирта кислот может сопровождаться реакцией этерификации, а сложных эфиров — переэтерификацией; перекристаллизация ангидридов кислот из воды может сопровождаться гидролизом с выпадением в осадок при охлаждении соответствующей кислоты;

в) растворитель должен либо плохо растворять примеси (тогда их вместе с другими механическими примесями можно отделить фильтрованием), либо растворять их очень хорошо (тогда они остаются в растворе);

г) из растворителя должны выделяться хорошо образованные кристаллы, а сам растворитель должен легко удаляться с их поверхности при промывании и высушивании.

Если этим требованиям удовлетворяют несколько растворителей, то отдают предпочтение менее токсичному и огнеопасному, в особенности следует избегать применения сероуглерода (точка кипения 46°C) и диэтилового эфира (точка кипения 35°C). Чаще всего ис-

пользуют растворители, температура кипения которых лежит в интервале температур 50–100°C.

Иногда не удается подобрать индивидуальный растворитель, так как очищаемое вещество в одних растворителях растворяется хорошо уже при комнатной температуре, а в других практически нерастворимо даже при нагревании. Тогда прибегают к перекристаллизации из смеси растворителей (см. ниже).

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА

I. Из одного растворителя. Приготовление насыщенного раствора лучше вести в круглодонной колбе, так как в ней и вещество и растворитель сосредотачиваются в одном месте — в углублении, не размазываясь по всей поверхности. Предназначенное для очистки взвешенное вещество помещают в колбу, снабженную обратным холодильником (рис. 1), и вносят кипяильники. В мерный цилиндр наливают 10 мл подобранного растворителя и начинают небольшими порциями добавлять к веществу. Первая порция растворителя, недостаточная для полного растворения вещества, равна приблизительно полторакратному количеству относительно массы вещества. Полученную суспензию нагревают до кипения. Далее через обратный холодильник добавляют следующие небольшие порции растворителя, поддерживая кипение смеси. Добавление ведут до тех пор, пока вещество полностью растворится. Если при добавлении растворителя остается не уменьшающийся осадок (нерастворимые примеси), то не следует добавлять новых порций растворителя.

При растворении **низкоплавких веществ** температура нагревания смеси поддерживается с помощью водяной бани **на 5–10°C ниже точки плавления вещества**: это позволяет избежать выделения вещества в виде масла при охлаждении насыщенного раствора.

Необходимо избегать длительного кипячения, так как некоторые органические вещества при нагревании разлагаются, о чем можно судить по потемнению раствора.

После окончания добавления по мерному цилиндру отмечают объем растворителя, пошедшего на приготовление насыщенного раствора.

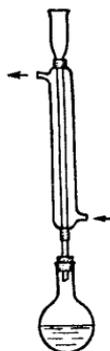


Рис. 1
Прибор для приготовления насыщенного раствора

При правильно подобранном растворителе его количество, приходящееся на 1 г вещества, не должно превышать 15 мл. Если явного растворения вещества не наблюдается даже при добавлении пятнадцатикратного количества растворителя, то дальнейшее добавление его нецелесообразно и можно считать, что в данном растворителе вещество не растворимо, т. е. растворитель для перекристаллизации подобран неправильно. С такой ошибкой часто встречается начинающий экспериментатор. В подобных случаях, если не происходит заметного растворения вещества при добавлении 10–15-кратного количества растворителя, к полученной суспензии нужно по каплям до полного растворения добавить другой растворитель, в котором вещество хорошо растворимо уже при комнатной температуре («хороший» растворитель), т. е. провести приготовление насыщенного раствора из смеси растворителей.

II. Из смеси растворителей. К перекристаллизации из смеси растворителей прибегают в тех случаях, когда вещество растворяется слишком легко в одних растворителях («хороший» растворитель) и практически нерастворимо в других («плохой» растворитель). Необходимое условие — **растворители, применяемые совместно, должны обязательно смешиваться друг с другом во всех отношениях.** Наиболее употребительны следующие смеси: этанол — вода, ацетон — вода, петролейный эфир — бензол, петролейный эфир — ацетон, этанол — бензол, этанол — хлороформ и др.

Перекристаллизация из смеси растворителей отличается от перекристаллизации из одного растворителя только стадией приготовления насыщенного раствора, все остальные операции остаются теми же.

Для приготовления насыщенного раствора из смеси растворителей пользуются одним из следующих приемов.

1. Вещество растворяют в минимальном количестве **«хорошего» растворителя при комнатной температуре**, затем раствор нагревают и по каплям или небольшими порциями начинают добавлять через обратный холодильник «плохой» растворитель, поддерживая кипение смеси. При появлении исчезающей мути (выделение вещества из раствора) к смеси добавляют несколько капель «хорошего» растворителя до образования вновь прозрачного раствора.

2. К кипящей суспензии вещества в **«плохом» растворителе**, взятом в количестве приблизительно 4–5 мл на 1 г вещества, понемногу прибавляют «хороший» растворитель до тех пор, пока вещество полностью не перейдет в раствор.

3. Заранее готовят смесь растворителей в известном соотношении и порциями добавляют ее к веществу при нагревании так, как описано это для индивидуального растворителя.

Необходимо выработать привычку взвешивать кристаллизуемое вещество и отмеривать количества растворителя и не удивляться существенным различиям в объемах растворителя, пошедшего на растворение неочищенного и чистого вещества: **загрязненное вещество обычно имеет большую растворимость, чем чистое.**

Иногда, вследствие растворения окрашенных примесей (смолообразных веществ), получается окрашенный раствор. В таких случаях для обесцвечивания раствора добавляют активированный уголь в количестве 1–2% от массы вещества. Перед внесением угля прибор следует несколько охладить (чтобы не произошло вскипания и выброса раствора).

3. ФИЛЬТРОВАНИЕ

Горячий насыщенный раствор необходимо возможно быстрее профильтровать для удаления механических примесей. Фильтрация значительно ускоряется при использовании складчатого фильтра, так как у него по сравнению с простым фильтром в процессе отделения примесей задействована вся фильтрующая поверхность.

Складчатые фильтры готовят из фильтровальной бумаги следующим образом: круглый фильтр складывают вдвое, затем вчетверо. Дальнейшее сгибание в «гармошку» производят с фильтром, сложенным еще раз вдвое (рис. 2а).

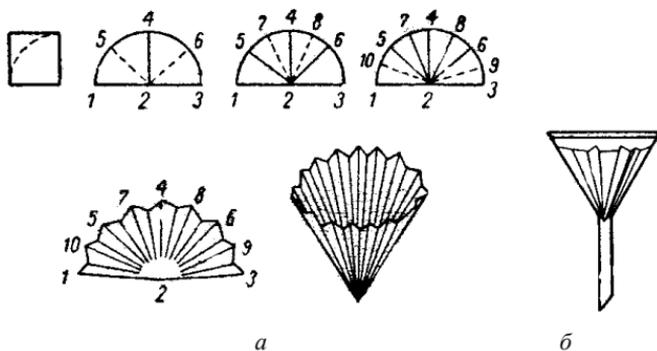


Рис. 2

Последовательные действия при изготовлении складчатого фильтра

Фильтр следует подбирать таким образом, чтобы его размер соответствовал количеству раствора. Складчатый фильтр помещают в стеклянную воронку так, чтобы **край его не выступал из воронки** (рис. 2б).

Для предотвращения преждевременной кристаллизации во время фильтрования стеклянную воронку предварительно нагревают в сушильном шкафу. Этой же цели служат специальные воронки для горячего фильтрования с паровым, водяным или электрическим обогревом (рис. 3).

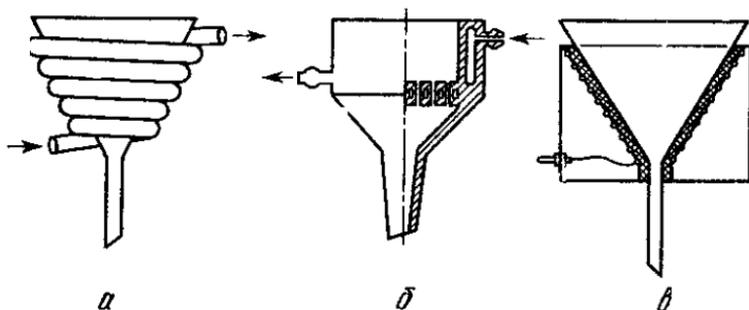


Рис. 3

Воронки для горячего фильтрования с паровым обогревом (а), с обогревом горячей водой (б) и с электрическим обогревом (в)

Фильтрование следует вести по возможности быстро, предварительно смочив фильтр растворителем. Уровень фильтруемой жидкости при этом должен быть ниже края бумаги. Если, несмотря на все принятые меры, на фильтре происходит кристаллизация вещества, то не следует пытаться извлечь осадок с фильтра и пересыпать его снова в колбу: вы только растеряете вещество. В таких случаях кристаллы вместе с фильтром аккуратно возвращают в колбу, где готовили насыщенный раствор, вновь растворяют, как описано выше, добавляя новые порции растворителя, и фильтруют через новый складчатый фильтр. Потери вещества при этом будут минимальны.

Фильтрат собирают в стакан или коническую колбу (колба Эрленмейера) соответствующих размеров. Колба более удобна при работе с летучим растворителем или в том случае, когда фильтрат на длительное время для формирования осадка оставляют в холодильнике; зато из стакана легче извлекать осадок.

4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Сосуд с горячим фильтратом неплотно закрывают, чтобы предотвратить попадание пыли, и оставляют остывать. На чистоту продукта влияет величина кристаллов. При быстром охлаждении фильтрата ледяной водой и перемешивании его образуются относительно мелкие однородные по форме и сравнительно чистые кристаллы. Следует, однако, иметь в виду, что слишком мелкие кристаллы обладают большой удельной поверхностью и способны адсорбировать примеси из раствора.

Для образования крупных, хорошо оформленных кристаллов фильтрат охлаждают медленно: оставляют в покое в водяной бане с горячей, медленно охлаждающейся водой. Однако такие кристаллы часто содержат включения маточного раствора и потому являются менее чистыми, чем мелкие кристаллы. Оптимальным, по-видимому, является вариант, когда фильтрат медленно охлаждают до комнатной температуры, а затем помещают в баню с ледяной водой.

Иногда кристаллизация наступает очень медленно (пересыщенный раствор или смолообразные примеси). Ускорить процесс можно потиранием о стенки стакана стеклянной палочкой или внесением «затравки» — нескольких кристаллов того же вещества. Таким образом в жидкости искусственно создаются центры кристаллизации. Скорость кристаллизации органических веществ колеблется в очень широких пределах (от нескольких минут до нескольких суток), поэтому никогда не надо преждевременно выбрасывать маточный раствор. Чаще всего выделение кристаллов заканчивается через 30–40 мин после охлаждения фильтрата холодной водой. В практикуме это время обычно уменьшают до 20 мин.

При кристаллизации низкоплавких веществ возможно выделение масла. В таких случаях полезно несколько разбавить фильтрат растворителем, довести до однородности при слабом подогревании и вновь очень медленно охладить, либо, как описано выше, создать центры кристаллизации. Часто требуется много терпения и упорства, чтобы получить кристаллы при перекристаллизации низкоплавкого вещества.

5. ОТДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ОТ МАТОЧНОГО РАСТВОРА

После окончания кристаллизации осадок отфильтровывают от маточного раствора обычно под вакуумом (водоструйный насос). При работе с небольшими количествами вещества (1–5 г) пользуются

стеклянными фильтрами Шотта (с впаянной пластинкой из спрессованного мелкоиздробленного стекла) (рис. 4а), которые в зависимости от объема маточного раствора на пробке вставляют либо в колбу Бунзена, либо в пробирку с отводом, либо в круглодонную колбу, снабженную насадкой для фильтрования. Фильтры Шотта различаются размерами пор. Для крупнокристаллических осадков используют крупнопористые фильтры под № 1, для осадков со средними размерами кристаллов — фильтры № 2 и 3, для мелкокристаллических — фильтры № 4. Чтобы убедиться, что поры не забиты и свободно пропускают растворитель, на фильтр Шотта перед использованием помещают небольшое количество растворителя. Между насосом и прибором для фильтрования помещается чаще всего склянка Вульфа, предохраняющая прибор от попадания в него воды из насоса (рис. 5).

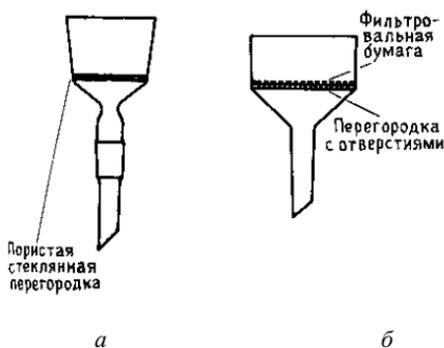


Рис. 4

Фильтр Шотта (а), воронка Бюхнера (б)

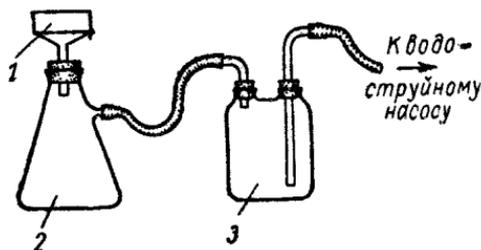


Рис. 5

Прибор для фильтрования осадка:

- 1 — воронка Бюхнера; 2 — колба Бунзена;
3 — предохранительная склянка Вульфа.

При работе с большими количествами вещества используют воронку Бюхнера (рис. 4б), с колбой Бунзена (рис. 5). Предварительно в воронку помещают бумажный фильтр, диаметр которого меньше диаметра воронки — фильтр должен закрывать все отверстия дна воронки, но **не должен достигать стенок и тем более загибаться вдоль стенок**, иначе при фильтровании вещество будет проходить под фильтр. Слегка смочив фильтр растворителем, включают насос, чтобы он «присосался» ко дну воронки, и отфильтровывают осадок. Для полного удаления маточного раствора рекомендуется отжать кристаллы на фильтре пестиком или плоской стороной стеклянной пробки.

6. ПРОМЫВАНИЕ ОСАДКА

На поверхности отфильтрованных кристаллов остается небольшое количество маточного раствора, загрязненного примесями. Поэтому осадок на фильтре промывают чистым **предварительно** охлажденным растворителем, тем, из которого вели перекристаллизацию. Для этого отсасывание временно прекращают (**отсоединяют водоструйный насос**), добавляют охлажденного растворителя столько, чтобы он тонким слоем (0,2–0,5 см) покрыл кристаллы, и, когда основная часть его пройдет через их слой, вновь подсоединяют насос и окончательно отделяют остатки растворителя. **При промывании следует соблюдать осторожность, чтобы избежать больших потерь за счет растворения кристаллов (если будет взят больший объем растворителя или если он не будет охлажден).**

Из маточных растворов и промывных жидкостей удается извлечь добавочные количества вещества, если отогнать из них часть растворителя, охладить раствор и произвести кристаллизацию. При неудачно проведенной перекристаллизации вещество можно вернуть из фильтратов, испарив растворитель досуха, и вновь перекристаллизовать его из другого растворителя.

7. СУШКА КРИСТАЛЛОВ

Высушивание вещества производят в подходящих для него условиях. После отсасывания маточного раствора и промывания порцией свежего растворителя вещество подсушивают на стеклянном фильтре с просасыванием воздуха.

Далее в большинстве случаев высушивание ведут на воздухе (под тягой) при комнатной температуре в течение нескольких часов. Для этого вещество раскладывают тонким слоем на фильтровальной бумаге и накрывают другим листом фильтровальной бумаги для защиты от пыли. Вещества, устойчивые к действию воздуха и нагреванию, можно сушить в сушильном шкафу, температура которого должна быть на 20–50°C ниже температуры плавления вещества (при таком методе сушки велика опасность перегрева, плавления или обугливания вещества). Гигроскопические вещества сушат в эксикаторах (рис. 6а), представляющих собой толстостенные сосуды с прилифованными крышками.

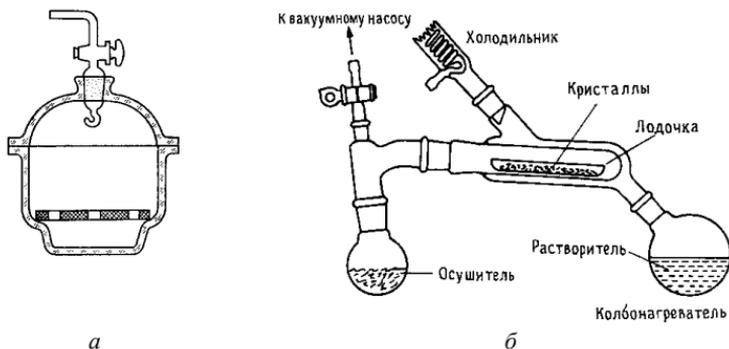


Рис. 6

Приборы для сушки веществ: эксикатор (а), пистолет Фишера (б)

Высушивание в эксикаторах можно проводить как при атмосферном давлении, так и в вакууме. В качестве осушителей, помещаемых на дно эксикатора, применяют хлорид кальция, фосфорный ангидрид, концентрированную серную кислоту, оксид кальция.

Наиболее интенсивного высушивания достигают при сушке в сушильном пистолете Фишера (рис. 6б), работающем при обогреве парами кипящего растворителя, омывающими пробирку с веществом, помещенным в лодочку. Пробирка связана с колбой, наполненной осушителем, и через кран с вакуумным насосом, создающим разрежение в пробирке. Температуру обогрева можно регулировать, используя растворители разной температуры кипения. Вещество считают сухим, если кристаллы легко отстают от шпателя.

Критерий чистоты вещества: вещество считается чистым, если после двух последовательных перекристаллизаций его температура плавления остается постоянной.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ (Т. ПЛ.)

Паспортными данными кристаллического вещества является его температура плавления. Незначительное загрязнение вещества обычно сильно понижает температуру плавления. Чистое вещество плавится в узком интервале температур (1–2°C), а интервал плавления загрязненного вещества значительно больше. Это явление используют, устанавливая идентичность двух веществ с одинаковыми т. пл. (метод смешанной пробы). В связи с этим практическая ценность определения т. пл. вещества состоит не только в получении физической константы, характеризующей вещество, но и в том, что с его помощью можно судить:

а) о чистоте вещества по узкому интервалу плавления;

б) о его идентичности с одним из известных веществ с той же т. пл.

А. Определение температуры плавления в капилляре

Температура плавления вещества — температура, при которой твердое и расплавленное вещество находятся в равновесии друг с другом. Можно дать иное определение температуре плавления — температура, при которой давление пара над твердым веществом равно давлению пара над жидкостью.

Определение т. пл. состоит в постепенном нагревании около 1 мг вещества в капилляре, помещенном вместе с термометром в нагревательную баню, до полного расплавления пробы. Т. пл. обычно определяют в капилляре длиной 40–50 мм и диаметром 1 мм. Капилляры вытягивают из тщательно вымытой и высушенной тонкостенной стеклянной трубки. При запаивании капилляра не следует вносить в пламя открытый конец капиллярной нити. Ее переплавляют острым пламенем на некотором расстоянии от конца, иначе пары воды и копоть, находящиеся в пламени, могут попасть внутрь капилляра и потом, смешавшись с веществом, понизить его т. пл. Лучше всего вытягивать капилляры двойной длины, запаивать их с обоих концов и хранить в таком виде. Перед употреблением капилляр разрезают посередине на две части.

Исследуемое вещество тщательно растирают на часовом стекле. Открытый конец капилляра погружают в кучку порошка, при этом небольшое количество вещества попадает внутрь капилляра. Далее бросают капилляр запаянным концом вниз в стеклянную трубку длиной 50–80 см, поставленную вертикально на лабораторный стол. По-

вторая этот прием несколько раз, получают плотный слой вещества на дне капилляра высотой 2–2,5 мм. Капилляр прикрепляют к термометру колечком из резиновой трубки так, чтобы **столбик вещества находился на уровне середины ртутного шарика**.

Определение т. пл. проводится в приборе, изображенном на рисунке 7. Он состоит из круглодонной колбы 1, заполненной обогревающей жидкостью 2.

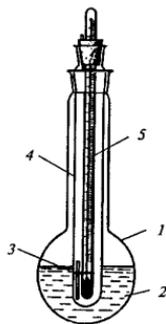


Рис. 7

Прибор для определения температуры плавления с помощью обогревающей жидкости

В качестве такой жидкости используют прозрачное парафиновое масло (температура разложения 220°C), концентрированную серную кислоту (до 230°C), смесь 70 ч. концентрированной серной и 30 ч. сульфата калия (до 350°C), силиконовое масло. К пришлифованному горлу колбы присоединяется специальная пробирка 4, снабженная каучуковой пробкой с закрепленным в ней термометром 5. Обычно на шлифованных частях пробирки и самой колбы имеются отверстия, которые при сборке прибора следует совместить для того, чтобы внутренняя часть его сообщалась с атмосферой.

Используются также усовершенствованные **приборы для определения т. пл. (рис. 8), в которых подобная пробирка с термометром обогревается электроспиралью**. Основной частью такого прибора является нагреватель 12, состоящий из двух стеклянных сосудов 12 и 21, вставленных один в другой.

На внутренний сосуд навита константановая спираль. В нагреватель установлен термометр 17, к которому крепятся капилляры 10. Для определения температуры плавления исследуемый образец вещества в капилляре прикрепляют к термометру так, чтобы **середина ртутного резервуара находилась на уровне метки, нанесенной на наружной поверхности нагревателя**. После этого термометр помещают в нагреватель. По номограмме определяют ток, соответствующий необходимой скорости нагрева с помощью пульта управления 2, на котором установлены амперметр 4 и регулятор тока 5. Сам процесс плавления вещества в капиллярах можно наблюдать с помощью оптического устройства 19 с увеличительной линзой и осветителями с рефлекторами 20 и 20а, а показания термометра — с помощью дополнительной лупы.

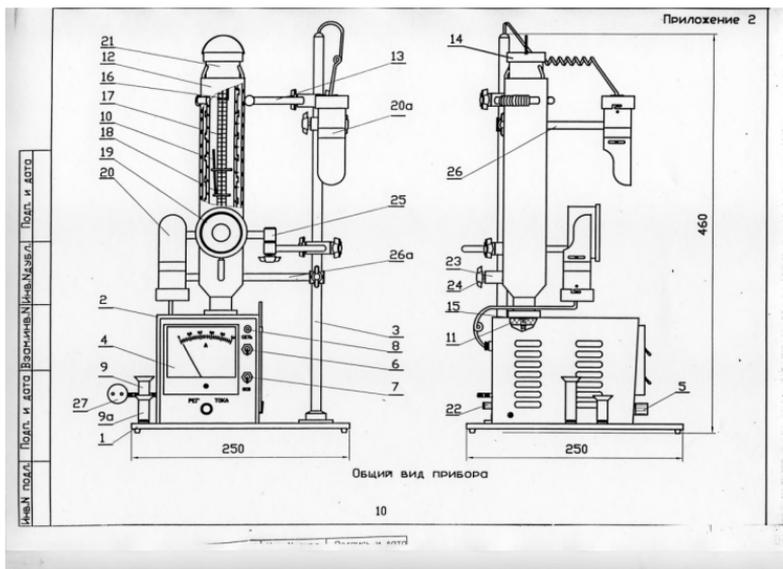


Рис. 8

Прибор для определения температуры плавления с электрообогревом

Перед введением прибора в эксплуатацию необходимо проверить его работу с помощью проведения пробного плавления двух-трех эталонных веществ с заведомо известной температурой плавления.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ИЗВЕСТНОГО И НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА

Если т. пл. вещества **известна** и определение проводится с целью установления степени чистоты вещества, то прибор нагревают быстро (скорость нагревания около 6°C в минуту) до температуры, которая на $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$ ниже предполагаемой т. пл. вещества. Затем нагрев регулируют так, чтобы столбик ртути поднимался со скоростью не более $1\text{--}2^{\circ}\text{C}$ в минуту. Вещество в капилляре менее теплопроводно, чем ртуть, вследствие чего термометр нагревается быстрее, чем капилляр, а потому показания термометра оказываются выше реальной т. пл. вещества. **В связи с этим процесс плавления должен быть медленным, а капилляр тонким.**

Если т. пл. вещества **неизвестна**, рекомендуется первоначально определить **приблизительный** интервал плавления. Для этого капилляр с веществом помещают в прибор при комнатной температуре и нагревают с высокой скоростью (4–6°C в мин), отмечая температурный **интервал** плавления. Затем прибор охлаждают на 15–20°C ниже этого интервала, помещают новый капилляр с веществом и определяют **точную** т. пл., как описано выше (скорость нагрева 1–2°C в мин).

При плавлении следует зафиксировать **три стадии** изменения вещества:

- 1) первые признаки изменения вещества: сжигание, размягчение, смокание;
- 2) мениск (образование смеси твердой и жидкой фаз);
- 3) полный расплав.

Практически чистое вещество плавится в интервале 1–2°C. **За т. пл. берется интервал от мениска до расплава.** Например, если первые изменения с веществом наблюдаются при 87°C, мениск — при 89°C, а полный расплав — при 91°C, то т. пл. соответствует интервалу 89–91°C.

Некоторые вещества при плавлении разлагаются, о чем судят по углублению окраски, выделению газов. В таких случаях наиболее точные результаты могут быть получены при максимальном сокращении времени между началом нагревания вещества и его плавлением; процесс ведут в запаянном с двух концов капилляре.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОД МИКРОСКОПОМ ПО МЕТОДУ КОФЛЕРА

Наблюдение плавления под микроскопом (рис. 9) имеет определенные преимущества по сравнению с визуальным определением т. пл. в капилляре. Для определения температуры плавления требуется всего несколько кристалликов вещества, которые помещают между двумя предметными стеклами и укладывают на предметный столик с электрообогревом. Скорость обогрева регулируют с помощью реостата, который устанавливают так, чтобы вблизи т. пл. она возрастала на 1–2°C в минуту. В поле зрения микроскопа одновременно видны кристаллы вещества и шкала термометра. Точка, в которой кристаллическое вещество из твердого состояния полностью переходит в жидкое, считается концом его плавления. Определение проводят бы-

стро и с большой точностью. Особенно эффективен этот метод (вследствие быстрого нагревания) для веществ, плавящихся с разложением.

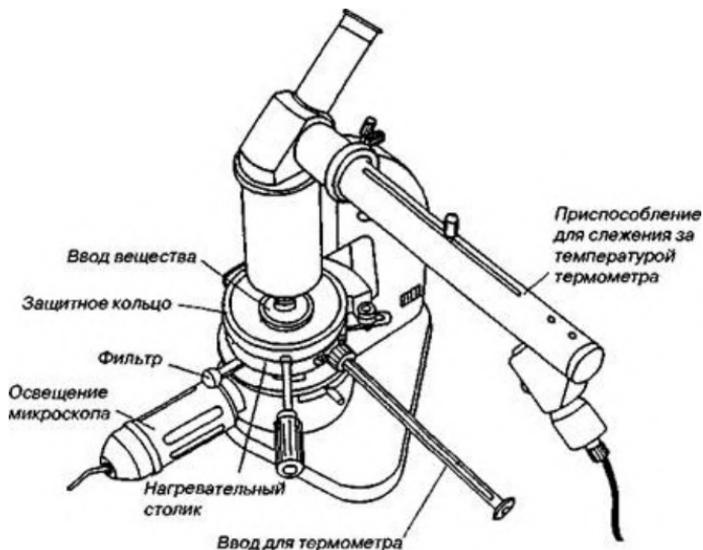


Рис. 9

Прибор для определения температуры плавления под микроскопом по методу Кофлера

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ СМЕШАННОЙ ПРОБЫ

Идентификация вещества — установление тождества неизвестного вещества с известным соединением.

Как упомянуто выше, т. пл. загрязненного вещества всегда ниже т. пл. чистого вещества, так как любые примеси, аналогично растворенным веществам в растворе, понижают т. пл. (замерзания). Это правило лежит в основе идентификации вещества методом смешанной пробы. Совпадение температур плавления неизвестных веществ не может считаться достаточным доказательством их идентичности. Многие вещества различной природы имеют одинаковые или близкие (разница в пределах ошибки определения 2–5°C) температуры плавления (табл. 3). Смесь таких веществ (смешанная проба) при плавлении в капилляре плавится ниже, чем индивидуальные соединения, из

которых составлена смесь. Такое понижение т. пл. называется **депрессией температуры плавления**. Если проба смешения плавится при такой же температуре, что и каждое вещество в отдельности, то идентичность веществ считается доказанной. Если проба смешения обнаруживает депрессию т. пл., то исследуемое вещество и заведомо известное — не идентичны. Обычно депрессия достигает 10–30°C, но нередко составляет всего несколько градусов. Этим методом студент идентифицирует очищенное вещество в работе «Перекристаллизация» (см. ниже).

Лабораторная работа № 1 ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Цель работы:

- 1) подобрать подходящие растворители или смесь растворителей для перекристаллизации двух загрязненных веществ;
- 2) перекристаллизовать 0,5–1 г одного из этих веществ.

Студент получает от преподавателя два неизвестных вещества, из числа указанных в таблице 3. Сначала веществам дается визуальная характеристика: цвет, степень загрязненности, указывается состояние вещества — аморфное или кристаллическое. Затем приступают к подбору подходящего растворителя или смеси растворителей для перекристаллизации. Для этой цели используют около десяти растворителей различной полярности: петролейный эфир или гексан, CCl_4 , бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, ацетон, этилацетат, этанол, уксусная кислота, вода.

Подбор растворителя проводят следующим образом: вносят в пробирку 10–15 мг вещества (относительно такого количества вещества, взятого без взвешивания, существует термин — «на кончике шпателя») и прибавляют по каплям небольшое количество растворителя так, чтобы вещество было только слегка покрыто жидкостью, затем осторожно встряхивают пробирку. Если вещество при этом полностью растворяется, то такой растворитель не подходит для перекристаллизации. Если заметного растворения не наблюдается, то содержимое пробирки нагревают до кипения. К не полностью растворившемуся веществу по каплям добавляют растворитель, поддерживая слабое кипение смеси. Как только вещество полностью растворится, пробирку охлаждают в бане с ледяной водой и потиранием острым концом стеклянной палочки о стенки пробирки вызывают кристаллизацию.

Если вещество не кристаллизуется при охлаждении, то наиболее частой причиной этого (кроме химического взаимодействия с растворителем) является разбавленность раствора. Поэтому надо все время следить за тем, чтобы полученный раствор вещества в растворителе был **насыщенным**. Только тогда можно рассчитывать на успешную кристаллизацию вещества.

Результаты, полученные при подборе растворителя, сводят в таблицу 1. По данным таблицы делают вывод о том, какие растворители являются наиболее подходящими для перекристаллизации веществ № 1 и 2.

Таблица 1

Выбор растворителя

Растворители	Растворимость			
	вещество № 1		вещество № 2	
	при 20°C	при нагревании	при 20°C	при нагревании
1. Вода	–	+ (крист.)	–	–
2. Этанол	+		–	+ (крист.)

Обозначения: – вещество не растворяется; + (крист.) — вещество растворяется и кристаллизуется при охлаждении.

Далее для перекристаллизации по указанию преподавателя берут 0,5–1 г одного из тех двух веществ, для которых подобран растворитель или смесь растворителей, и готовят насыщенный раствор, как описано на с. 15–18.

После приготовления насыщенного раствора все последующие стадии (фильтрование, кристаллизация и т. д.) проводят так, как описано на с. 18–23.

После сушки вещество взвешивают, рассчитывают практический выход и в следующей лабораторной работе № 2 его идентифицируют методом смешанной пробы.

Лабораторная работа № 2 ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ СМЕШАННОЙ ПРОБЫ

Цель работы:

- 1) определить сначала приблизительную, а затем точную т. пл. очищенного перекристаллизацией неизвестного вещества;
- 2) идентифицировать очищенное вещество с одним из веществ, указанных в таблице 3, методом смешанной пробы.

Полученное после перекристаллизации и высушивания до постоянной массы вещество взвешивают и указывают процентный выход. Так как вещество неизвестное, для него устанавливают сначала **приблизительный** интервал плавления, а потом и **точную** температуру плавления, как указано на с. 23–27.

После этого необходимо идентифицировать вещество с одним из **близких по т. пл.** веществ, указанных в таблице 3. Для этого студент сообщает преподавателю о двух предполагаемых им веществах из таблицы, получает их и приступает к идентификации.

Смешанная проба двух веществ готовится тщательным смешиванием на часовом стекле равных количеств известного вещества (полученного от преподавателя) со своим неизвестным веществом. Также подготавливают еще два капилляра с чистыми веществами — своим и известным. Затем в приборе для определения т. пл. **одновременно нагревают три капилляра**: один — с известным веществом, второй — с неизвестным, третий — со смешанной пробой, и результаты плавления заносят в таблицу 2. Если проба смешения плавится при такой же температуре, что и каждое вещество в отдельности, то идентичность веществ считается доказанной. Если проба смешения обнаруживает депрессию т. пл., то исследуемое вещество и заведомо известное — не идентичны.

Таблица 2

Идентификация вещества методом смешанной пробы

Вещество в капилляре	Температура, °С		
	Съезживание (смокание)	Мениск	Расплав
Исследуемое вещество			
Смешанная проба			
Известное вещество из таблицы 3			

Обычно депрессия достигает 10–30°С, но нередко составляет всего несколько градусов. Тогда смешанную пробу нужно приготовить при ином соотношении исходных веществ и повторить плавление с тремя капиллярами.

Встречаются случаи, когда т. пл. смешанной пробы, наоборот, повышается. Это означает, что в смешанной пробе оба вещества образуют новое соединение, т. пл. которого выше т. пл. каждого компонента.

**Температуры плавления
некоторых органических веществ**

Вещество	Т. пл, °С	Вещество	Т. пл, °С
1	2	3	4
Бензойный ангидрид	42	Резорцин	111
п-Хлорфенол	43	Бензойная кислота	122
п-Толуидин	44	м-Аминофенол	122
о-Нитрофенол	45	2,4-ДНФГ пинаколина	125
2,4-Дихлорфенол	45	п-Аминоазобензол	125–127
Пальмитиновая кислота	63–64	2,4-ДНФГ ацетона	128
п-Броманилин	63	Дианисальацетон	129–130
Бензгидрол	68–69	Бензамид	129–131
Бензоат фенола	68–70	Пирогаллол	133
Бензоат п-крезола	72	Коричная кислота	133–135
Бензоат 2,4-динитро- фенола	72	Мочевина	133–135
Диизобутилтарtrat	73–74	Аспирин	135
α-Нафтол	94	Малоновая кислота	135–136
м-Нитрофенол	97	Бензоин	137
о-Фенилендиамин	104	Дифуральцикло- гексанон	135–137
Пирокатехин	105	Антраниловая кислота	145
Азелаиновая кислота	106	о-Нитробензойная кислота	146
Бензонафтол	107	п-Фенилендиамин	147
2,4-ДНФГ форона	112	п-Нитроанилин	147
Дибензальацетон	113	2,4-ДНФГ циклопентанона	146–148

1	2	3	4
п-Нитрофенол	114	Дианисаль-циклогексанон	159
2,4-Динитрофенол	114	2,4-ДНФГ циклогексанона	162
2,4-ДНФГ бутанона	117	Дифуральциклопентанон	165–167
Ацетанилид	115	Тиомочевина	182
Дибензальциклогексанон	118	Янтарная кислота	183–185
β -Нафтол	122	п-Аминофенол	184

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛУМИКРОКОЛИЧЕСТВ ВЕЩЕСТВА

В препаративной химии к макрометоду относятся методы работы с количествами более 1 г вещества, к полумикрометоду относят работу с сотнями миллиграммов, к микрометоду — навески до 10 мг.

Кристаллизацию малых количеств вещества можно вести с применением ампул (рис. 10а). Ампулы готовят из легкоплавкой пробирки диаметром 10–12 мм и длиной 70–80 мм. Диаметр оттянутого конца ампулы составляет 2–3 мм, угол сгиба — 45–60°. После каждой кристаллизации ампулу приходится вскрывать и после извлечения из нее кристаллов выбрасывать, т. е. для каждой кристаллизации нужна новая ампула. Поэтому удобнее пользоваться пробиркой или пенициллинкой с вставленной в нее на пробке изогнутой трубкой с оттянутым концом приблизительно тех же параметров, что и ампула (рис. 10б). Для удаления механических примесей из насыщенного раствора вещества в качестве фильтрующего материала применяют ватный тампончик, вставленный в оттянутый кончик трубки.

Перекристаллизацию ведут в соответствии со стадиями, описанными на с. 16–19. Насыщенный раствор вещества в подобранном растворителе готовят в маленькой колбочке или пробирке на 5 мл, снабженной воздушным холодильником, в качестве которого можно взять стеклянную трубочку. Поместив в колбочку 100 мг вещества, начинают при нагревании по каплям добавлять растворитель, полученный

насыщенный раствор быстро профильтровывают в пенициллинку через изогнутую трубку и ватный тампончик. Для этого в пенициллинке создают разрежение: в нее помещают несколько капель растворителя, из которого ведут перекристаллизацию, нагревают, при этом пары растворителя, испаряясь, вытесняют из пенициллинки воздух. Оттянутый конец изогнутой трубки быстро опускают в приготовленный в колбочке горячий насыщенный раствор кристаллизуемого вещества, при этом происходит его засасывание в пенициллинку с просачиванием через ватный фильтр. Для ускорения фильтрования пенициллинку охлаждают ледяной водой и выдерживают при охлаждении до полного выпадения кристаллов (не менее 20 мин).

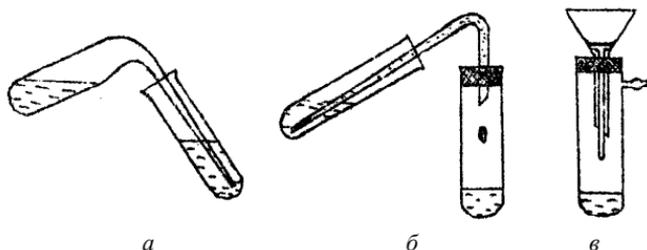


Рис. 10

Приборы для полумикроперекристаллизации

После кристаллизации изогнутую трубку с пробкой отсоединяют от пенициллинки. Кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на микроворонке с «гвоздиком» (рис. 10в), покрытым кружочком фильтровальной бумаги так, чтобы он плотно прилегал к стеклянной поверхности. Осадок промывают несколькими каплями холодного растворителя.

Если количество очищаемого вещества составляет 10–20 мг и менее, то во избежание потерь выпавшие кристаллы не отфильтровывают, оставляют их в пенициллинке, а маточный раствор отсасывают, осторожно раздвинув кристаллы с помощью пипетки (диаметр 3–5 мм) или трубочки с оттянутым концом. Затем для промывания осадка добавляют несколько капель чистого охлажденного растворителя и снова таким же образом отсасывают жидкость. Высушивание осадка ведут в пенициллинке, поместив ее в вакуумный эксикатор. При необходимости полученное вещество можно повторно перекристаллизовать, растворив осадок в минимальном количестве растворителя, не извлекая его из пенициллинки, с последующим охлаждением.

Фильтрация с целью освобождения от механических примесей теперь не требуется. Удаление маточника проводят аналогично.

Перекристаллизация полумикрометодом применяется для очистки веществ в теме «Ацилирование» (работы № 15–17).

III.2. ПЕРЕГОНКА

Процессы перегонки занимают наиболее важное место среди многочисленных методов очистки и выделения органических веществ. Перегонке подвергаются не только жидкие, но и термически устойчивые твердые вещества.

Перегонка (дистилляция (*лат.* *distillatio*) — стекание каплями) — испарение жидкости с последующим охлаждением и конденсацией паров.

Перегонка — метод разделения смесей жидкостей, имеющих различные температуры кипения. Чаще всего она применяется именно с этой целью. Кроме того ее используют для очистки жидких веществ путем отделения от них менее летучих или твердых веществ.

Над всеми жидкостями в результате испарения устанавливается равновесие между жидкостью и паром, следовательно, определенное давление пара. Повышение температуры приводит к сильному возрастанию давления пара. Жидкость закипает при температуре, при которой давление пара над жидкостью становится равным внешнему давлению. Эта температура называется **температурой кипения**.

Поведение смесей жидких веществ при перегонке зависит от их взаимной растворимости. Различают два случая взаимной растворимости:

- 1) жидкости смешиваются в любом соотношении;
- 2) жидкости взаимно нерастворимые. Поведение таких смесей рассматривается в разделе, посвященном перегонке с водяным паром (с. 57).

Здесь рассмотрим свойства смесей жидкостей первого типа.

Необходимыми условиями разделения **полностью смешивающихся жидкостей** являются:

- 1) состав образующегося при перегонке пара должен отличаться от состава жидкости;
- 2) наличие разницы в температурах кипения компонентов смеси, чем она больше, тем легче разделение;

Для большинства бинарных смесей пар обогащен более летучим компонентом, причем чем больше разница в температурах кипения

компонентов, тем больше разница в составе кипящей смеси жидкостей и пара над ней. Такая смесь начинает кипеть при температуре, при которой общее давление паров всех компонентов смеси становится равным внешнему давлению. Температура кипения при этом непрерывно меняется и лежит в интервале между температурами кипения отдельных веществ, так как пар в начале перегонки обогащен легкокипящим компонентом, а в конце — высококипящим. Это позволяет разделять жидкости с разными температурами кипения.

Существуют и другие полностью смешивающиеся жидкости, у которых при перегонке **состав пара не отличается от состава жидкости и**, следовательно, после конденсации пара получается жидкая смесь такого же состава, как и исходная. Такие смеси кипят как индивидуальное вещество при постоянной температуре и называются **нераздельнокипящими или азеотропными**. Обычной перегонкой разделить азеотроп невозможно. Для его разделения существуют иные способы (см. раздел «Азеотропная перегонка»).

Способы перегонки разделяются на две группы: 1) простая перегонка и 2) ректификация. При простой перегонке пар и конденсат проходят через прибор один раз в одном направлении. При ректификации происходит непрерывное многократное повторение процессов испарения и конденсации пара — противоточная перегонка.

По условиям проведения различают перегонки:

- 1) при атмосферном давлении;
- 2) при пониженном давлении (перегонка в вакууме).

И простую перегонку, и ректификацию можно проводить как при атмосферном давлении, так и при пониженном давлении.

ПЕРЕГОНКА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА

При простой перегонке пары кипящей жидкости непосредственно из перегонной колбы поступают в холодильник, где превращаются в конденсат, т. е. разделение смеси жидкостей может происходить лишь на стадии испарения. Поэтому разница в температурах кипения разделяемых жидкостей должна быть большой (более 80°C). Простая перегонка при атмосферном давлении применяется в следующих случаях:

- 1) для разделения смесей жидкостей, температуры кипения которых различаются более, чем на 80°C;

2) для отделения жидкости от растворенных в ней твердых или нелетучих веществ;

3) для проверки чистоты вещества с помощью определения температуры и интервала кипения (чистые вещества перегоняются в интервале 1–2°C).

Простейший прибор для перегонки изображен на рисунке 11. Он состоит из перегонной колбы с боковым отводом (колбы Вюрца), холодильника, алонжа и приемника. Вместо колбы Вюрца удобно использовать подходящую по размеру круглодонную колбу со шлифом и насадку Вюрца. Термометр, показывающий температуру кипения перегоняемой жидкости, размещают так, чтобы ртутный шарик термометра находился примерно на 0,5 см **ниже** отверстия отводной трубки и **хорошо омывался парами** перегоняемой жидкости (рис. 12).

Для конденсации паров испаряющейся жидкости используют холодильники разных типов (рис. 13). Они подразделяются на **прямые** (нисходящие), служащие для конденсации паров жидкости и отвода ее в приемник (рис. 11), и **обратные** — для конденсации и возвращения испаряющейся жидкости обратно в колбу. Последние устанавливаются вертикально (см. рис. 1).

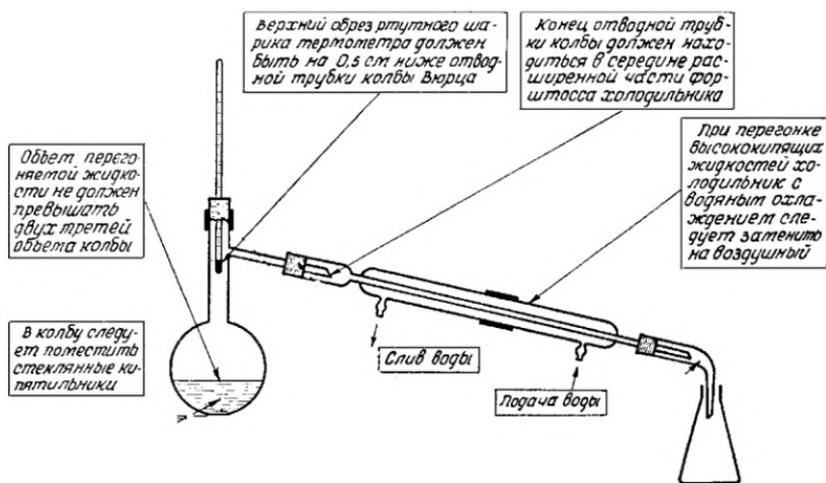


Рис. 11

Прибор для простой перегонки

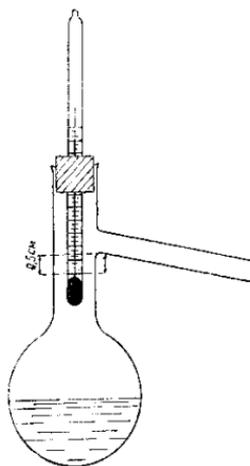


Рис. 12
Правильная
установка
термометра

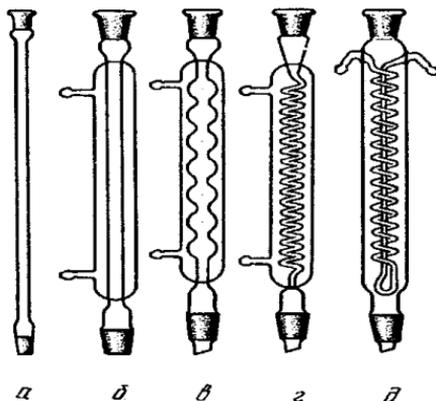


Рис. 13
Холодильники: *a* — воздушный;
б — Либиха; *в* — шариковый;
г — змеевиковый; *д* — обратный
с охлаждающей спиралью
(холодильник Димрота).

Холодильники, изображенные на рисунке 13*а, б*, можно использовать в качестве как прямых, так и обратных, холодильники, изображенные на рисунке 13*в, д*, — в качестве обратных; холодильник, изображенный на рисунке 13*г* (змеевиковый), — только как нисходящий (он никогда не используется как обратный потому, что конденсат, плохо стекающий по сгибам, может быть выброшен из холодильника). Наиболее часто применяют холодильник Либиха (13*б*). **Водяное охлаждение** в нем применяют при перегонке жидкостей, кипящих до 120°C , а при перегонке веществ с температурой кипения $120\text{--}160^{\circ}\text{C}$ **охлаждение производят непроточной водой** при отключении поступления в рубашку холодильника холодной воды. Если же температура кипения перегоняемой жидкости **выше 160°C , пользуются воздушным холодильником.**

В качестве приемника могут быть использованы любые плоскодонные колбы. Если перегоняемое вещество не индифферентно к влаге воздуха, то на конец холодильника надевают алонж с боковым отводом, снабженным хлоркальциевой трубкой, и вставляют герметично в приемник.

Колбу заполняют перегоняемой жидкостью не более чем на 2/3 объема. **Объем перегонной колбы подбирают в соответствии с предполагаемым количеством основного вещества, а не растворителя.** При перегонке раствора, содержащего большое количество растворителя, в колбу вставляют капельную воронку, через которую непрерывно прикапывают раствор по мере испарения растворителя.

Чтобы перегоняемая жидкость не перегревалась, перед началом перегонки в колбу помещают несколько «кипятильников» («кипелок») — кусочков пористого материала (пористой глины, кирпича, пемзы и т. д.) величиной с пшеничное зерно. «Кипелки» являются источником мелких пузырьков воздуха, выделяющихся из пор при нагревании и способствующих таким образом перемешиванию жидкости и ее спокойному равномерному кипению. Для этой же цели применяют заплавленные с одного конца капилляры, которые вставляют в колбу открытым концом вниз, запаянный конец капилляра должен выступать над поверхностью жидкости. Употреблять «кипелки» можно только один раз, при охлаждении они заполняются жидкостью и теряют свою эффективность. «Кипелки» вносят в колбу **до начала** нагревания. Ни в коем случае **нельзя бросать «кипелки» в горячую жидкость** — быстрое парообразование и вскипание могут вызвать бурное разбрызгивание жидкости из колбы. Если перегонка длится долго и наблюдается задержка в кипении, то в колбу можно добавить «кипелки» лишь после ее охлаждения. По окончании перегонки «кипелки» выбрасываются.

Прежде чем начать перегонку, необходимо убедиться, что прибор сообщается с атмосферой. В противном случае при нагревании прибора произойдет взрыв.

Выбор нагревательного прибора зависит от температуры кипения перегоняемой жидкости, ее горючести и взрывоопасности. Чтобы обеспечить равномерное нагревание и избежать перегрева, перегонную колбу следует нагревать на одном из видов жидкостных бань (водяная, масляная, металлическая, солевая), причем всегда следует следить за температурой в бане. Температура бани не должна превышать температуру кипения жидкости более чем на 20°C.

Нагревание горючих жидкостей с температурой кипения до 80°C (ацетон, спирт, бензол) производят на водяной бане, которую нагревают на электрической плитке с закрытым элементом. Диэтиловый эфир (т. кип. 34,6°C) перегоняют на водяной бане, температуру в которой поддерживают приливанием в нее горячей воды, а не нагреванием. Температура бани должна быть на 5–10°C выше температуры кипения перегоняемого диэтилового эфира.

Горючие жидкости с температурой кипения выше 80°C (при отсутствии масляной бани) можно нагревать на электроплитках. **Необходимо следить, чтобы колба не касалась плитки.** Воздушная подушка между колбой и плиткой должна быть около 1 см и позволять свободно убирать плитку.

Перегонку ведут со скоростью 1 капля дистиллята в 1 с. При слишком интенсивной перегонке не происходит качественного деления смеси, к тому же в колбе создается повышенное давление, и измеряемая температура не соответствует температуре кипения данной фракции при атмосферном давлении. При перегонке чистого вещества температура кипения в течение всей перегонки остается постоянной, и только в конце, когда пары несколько перегреваются, она возрастает на 1–2°C. Заметное повышение температуры в процессе перегонки свидетельствует о том, что отгоняется смесь веществ. **Вещество нельзя отгонять досуха.** Перегонку прекращают, когда в колбе остается 1–2 мл жидкости.

ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА

Как сказано выше, при перегонке большинства бинарных смесей пар обогащен более летучим компонентом, состав пара постоянно меняется и при этом **непрерывно** изменяется температура кипения. Это очень затрудняет выделение компонентов смеси в чистом виде, особенно, если отличие в их температурах кипения не слишком велико (не превышает 80°C).

Для того чтобы посредством простой перегонки получить более или менее чистый продукт, применяли **дробную (фракционную)** перегонку. Отгоняемый дистиллат делили по температурам кипения на несколько фракций, чаще всего на три. Полученные фракции подвергали повторной перегонке, а вновь полученные фракции объединяли со схожими по температурам кипения фракциями первой перегонки и вновь перегоняли. Так повторяли многократно.

Дробная (фракционная) перегонка трудоемка, связана с большими потерями и позволяла разделять смеси веществ лишь с достаточной разницей в температурах кипения. Гораздо удобнее использовать для разделения смеси жидкостей **фракционную перегонку с колонкой — ректификацию.**

РЕКТИФИКАЦИЯ

Ректификация — это способ разделения жидкостей, при котором происходит непрерывное **многократное повторение процессов испарения и конденсации** — **противоточная** перегонка. В лабораторной практике для этой цели используют специальные ректификационные колонки, простейшими из которых являются **дефлегматоры** (рис. 14).

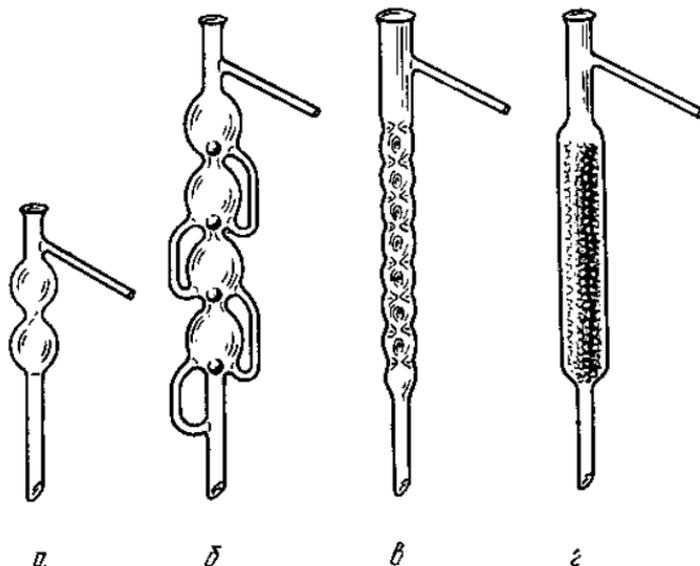


Рис. 14

Дефлегматоры:

а, б — шариковые; *в* — елочный; *г* — с насадкой.

Дефлегматор при помощи пробки или шлифа укрепляют в круглодонной колбе (без бокового отвода), а отводную трубку дефлегматора или вставленной в него насадки Вюрца соединяют с холодильником (рис. 15).

Сущность действия ректификационной колонки (дефлегматора) состоит в том, что при прохождении паров через нее происходит частичная конденсация вследствие охлаждения. Образующаяся при этом жидкость (флегма) будет содержать высококипящего компонента больше, чем пар. Стекая обратно в перегонную колбу, флегма нагревается поднимающимися ей навстречу парами. При этом легколе-

тущие компоненты флегмы вновь переходят из жидкого в парообразное состояние. По мере движения вверх процессы частичной конденсации и испарения повторяются, т. е. происходит постепенное обогащение пара легколетучим (низкокипящим) компонентом в результате постоянного обмена компонентами между фазами. Разделение смеси будет тем лучше, чем более тесным и длительным будет соприкосновение между паром и жидкостью. Этому способствует **уменьшение скорости перегонки, увеличение высоты дефлегматора и повышение его эффективности путем заполнения колонок подходящей набивкой** (стеклянные бусинки, колечки из константановой нити и др.).

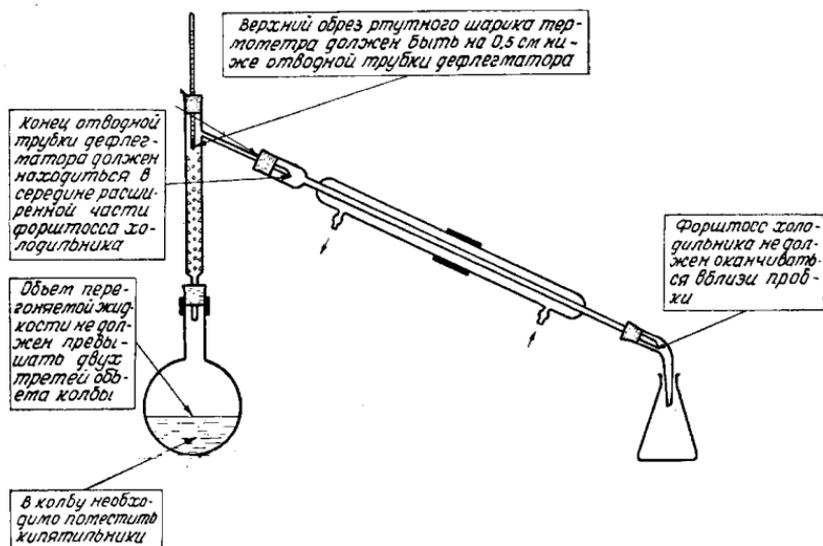


Рис. 15
Прибор для ректификации

Одна перегонка из колбы с дефлегматором заменяет целый ряд последовательных перегонок из обычной перегонной колбы. Использование высокоэффективных ректификационных колонок в промышленности позволяет разделять вещества, отличающиеся по температурам кипения на 1°C .

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Для идентификации жидких веществ и проверки их чистоты чаще всего используют следующие физические константы: температуру кипения, показатель преломления n_D^{20} , относительную плотность d_4^{20} .

Температура кипения является важнейшей константой жидкого вещества. Для идентификации значение температуры кипения, определенное в процессе перегонки, сравнивают с температурой кипения этого вещества при том же давлении, приведенной в справочной или оригинальной литературе.

Показатель преломления — величина постоянная для данного вещества. Когда свет попадает из менее плотной среды (вакуума или воздуха) в более плотную, он изменяет свое направление (рис. 16). Показателем преломления n называется отношение синуса угла падения (i) луча к синусу угла преломления (r):

$$n = \sin i / \sin r$$

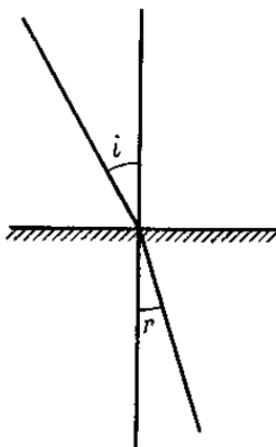


Рис. 16

Ход лучей из менее плотной среды в более плотную

При определении показателя преломления жидких веществ стандартной средой является воздух. Показатель преломления измеряют с помощью приборов, которые называются рефрактометрами, точность измерения 0,0001. Он является характерным свойством каждого индивидуального вещества, но зависит от температуры и дли-

ны падающего света. Поэтому измерения ведут при постоянной температуре и с монохроматическим светом, обычно с желтой линией натрия **D**. При записи показателя преломления всегда указываются температура определения и длина волны. Например, показатель преломления, снятый при 25°C, для линии натрия записывается как n_D^{25} .

Капля вещества наносится пипеткой на поверхность измерительной призмы рефрактометра. **Пипетка не должна касаться призмы**, так как призма сделана из специального очень мягкого свинцового стекла. На рисунке 17 отражена картина, которая видна в окуляр рефрактометра после подведения границы раздела света и тени на середину скрещенных линий. Показания снимают по шкале **a** с точностью до 0,0001.

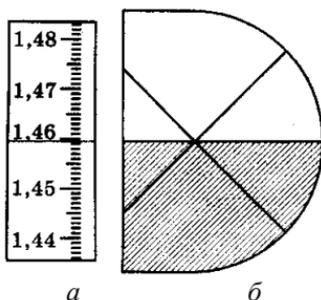


Рис. 17

Шкала (a) в поле зрения окуляра рефрактометра (б)

Плотностью вещества называют отношение массы этого вещества к его объему m/v (г/см³, г/мл). Обычно в лабораторной практике пользуются **относительной** плотностью, представляющей собой отношение плотности данного вещества **A** (ρ_A) к плотности другого вещества **B** (ρ_B) при определенных условиях. Чаще всего относительную плотность определяют по отношению к плотности дистиллированной воды при 4°C (ρ_B), равной единице: $d = \rho_A/\rho_B$.

Относительная плотность выражается отвлеченным числом. Так как она зависит от температуры, всегда указывают температуру, при которой делали определение и температуру воды, плотность которой принята за единицу. Например, d_4^{20} означает, что относительная плотность определена при 20°C и за единицу сравнения взята плотность воды при 4°C.

Относительную плотность можно определить при помощи пикнометров и ареометров. Для определения относительной плотности с

точностью до четвертого знака пользуются пикнометрами объемом от 1 до 5 мл (рис. 18).

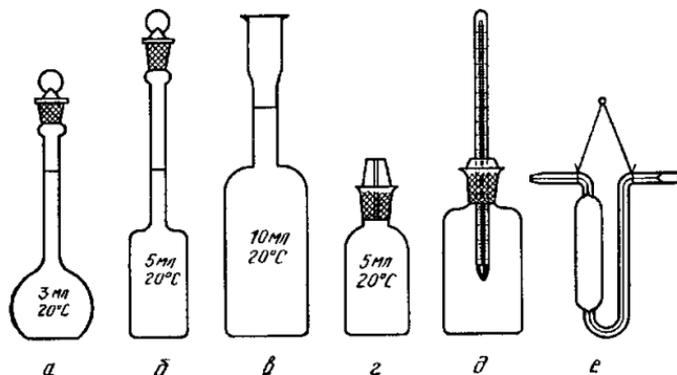


Рис. 18

Пикнометры для определения относительной плотности жидкостей:
а, б — Рейшауэра; в — Ренье; г — с капиллярной пробкой;
д — Менделеева; е — Оствальда.

Лабораторная работа № 3 РАЗГОНКА СМЕСИ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

Цель работы:

- 1) разделить смесь двух жидкостей ректификацией и построить график перегонки, посчитать баланс перегонки;
- 2) определить относительную плотность вещества с помощью пикнометра и идентифицировать фракции по физическим константам с помощью таблицы 5.

Ход работы. Собирают прибор, изображенный на рисунке 15, соблюдая все правила, указанные на рисунке и в тексте при описании работы «Ректификация». Определенный объем смеси двух жидкостей (не забудьте его замерить!) помещают в перегонную колбу прибора. Вместо приемника в данной работе используют мерный цилиндр объемом 10–20 мл.

Нагрев ведут сначала на водяной бане. Если смесь закипает и появляется дистиллат, то температуру бани поддерживают в таком интервале, чтобы скорость отгонки не превышала нормальной скорости 1 капли в 1 с. Если же отгона не наблюдается даже на закипевшей водяной бане, тогда ее заменяют плиткой с закрытой спиралью или масляной баней.

Во время всего процесса перегонки поддерживают нормальную скорость перегонки. Собрал каждые 2 мл дистиллата, записывают наблюдаемую температуру кипения. Получаемые результаты оформляют в виде **таблицы**. Далее на основе данных таблицы строят **график** разгонки смеси двух жидкостей в координатах объем отгона — температура кипения (рис. 19).

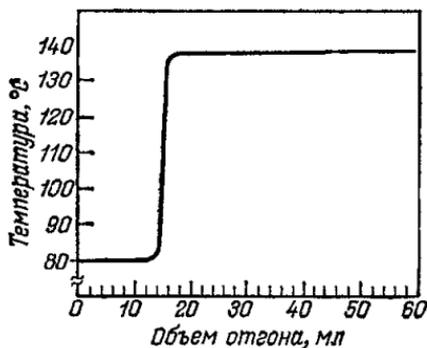


Рис. 19

График перегонки смеси двух жидкостей

В ходе разгонки собирают три фракции:

1-я — от начала перегонки до момента, когда температура кипения начнет быстро повышаться (на 5–10° в течение 10–20 с);

2-я — промежуточная фракция собирается во время быстрого повышения температуры отходящих паров;

3-я — с момента прекращения быстрого роста температуры до конца перегонки.

Собранные фракции после измерения их объема переливают в плоскодонные колбочки. Если объем средней фракции превысит 10% от полученного дистиллата, ее надо перегнать повторно в более медленном темпе с целью выделения из нее дополнительного количества 1-й и 3-й фракций.

Если температурный интервал перегонки основных фракций не превышает 2°С, то их можно использовать для определения показателя преломления. В противном случае фракции подвергаются повторной перегонке. Одна из фракций (по указанию преподавателя) оставляется для определения относительной плотности.

Результат разгонки смеси жидкостей оформляется в виде таблицы 4.

Разгонка смеси двух жидкостей

	Т. кип., °С	Объем, мл	n_D^{20}	Внешний вид смеси
Взято для перегонки		21,5		Гомогенная, бурого цвета
1-я фракция	55–56	8,0	1,3585	Прозрачная, бесцветная
2-я фракция	56–136	2,5		
3-я фракция	137–138	7,7	1,4096	
Остаток в колбе		2,5		Бурая жидкость
Потери		0,8		

Рассчитанные потери вещества при перегонке (**баланс** перегонки) характеризуют аккуратность и экспериментальное мастерство студента при выполнении работы (отсутствие потерь из-за негерметично собранной установки, из-за случайных разливов вещества и т. д.). При аккуратной работе потери, как правило, не превышают 0,8–1 мл.

Далее приступают к **идентификации** жидкостей первой и третьей фракций.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ

Идентификацию жидкого вещества проводят по физическим константам: температура кипения, показатель преломления n_D^{20} и относительная плотность d_4^{20} . Полученные данные сверяют с таблицей 5. Вещество одной фракции идентифицируют по первым двум константам, для другого (по указанию преподавателя) определяют еще и относительную плотность с помощью пикнометра емкостью 2–5 мл. Предварительно пикнометр моют последовательно ацетоном, спиртом и эфиром. После чего просушивают, продувая в него воздух резиновой грушей, снабженной трубкой с капилляром, который вводят в корпус пикнометра. Чистый и сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах.

Далее определяют **«водное число»** пикнометра, т. е. массу воды в объеме пикнометра при 4°С. Используют предварительно прокипяченную для удаления воздуха дистиллированную воду. Наполненный водой несколько выше метки пикнометр погружают в стакан с водой так, чтобы уровень воды в термостатирующем стакане был выше

уровня воды в шейке пикнометра (рис. 20). В стакан, используемый в качестве термостата, опускают термометр, на ртутный шарик которого надета предохранительная муфта из резиновой трубки. В течение 20 мин, помешивая термометром, поддерживают в стакане температуру 20°C, прибавляя по мере надобности теплую воду или кусочки льда. Через 20 мин уровень воды в шейке пикнометра доводят до метки по нижнему обрезу мениска, отбирая лишнюю воду с помощью капилляра или фильтровальной бумаги. После этого пикнометр закрывают пробкой, вынимают из термостатирующего стакана, тщательно вытирают досуха и через 15–20 мин взвешивают. Для вычисления массы воды в объеме пикнометра при 4°C (**X**) надо решить пропорцию

$$\frac{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 20^{\circ}\text{C}}{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 4^{\circ}\text{C (X)}} = \frac{\text{Масса 1 мл воды при } 20^{\circ}\text{C}}{\text{Масса 1 мл воды при } 4^{\circ}\text{C}} = \frac{0.99823}{1}$$

Значение **X** и есть «водное число» пикнометра и является его постоянной величиной.

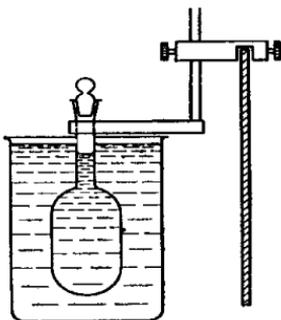


Рис. 20
Термостатирование пикнометра

Пикнометр промывают и просушивают, как описано выше, затем наполняют исследуемым веществом (первая или третья фракции), аналогично термостатируют и взвешивают. Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине «водного числа» есть относительная плотность данного вещества, d_4^{20} .

$$d_4^{20} = \frac{\text{Масса вещества в объеме пикнометра при } 20^{\circ}\text{C}}{x}$$

Относительную плотность данного вещества можно рассчитать также по формуле

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} \cdot 0,9982,$$

где

$$d_{20}^{20} = \frac{\text{Масса вещества в объеме пикнометра при } 20^{\circ}\text{C}}{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 20^{\circ}\text{C}}$$

Определив температуру кипения, показатель преломления и относительную плотность исследуемого вещества, по таблице 5 проводят его идентификацию.

Таблица 5

Физические константы некоторых жидких органических веществ

№	Название соединения	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
1	Метиленхлорид	41,0	1,4246	1,330
2	Ацетон	56,2	1,3591	0,7908
3	Метилацетат	57,1	1,3593	0,9244
4	Хлороформ	61,2	1,4455	1,4880
5	Изогексан	60,3	1,3735	0,6599
6	Метанол	64,5	1,3288	0,7928
7	Тetraгидрофуран	65,6	1,4050	0,8892
8	Гексан	68,7	1,3751	0,6548
9	Четыреххлористый углерод	76,7	1,4603	1,5950
10	Этилацетат	77,2	1,3728	0,9010
11	Этанол	78,4	1,3611	0,7893
12	Метилэтилкетон	79,6	1,3789	0,8054
13	Бензол	80,1	1,5011	0,8990
14	Циклогексан	81,4	1,4266	0,7785
15	Ацетонитрил	81,6	1,3442	0,7828
16	2-Пропанол	82,4	1,3776	0,7851
17	Циклогексен	83,0	1,4465	0,8110
18	Трихлорэтилен	87,2	1,4773	1,4650
19	1-Пропанол	97,2	1,3854	0,8044
20	Гептан	98,4	1,3876	0,6838
21	1,4-Диоксан	101,3	1,4224	1,0337
22	Нитрометан	101,2	1,3819	1,1382
23	Толуол	110,6	1,4969	0,8669
24	Циклопентанон	130,0	1,4366	0,9480
25	Изоамиловый спирт	132,0	1,4053	0,8120
26	п-Ксилол	135,5	1,4958	0,8611
27	Амиловый спирт	138,0	1,4101	0,8144
28	м-Ксилол	139,1	1,4972	0,8642
29	Тетрахлорэтилен	121,2	1,5055	1,6190
30	Циклопентанол	140,9	1,4531	0,9478
31	о-Ксилол	144,4	1,5055	0,8802
32	Нонан	150,8	1,4054	0,7176
33	Диметилформамид (ДМФА)	153,0	1,4305	0,9487

ПЕРЕГОНКА ПРИ УМЕНЬШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

При перегонке органических веществ, обладающих высокими температурами кипения (свыше 150°C), часто происходит разложение. Однако эти вещества, как правило, могут быть с успехом перегнаны под уменьшенным давлением (в вакууме), так как с **понижением давления снижается температура кипения вещества** и возможность термического разложения уменьшается. При вакуумной перегонке вещества в меньшей степени подвержены действию кислорода. В некоторых случаях снижение давления при перегонке сопровождается увеличением относительной летучести и тем самым улучшением разделения веществ. Наконец, перегонкой в вакууме иногда удается предотвратить образование азеотропной смеси.

Для ориентировочного определения значения температур кипения при любом вакууме пользуются номограммой (рис. 21) либо таблицей 6.

По номограмме, зная температуру кипения жидкости при атмосферном давлении, отмечают точку на средней шкале, а на правой шкале — точку, соответствующую показанию манометра при вакуумной перегонке (остаточное давление); через эти две точки с помощью линейки проводят прямую. Точка пересечения этой прямой со шкалой, приведенной слева, покажет приблизительную температуру кипения перегоняемого вещества.

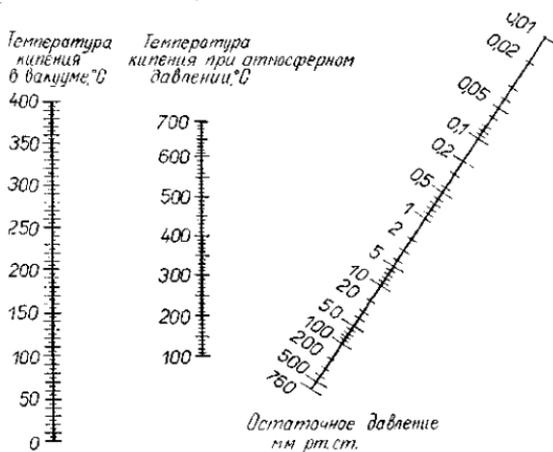


Рис. 21

Номограмма для определения температуры кипения вещества при различных давлениях

Таблица 6

Зависимость температуры кипения от давления

Давление в мм рт. ст.	Температура, °С										Давление в мм рт. ст.
	130	150	170	190	210	230	250	270	290	310	
760	130	150	170	190	210	230	250	270	290	310	760
20	46	62	78	94	109	125	141	157	173	189	20
18	44	60	76	92	107	123	139	154	170	186	18
16	42	58	73	90	105	120	136	151	167	182	16
14	40	56	71	86	101	116	133	148	163	179	14
12	36	52	68	83	97	112	129	144	160	175	12
10	34	50	65	80	94	109	125	141	156	172	10
8	31	45	59	75	89	104	120	135	150	166	8
6	26	40	54	69	83	97	113	128	143	159	6
4	18	34	48	63	77	92	106	121	136	152	4
2	11	23	37	51	65	79	93	108	122	136	2
1	-1	13	27	40	54	67	81	94	107	120	1

Таблица 6 позволяет быстро определять температуру кипения вещества при определенном давлении. Так, например, соединение, имеющее т. кип. 250°С при 760 мм рт. ст., при 2 мм рт. ст. будет кипеть при 93°С.

Можно также пользоваться эмпирическими правилами при:

- 1) уменьшении давления в два раза температура кипения вещества снижается на 15–20°С;
- 2) снижении давления до 3 мм рт. ст. температура кипения вещества понижается на 150°С.

Понижение давления в приборе создается обычно с помощью водоструйного или масляного вакуум-насоса. Эффективность водоструйного насоса зависит от скорости тока воды и ее температуры. Максимальное разрежение, создаваемое водоструйным насосом, — 8–15 мм рт. ст. При использовании ротационного масляного насоса можно создать разрежение до 0,5–1 мм рт. ст. Более глубокий вакуум создают с помощью ртутных или диффузионных насосов. Прибор для

перегонки в вакууме состоит из перегонной колбы с термометром и капилляром, холодильника, алонжа специальной формы и приемников (рис. 22).

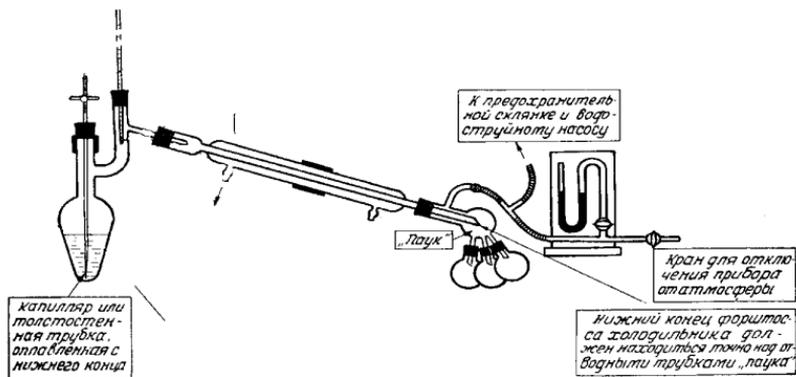


Рис. 22

Прибор для перегонки в вакууме

При работе в вакууме применяют только круглодонные колбы, так как плоскодонные колбы могут под вакуумом лопнуть из-за неравномерного распределения напряжения в стекле. В качестве перегонных колб могут быть использованы колбы Кляйзена (рис. 23а), Фаворского (рис. 23б), Арбузова (рис. 23в).

При разгонке смеси жидкостей целесообразно использовать колбы с дефлегматором (рис. 23б), что способствует лучшему разделению смесей.

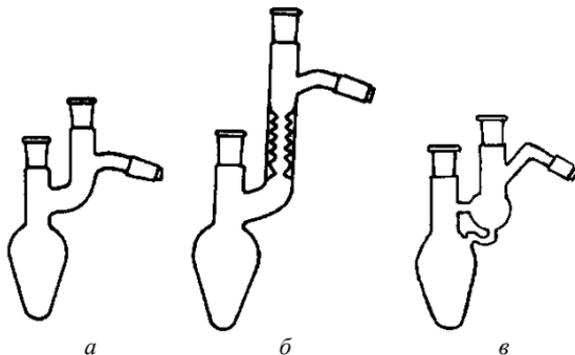


Рис. 23

Перегонные колбы:

а — Кляйзена; б — Фаворского; в — Арбузова.

В одно горло колбы вставляют стеклянную трубку с оттянутым на конце тонким капилляром, доходящим до дна колбы. Проходящие при перегонке через капилляр пузырьки воздуха, а в некоторых случаях инертного газа, равномерно перемешивают жидкость, препятствуя перебросу и ее перегреву. Во второе горло колбы вставляют термометр. Приемники соединяются с холодильником с помощью специального алонжа «паука» (рис. 24). «Паук» имеет несколько отводов: один для соединения с насосом, остальные для соединения с приемниками. Во время перегонки, поворачивая «паук», не отключая вакуума, можно отобрать в приемники отдельные фракции, отличающиеся по температурам кипения. Все части прибора соединяют между собой с помощью стеклянных шлифов, смазанных вакуумной смазкой, и толстостенных (вакуумных) резиновых трубок.

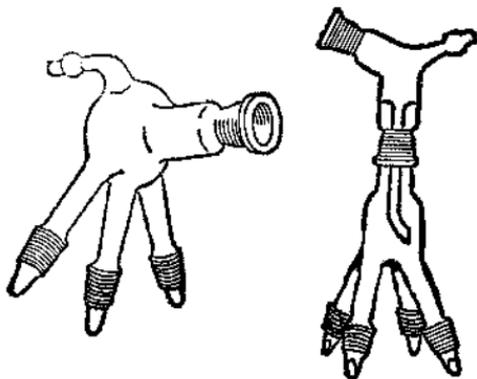


Рис. 24
«Пауки» (алонжи)

Лабораторная работа № 4 ПЕРЕГОНКА В ВАКУУМЕ

Цель работы:

- 1) освоить технику вакуумной перегонки;
- 2) очистить высококипящее вещество перегонкой в вакууме.

Определяют массу перегонной колбы и приемников.

Перед началом работы оттягивают капилляр и подгоняют его к колбе. Предварительно проверяют величину просвета у капилляра, опуская в пробирку с эфиром и продувая через него воздух с помощью груши. При этом из капилляра должны выходить мелкие и редкие пузырьки воздуха, которые можно сосчитать. На наружный конец

капиллярной трубки можно надеть короткий кусок резинового шланга с винтовым зажимом. Тогда поступление воздуха в прибор будет регулироваться с помощью зажима. Конец капилляра обязательно должен находиться вблизи самого глубокого места шарообразной части колбы на расстоянии 2–3 мм от дна. Все это лучше отрегулировать на пустой колбе. Затем в колбу заливают перегоняемое вещество, при этом колбу наполняют не более чем на половину объема и взвешивают, определяя массу взятой для перегонки жидкости. Собирают прибор согласно рисунку 22.

Между прибором и насосом помещают ловушку для паров легколетучих веществ, которую охлаждают толченым льдом. Манометр присоединяют к насосу параллельно с установкой. Величина остаточного давления в приборе соответствует разности уровней ртути в двух коленах манометра (в мм рт. ст.).

Перед началом работы надевают защитные очки и проверяют прибор на герметичность. Для этого включают насос и наблюдают, насколько быстро создается необходимое разрежение. Если поворотом крана или зажимом отъединить прибор от насоса, то уровень ртути в манометре должен остаться неизменным. Если прибор «держит вакуум» плохо, то необходимо тщательно проверить все соединения, шлифы предварительно должны быть смазаны вакуумной смазкой, обеспечивающей герметичность прибора.

После того, как будет достигнута герметичность установки, приступают к перегонке. Особо следует отметить следующие правила:

1) нельзя создавать вакуум в перегонной колбе, содержащей горячую жидкость;

2) до перегонки с помощью масляного насоса все легколетучие вещества и растворители должны быть удалены из перегоняемой жидкости (например, перегонкой в вакууме, получаемом от водоструйного насоса).

Включают насос, постепенно перекрывают краном сообщение с воздухом. Лишь после достижения постоянства разрежения в приборе начинают подогревание перегонной колбы. Колбу нагревают на водяной, масляной или воздушной бане, температуру которой контролируют закрепленным на штативе термометром. Скорость перегонки должна быть небольшой (не более 1 капли дистиллята в одну секунду). В течение перегонки определенной фракции поддерживают постоянную температуру бани. В соответствии с повышением температуры отгоняемой жидкости поворотом «паука» меняют приемники, собирая фракции так же, как при ректификации при нормальном дав-

лении. Результаты перегонки записывают, отмечая температурный интервал и остаточное давление, например т. кип. 80–81°C при 4 мм рт. ст.

По окончании перегонки прекращают нагревание и дают колбе охладиться (попадание воздуха в сильно нагретую колбу может привести к образованию взрывоопасной смеси!), после чего осторожно впускают в прибор воздух. Если впустить воздух слишком быстро, трубка манометра может разбиться под ударом ртути. После впуска воздуха выключают мотор насоса. **Нельзя выключать насос до впуска в прибор воздуха, это приводит к перетягиванию масла из насоса в предохранительные сосуды с поглотителями.**

По окончании перегонки разбирают прибор, взвешивают остаток в колбе. Результат перегонки оформляется так же, как и при разгонке смеси жидкостей, в виде таблицы (см. табл. 4). Потери не должны превышать 0,8–1 г.

ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Как сказано выше, упругость паров смеси двух **растворимых** друг в друге жидкостей лежит между упругостями паров чистых компонентов, а температура кипения этой смеси находится между температурами кипения отдельных веществ. Исключение составляют азеотропные смеси.

Если же два вещества практически **нерастворимы** друг в друге, то общая упругость паров гетерогенной смеси в соответствии с законом Дальтона определяется суммой упругостей отдельных компонентов:

$$P = P_A + P_B.$$

Смесь двух несмешивающихся (нерастворимых друг в друге) жидкостей закипает при такой температуре, при которой сумма упругостей паров компонентов смеси становится равной атмосферному давлению, т. е. $P = 760$ мм рт. ст. Суммарная упругость паров смеси больше упругости паров каждого отдельного компонента, следовательно, температура кипения смеси двух несмешивающихся жидкостей лежит ниже точек кипения каждого из компонентов смеси.

Наиболее важным практическим случаем двухфазной перегонки является перегонка с водяным паром. Этот способ перегонки применяется для веществ, которые практически не смешиваются с водой и

химически с ней не взаимодействуют. Перегонку с паром применяют для:

- 1) выделения и очистки веществ, которые кипят при очень высокой температуре или не перегоняются без разложения;
- 2) очистки веществ, загрязненных смолистыми примесями;
- 3) разделения смесей веществ, из которых только одно отгоняется с водяным паром.

В промышленности перегонкой с паром из каменноугольной смолы выделяют анилин, нафталин, бензол, из смолистых выделений хвойных растений — скипидар, из природных веществ — эфирные масла (например, розовое масло).

Температура кипения смеси воды и нерастворимых в ней жидкостей всегда ниже 100°C — температуры кипения воды. Например, нафталин имеет температуру кипения $218,2^{\circ}\text{C}$, а его смесь с водяным паром кипит при $99,3^{\circ}\text{C}$. Отсюда ясно, что простая перегонка в целях идентификации вещества по его температуре кипения может применяться лишь к веществам, не содержащим воды, т. е. предварительно высушенным подходящим осушителем.

Состав пара над кипящей смесью можно вычислить, учитывая, что число молекул каждого компонента в таком паре пропорционально парциальному давлению компонента при температуре кипения смеси:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \frac{m_A}{m_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B}$$

где n_A и n_B — количество вещества, содержащееся в данном объеме пара; m — масса вещества в данном объеме пара; M — молекулярная масса вещества.

Водяной пар образуется в металлическом паровике, снабженном водомерным стеклом, отводной трубкой и длинной стеклянной предохранительной трубкой, доходящей почти до дна (рис. 25). Эта трубка предохраняет систему от резкого повышения давления, вызываемого сильным нагреванием. Обычно при повышении давления вода поднимается по этой трубке, иногда происходит выброс воды через трубку. В этом случае необходимо уменьшить нагревание, а также проверить, не образовалась ли в системе пробка вследствие кристаллизации вещества или не перегнулся ли шланг.

Паровик соединяют при помощи резиновой трубки с большой круглодонной колбой с высоким горлом, в которую предварительно помещают перегоняемое вещество вместе с небольшим количеством

воды. Стеклянная трубка, подводящая в перегонную колбу пар, должна быть несколько согнута вниз и доходить почти до дна колбы. Колбу наполняют не более чем на 1/3 ее объема и укрепляют в штативе наклонно, чтобы летящие при перегонке вверх брызги не попадали через пароотводную трубку в холодильник. Пароотводная трубка лишь немного выступает из пробки в перегонную колбу. К перегонной колбе присоединяют длинный холодильник, на конце которого находится алонж. Под алонж подставляют приемник. Чтобы количество жидкости в перегонной колбе во время перегонки не слишком увеличивалось, колбу нагревают на песчаной бане или на электроплитке.

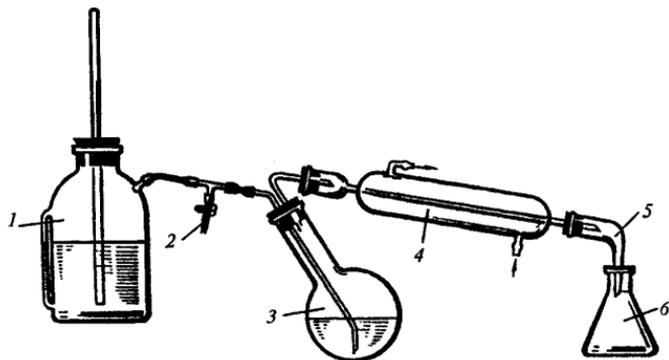


Рис. 25

Прибор для перегонки с водяным паром:

- 1 — паровик; 2 — тройник; 3 — колба с перегоняемым веществом;
4 — холодильник Либиха; 5 — алонж; 6 — колба-приемник.

Между паровиком и колбой помещают стеклянный тройник, на боковой отвод которого надевают короткую резиновую трубку с винтовым зажимом, которую перед началом работы оставляют открытой.

Перегонку проводят следующим образом: паровик заполняют водой на 2/3 его объема, которую нагревают до кипения. Когда вода в паровике закипит, закрывают резиновую трубку, надетую на тройник, и начинают перегонку. Через находящуюся в колбе жидкость должна проходить довольно сильная струя пара. Образующиеся пары конденсируются в холодильнике и поступают в приемник в виде эмульсии.

Если вещество осаждается в виде кристаллов в холодильнике, то на короткое время прекращают подачу воды в холодильник, и пары, идущие из колбы, расплавляют кристаллы.

Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не начнет вытекать чистая вода. После окончания перегонки сначала открывают зажим, а затем убирают плитки, иначе при охлаждении паровика в нем создается разрежение и жидкость из перегонной колбы может быть втянута в паровик.

В приемнике после перегонки получают два слоя: воду и органическое вещество. Жидкое органическое вещество, если оно плохо растворимо в воде, отделяют от воды в делительной воронке, сушат обычным способом и перегоняют с целью окончательной очистки. В случае заметной растворимости вещества в воде, водный слой высаливают и экстрагируют (см. «Экстракция»). Экстракт высушивают подходящим осушителем, растворитель отгоняют, и остаток подвергают перегонке, получая чистый продукт.

Перегонку с водяным паром студент выполняет в работе «Фенол» при отделении фенола от смолистых примесей.

АЗЕОТРОПНАЯ ПЕРЕГОНКА

Многие вещества, взятые в определенном соотношении, образуют друг с другом смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости. Температура кипения такой смеси остается постоянной и обычно ниже или выше температуры кипения каждого из компонентов. Растворы, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т. е. без разделения, называются **нераздельнокипящими** или **азеотропными**. Такие смеси имеют определенный состав. Например, азеотропная смесь вода — бензол (табл. 7) содержит всего 8,83% воды и имеет температуру кипения 69°C, тогда как температура кипения воды 100°C, а бензола — 80°C.

В основе явления азеотропии лежат силы взаимодействия между молекулами компонентов смеси, в частности, силы сцепления, ассоциации, сольватации. Однако до сих пор не удается заранее предсказать возможность образования азеотропной смеси, исходя из известных свойств компонентов.

Азеотропные смеси нельзя разделить обычным фракционированием на чистые вещества.

Для разделения азеотропных смесей применяют следующие методы:

- 1) изменяют давление, при котором производится перегонка, так как давление пара компонентов смеси практически никогда не изменяется в одинаковой степени при изменении общего давления;

2) добавляют вещество, с которым один из компонентов смеси вступает в химическую реакцию. Так высушивают 96%-ный этанол, представляющий собой азеотроп с водой, добавляя к нему СаО;

3) добавляют третье вещество, которое образует с одним из компонентов новую азеотропную смесь с более низкой температурой кипения (способ используется в нефтепереработке).

Для выделения компонентов азеотропной смеси можно также воспользоваться вымораживанием, избирательной адсорбцией и другими методами.

Азеотропные смеси часто используют в практических целях. Например, для повышения выхода продукта в равновесных реакциях, протекающих с выделением воды, путем сдвига равновесия вправо за счет удаления воды в виде азеотропа. Для этого в реакцию смесь перед началом процесса добавляют растворитель, способный образовывать азеотропную смесь с водой и, по возможности, мало смешивающимся с водой на холоде. Чаще всего берут бензол, толуол, ксилол, хлороформ, тетрахлорметан. При нагревании происходит отгонка воды с паром органического растворителя при температуре, лежащей ниже, чем температура кипения самого низкокипящего компонента смеси. По количеству выделяющейся воды можно следить за ходом и окончанием реакции. Выделившуюся воду можно измерить и судить о полноте процесса.

Как видно из таблицы 7, содержание воды в азеотропных смесях невелико и, следовательно, для удаления воды, образующейся в результате реакции, необходим довольно большой объем органического растворителя. Чтобы обойтись меньшим объемом растворителя, используют специальные ловушки — ловушки Дина — Старка. Такая ловушка входит в состав прибора, изображенного на рисунке 26 и используемого в работе № 13 «Диизобутилтарtrat». При нагревании пары азеотропной смеси бензол-вода конденсируются в холодильнике Либиха и попадают не в реакционную колбу, а в ловушку Дина — Старка. Из-за плохой растворимости воды в бензоле гомогенный при температуре кипения азеотроп, охлаждаясь, разделяется на два слоя. Нижний водный слой остается в ловушке, а более легкий бензольный слой, накопившись, стекает в реакционную колбу, вновь смешивается с выделившейся из реакции водой и тем же путем выносит ее в ловушку. Таким образом, для отгонки воды требуется небольшое количество бензола.

Образование азеотропной смеси можно использовать также для сушки веществ. Для этого осушаемое вещество смешивают с раство-

рителем, образующим с водой азеотропную смесь, и кипятят с ловушкой Дина — Старка. По количеству выделившейся воды определяют как момент окончания сушки, так и количество воды, содержащейся в осушаемом веществе.

Таблица 7

Двойные азеотропные смеси с водой

Название 2-го компонента	Температура кипения 2-го компонента, °С	Температура кипения азеотропа, °С	Содержание воды, %
Хлороформ	61,2	56,1	2,5
Бензол	80,1	69,2	8,8
Толуол	110,5	84,1	19,6
Ксилол (смесь изомеров)	137–140	92,0	35,0
Тетрахлорметан	76,8	66,0	4,1

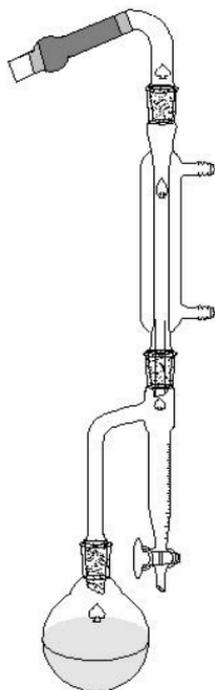


Рис. 26

Прибор с ловушкой Дина — Старка

III.3. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография — метод очистки и разделения смесей веществ, основанный на различной способности компонентов смеси распределяться между двумя несмешивающимися фазами — подвижной и неподвижной и позволяющий решать следующие задачи:

- 1) разделение смеси веществ на индивидуальные компоненты;
- 2) качественный и количественный анализ органических смесей;
- 3) очистка веществ от примесей;
- 4) установление индивидуальности вещества;
- 5) идентификация веществ;
- 6) концентрирование веществ и выделение их из разбавленных растворов или смесей.

Неподвижная фаза может быть твердой, жидкой или представлять собой смесь твердого вещества и жидкости. **Подвижная фаза** может быть жидкой или газообразной. Она обычно течет по неподвижной фазе или пропускается через нее. При перемещении смеси веществ потоком жидкости или инертного газа (подвижная фаза) вдоль слоя неподвижной фазы соединения различной природы движутся с различными скоростями, зависящими от силы их взаимодействия с данными фазами. Силы этого взаимодействия могут быть обусловлены различными причинами. Так неподвижная фаза может связывать вещества на своей поверхности вследствие адсорбции, хемосорбции, абсорбции или «просеивать» молекулы в зависимости от размера и формы (молекулярные сита). В силу сродства вещества к неподвижной фазе скорость движения выделяемого вещества всегда меньше, чем скорость подвижной фазы.

Взаимодействие разделяемой смеси с подвижной фазой связано с различной растворимостью компонентов смеси в подвижной фазе.

Фазы для хроматографического разделения выбирают так, чтобы коэффициенты распределения компонентов смеси в них были различными.

Подвижную фазу, в токе которой перемещается разделяемая смесь, называют элюентом, а раствор, выходящий из слоя неподвижной фазы и содержащий растворенные компоненты смеси, — элюатом.

РАЗНОВИДНОСТИ ХРОМАТОГРАФИИ

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают газовую и жидкостную хроматографию. Неподвижные фазы

могут отличаться как по агрегатному состоянию (жидкость или твердое тело), так и по природе сорбционного взаимодействия с молекулами разделяемой смеси. По использованной неподвижной фазе хроматография может быть адсорбционной, распределительной (абсорбционной), ионообменной, ситовой.

В таблице 8 перечислены основные разновидности хроматографии, классифицированные по характеру подвижной и неподвижной фазы, а также по аппаратурному оформлению (тонкослойная, колоночная, бумажная).

Таблица 8

Разновидности хроматографии

Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Название хроматографического метода	Аппаратурное оформление
Газ	Жидкость	Газо-жидкостная	Колоночная
	Твердый адсорбент	Газо-адсорбционная	Колоночная
Жидкость	Жидкость	Жидкостно-жидкостная (распределительная) (абсорбционная)	Бумажная Тонкослойная Колоночная
	Твердый адсорбент	Жидкостно-адсорбционная	Тонкослойная Колоночная
	Ионообменная смола	Ионообменная	Колоночная
	Гели, молекулярные сита	Гель-фильтрация, ситовая	Колоночная

Адсорбционная хроматография широко применяется в обоих вариантах — газо-адсорбционной и жидкостно-адсорбционной. В качестве неподвижной фазы (сорбента) применяются твердые вещества, обладающие развитой поверхностью и активными центрами, способными к обратимому взаимодействию с молекулами разделяемой смеси.

В распределительной хроматографии неподвижная фаза представляет собой жидкость, неподвижно закрепленную на пористом инертном носителе, несмешивающуюся с подвижной фазой (газ или жидкость). Разделение происходит за счет различной растворимости компонентов разделяемой смеси в подвижной и неподвижной фазе. Это приводит к различному соотношению концентраций вещества в обеих фазах, определяемому коэффициентом распределения; отсюда

и название этого варианта хроматографии. В сущности, разделение достигается за счет многократно повторенных актов экстракции.

Ионнообменная хроматография. Разделение компонентов смеси основано на установлении ионнообменного равновесия между ионнообменной смолой (неподвижная фаза) и электролитом (подвижная фаза). Ионнообменная хроматография существует только в жидкостном варианте.

Ситовая или гель-хроматография (гель-проникающая, гель-фильтрационная, молекулярно-ситовая) используется для разделения сложных смесей веществ с различными молекулярными массами. Используются материалы (гели) с заданной пористостью, способные избирательно удерживать молекулы определенного размера и формы. Другие молекулы более крупного размера беспрепятственно вымываются подвижной фазой. При этом компоненты смеси элюируются в порядке уменьшения молекулярной массы.

В ситовой хроматографии роль подвижной (ПФ) и неподвижной фаз (НФ) выполняет одна и та же жидкость — растворитель. Растворитель, находящийся внутри пор геля, выполняет роль НФ, а растворитель, перемещающийся вдоль зерен геля, представляет собой элюент или ПФ.

ЖИДКОСТНО-АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В выполняемой работе студент должен познакомиться с адсорбционной хроматографией в жидкостном варианте при различном аппаратурном оформлении:

- 1) колоночной (на оксиде алюминия или силикагеле);
- 2) тонкослойной на незакрепленном слое Al_2O_3 ;
- 3) тонкослойной на закрепленном слое сорбента (сорбфил или силуфол).

Характеристика адсорбента (неподвижная фаза)

Используемый адсорбент должен отвечать следующим требованиям:

- 1) не взаимодействовать с разделяемыми веществами и растворителем;
- 2) быть избирательным, т. е. обладать как можно большим различием в адсорбируемости веществ разделяемой смеси;
- 3) обладать максимальной поглотительной способностью.

При хроматографировании протекает два процесса — сорбция и десорбция. Скорость движения вещества через слой сорбента зависит от прочности связывания его с сорбентом, т. е. чем прочнее связывание, тем медленнее оно движется. На практике приходится учитывать природу подвергаемых разделению веществ, а также свойства сорбента и элюента.

Адсорбенты обычно делят на две основные группы: полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные). Следует помнить, что адсорбционное сродство полярных веществ к полярным адсорбентам значительно выше, чем у неполярных. Адсорбционная способность функциональных групп увеличивается в следующем порядке:



Наиболее часто в качестве полярных адсорбентов используются оксид алюминия, силикагель, гипс, цеолиты, целлюлоза, а в качестве неполярных — активированные угли, графитовая сажа.

Оксид алюминия Al_2O_3 — адсорбент амфотерного характера. На его поверхности имеется несколько типов активных адсорбционных центров. Одни из них избирательно сорбируют кислоты, другие — основания. На нем можно разделять различные смеси как в полярных, так и в неполярных растворителях. Активность оксида алюминия зависит от содержания в нем влаги. Не содержащий влаги Al_2O_3 имеет самую высокую активность и условно принимается за единицу. Оксид алюминия с необходимой активностью можно приготовить, смешивая свежепрокаленный оксид с необходимым количеством воды (по шкале Брокмана):

активность Al_2O_3	I	II	III	IV	V
количество воды, %	0	3	6	10	15

Силикагель — высушенный желатинообразный диоксид кремния, который получают из силиката натрия. Благодаря своей высокой пористости обладает значительно большей сорбционной емкостью, чем Al_2O_3 . Благодаря кислым свойствам своей поверхности (pH 3–5) достаточно прочно сорбирует основания. Поэтому на силикагеле основания, как правило, не хроматографируют.

Активность силикагеля также зависит от содержания в нем воды — чем меньше воды, тем выше его активность (по Брокману):

активность силикагеля	I	II	III	IV	V
количество воды, %	0	10	12	15	20

Характеристика элюента (подвижная фаза)

Способность элюента вытеснять адсорбированные на активных центрах молекулы исследуемых веществ (десорбция) зависит от полярности элюента. По возрастанию элюирующей способности элюенты могут быть составлены в так называемый **элюотропный ряд**, где они располагаются в порядке возрастания их полярности:

**н-алканы < циклоалканы < CCl_4 < бензол < CHCl_3 <
< диэтиловый эфир < ацетон < этилацетат < этанол <
< уксусная кислота < вода**

Элюотропный ряд сохраняет указанный порядок практически для всех полярных адсорбентов.

Для неполярных адсорбентов (активированный уголь, графитовая сажа), адсорбирующих преимущественно неполярные молекулы, элюотропный ряд имеет обратный порядок: элюирующая способность в этом ряду возрастает от воды к бензолу.

Лабораторная работа № 5 ХРОМАТОГРАФИЯ

Цель работы. Познакомиться с жидкостно-адсорбционной хроматографией в различном аппаратурном оформлении.

1. Колоночная хроматография: а) научиться готовить хроматографическую колонку для разделения смеси веществ; б) разделить смесь окрашенных веществ.

2. Тонкослойная хроматография в незакрепленном слое сорбента (Al_2O_3): а) научиться готовить пластинку с сорбентом; б) определить активность Al_2O_3 по Брокману.

3. Тонкослойная хроматография в закрепленном слое сорбента: а) подобрать систему растворителей для разделения смеси 2,4-ДНФГ карбонильных соединений; б) разделить и идентифицировать смесь 2,4-ДНФГ карбонильных соединений.

1. КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. РАЗДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА КОЛОНКЕ С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ ИЛИ СИЛИКАГЕЛЕМ

Подготовка хроматографической колонки. Обычно для хроматографического разделения смеси веществ используются стеклянные колонки диаметром 8–10 мм и емкостью 25–30 мл. Можно также применять бюретки соответствующих размеров, снабженные резино-

вой трубкой, винтовым зажимом и стеклянным наконечником. Перед сборкой колонку тщательно моют, сушат, помещают в нижнюю часть тампон из стеклянной или обычной ваты и закрепляют в штативе так, чтобы под колонкой мог поместиться приемник — коническая колбочка емкостью 25–30 мл или штатив с пробирками (рис. 27).

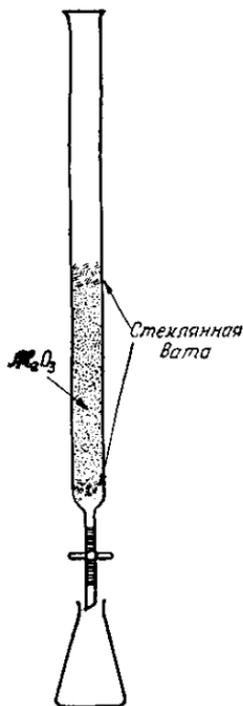


Рис. 27
Хроматографическая колонка

Оксид алюминия массой 4–6 г просеивают через сито с размером отверстий 0,25 мм или через сложенный втрое капроновый чулок, помещают в стакан и взмучивают в том растворителе (10–15 мл), который в дальнейшем будет применяться при разделении смеси веществ. В данной работе в качестве растворителя в зависимости от разделяемой смеси используется смесь ацетон — вода, 1:1, либо CCl_4 (см. табл. 9). Полученную суспензию сорбента небольшими порциями вливают в закрепленную в штативе колонку. Когда колонка будет наполнена, с верхней части ее стенок оставшийся сорбент смывают

тем же растворителем. Верхний слой сорбента должен быть достаточно ровным и плотным, иначе движущийся фронт веществ при разделении будет сильно искажен. Чтобы колонка заполнялась равномерно, по ней постукивают стеклянной палочкой, на которую натянута резиновая трубка. Когда сорбент окончательно осядет, в верхнюю часть колонки на 0,5 см выше поверхности сорбента помещают второй ватный тампон или кружок фильтровальной бумаги — для предохранения сорбента от взмучивания при последующем внесении в колонку растворов разделяемых веществ и растворителя. Растворитель должен вытекать из колонки со скоростью 30–40 капель в минуту. Если слой сорбента получится слишком плотным и нужная скорость не будет достигнута, ее увеличивают давлением воздуха на верхнюю часть колонки. Для этого можно использовать резиновую грушу.

Таблица 9

Смеси разделяемых веществ и растворители для элюирования

Смеси веществ	Растворитель для заполнения колонки и вытеснения 1-й фракции	Растворитель для вытеснения 2-й фракции
Азобензол — о-нитроанилин	Тетрахлорметан	Эфир
о-Нитроанилин — эозин	Ацетон — вода, 1:1	Вода
Малахитовый зеленый — эозин	Ацетон — вода, 1:1	Вода
о-Нитроанилин — флуоресцеин	Ацетон — вода, 1:1	Вода
Метилоранж — малахитовый зеленый	Ацетон — вода, 1:1	Вода
Метилоранж — кристаллический фиолетовый	Ацетон — вода, 1:1	Вода

Хроматографическое разделение смеси окрашенных веществ. Когда уровень растворителя в колонке опустится до верхнего тампона ваты, в колонку приливают заранее приготовленный раствор смеси веществ в минимальном количестве растворителя. Следует помнить, что во время работы сорбент всегда должен быть покрыт растворителем. В противном случае в сорбенте образуются воздушные пробки и вымывание зон становится неравномерным.

Остатки раствора разделяемой смеси смывают со стенок колонки небольшим количеством растворителя. Когда уровень раствора опустится до верхнего тампона, осторожно добавляют растворитель

(элюент) порциями по 2–3 мл. Если разделяют смесь окрашенных веществ, то по мере прохождения раствора по колонке появляются окрашенные зоны. Продолжая промывание колонки растворителем, вытесняют окрашенные зоны в приемники. Для вымывания всех зон можно изменять полярность растворителя. В данной работе для вытеснения второго красителя следует использовать другой растворитель (см. табл. 9).

Если делят смесь бесцветных веществ, то собирают в пробирки небольшие по объему (по 10–20 мл) фракции прошедшей через колонку жидкости (элюата). Затем при помощи тонкослойной хроматографии определяют в каждой фракции наличие или отсутствие вещества.

2. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ТСХ) В НЕЗАКРЕПЛЕННОМ СЛОЕ СОРБЕНТА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ Al_2O_3 ПО БРОКМАНУ

Подготовка пластинки с незакрепленным слоем сорбента.

Для хроматографии в тонких слоях используют оксид алюминия или силикагель. Оксид алюминия просеивают через сито с размером отверстий 0,25 мм или капроновый чулок, сложенный в три слоя.

В держатель (рис. 28а) вставляют тщательно вымытую и высушенную стеклянную пластинку размером 9×12 см, насыпают на нее просеянный сорбент и выравнивают слой с помощью специального валика или стеклянной палочки, на концы которой надеты кольца из резиновой трубки. При выравнивании слоя сорбента валик необходимо тянуть, а не катить. Слой сорбента не должен доходить до левого и правого краев пластинки на 0,5–1,0 см.

На пластинке на расстоянии 1 см от ее нижнего края помечают линию нанесения вещества (линию старта) с помощью тонкой нити или волоса, стараясь не нарушить слой сорбента. На линию старта с помощью специального капилляра наносят растворы веществ на расстоянии 1,0–1,5 см друг от друга и от края пластинки. Каждое вещество (смесь) наносят отдельным капилляром, слегка касаясь слоя сорбента, чтобы его не нарушить. Диаметр пятна нанесенного вещества должен быть не более 2–3 мм. Если нанесено мало вещества (маленькое пятно), то при хроматографировании получатся плохо видимые пятна, а если много, то получатся чересчур большие и плохой формы пятна, которые могут сливаться с пятнами соседних проб, имеющих близкую длину пробега.

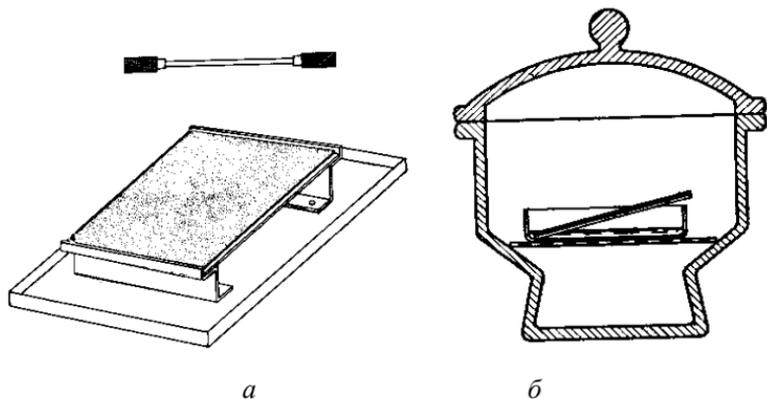


Рис. 28
Приборы для тонкослойной хроматографии

После испарения растворителя пластинку с нанесенными пробами помещают в наклонном положении в специальную кювету (хроматографическую камеру), на дно которой наливают растворитель или смесь растворителей («систему»). В качестве хроматографической камеры можно использовать обычный эксикатор, в который помещают чашку Петри с растворителем (рис. 28б).

Стартовая линия должна быть выше уровня растворителя (системы) на 3–5 мм, в противном случае нанесенные вещества смоет в кювету с растворителем. Растворитель начинает подниматься по пластинке за счет капиллярных сил. Фронт растворителя должен быть горизонтальным. Если растворитель поднимается не горизонтально, то пластинку сразу же вынимают из камеры, дают высохнуть и снова помещают в камеру, отрегулировав горизонтальный подъем растворителя смещением камеры. Ставить пластинку нужно осторожно, не увеличивая угла наклона и избегая ударов ее о стенки камеры, чтобы не сместить слой сорбента. После установки пластинки камеру закрывают крышкой для предохранения растворителя от испарения.

Через крышку хроматографической камеры наблюдают за продвижением растворителя по пластинке. После того как фронт растворителя поднимется почти до края пластинки (0,5 см до края), ее вынимают из камеры, слегка постукивают по ней, чтобы отметить положение фронта растворителя, и высушивают в вытяжном шкафу. Если хроматографируют неокрашенные вещества, то после высуши-

вания проявляют пятна, помещая пластинку в эксикатор с иодом или рассматривая ее при УФ освещении.

Затем измеряют расстояние от линии старта до линии финиша (Y — длина пробега растворителя) и расстояние от линии старта до середины пятна (X — длина пробега пятна вещества). Определяют фактор замедления R_f (читается эр эф): $R_f = X/Y$.

Величина R_f всегда меньше 1 и зависит от следующих основных факторов: 1) степени сродства вещества к сорбенту, 2) свойства сорбента и 3) природы элюента.

Определение активности Al_2O_3 по Брокману

При определении активности оксида алюминия используются растворы стандартных красителей в четыреххлористом углероде. Для этих красителей известны значения R_f на оксиде алюминия разной степени активности в CCl_4 .

На приготовленную пластинку наносятся растворы красителей, как описано выше. Хроматографирование проводят в четыреххлористом углероде. Пластинку высушивают в вытяжном шкафу (четырехлористый углерод неприятно пахнет). Для каждого красителя рассчитывают значение R_f и сравнивают эти значения с табличными данными (табл. 10).

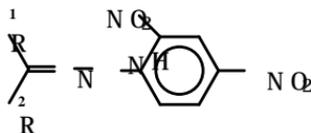
Таблица 10

Активность оксида алюминия по Брокману

Краситель	Активность по Брокману			
	II	III	IV	V
Азобензол	0,59	0,74	0,85	0,95
п-Метоксиазобензол	0,16	0,49	0,69	0,89
Судан желтый	0,01	0,25	0,57	0,78
Судан красный	0,001	0,1	0,33	0,56
п-Аминоазобензол	0,000	0,03	0,08	0,19

Рассчитанная активность для каждого красителя не всегда точно совпадает с табличными данными. Величина активности может иметь промежуточное значение (например: рассчитанная активность азобензола 0,65, это промежуточное значение между II и III, ближе к II). На основании рассчитанных значений делают вывод об активности оксида алюминия.

**3. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
В ЗАКРЕПЛЕННОМ СЛОЕ СОРБЕНТА.
РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ СМЕСИ
2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗОНОВ (ДНФГ)
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**



*Общая формула 2,4-динитрофенилгидразона (2,4-ДНФГ)
карбонильного соединения*

Пластинки с закрепленным слоем сорбента. Для ТСХ в закрепленном слое обычно используют силикагель, который наносят на пластинку вместе со связывающим веществом — крахмалом или гипсом. Пластинки можно готовить самому, а можно использовать готовые. До недавнего времени широко использовали пластинки «Силуфола», представляющего собой алюминиевую фольгу, покрытую слоем силикагеля и люминесцентного индикатора. Связывающее вещество — крахмал. Пятна вещества на силуфоле обнаруживали, освещая пластинку ультрафиолетовым светом. Если на пластинку не нанесен люминесцентный индикатор, то пятна вещества проявляют парами йода или другими веществами, которые дают окрашенные соединения с веществами на пластинках. Такие пластинки удобны в обращении, так как закрепленный слой механически прочен. В настоящее время используются пластинки «Сорбфил», которые отличаются от силуфола тем, что слой сорбента нанесен на полимерную пластинку.

2,4-ДНФГ карбонильных соединений интенсивно окрашены в желтый или красный цвет и видны на пластинках без дополнительного проявления. Поэтому 2,4-ДНФГ часто используются для идентификации карбонильных соединений методом ТСХ, как это использовано в работе № 11 «Ацетон» для подтверждения природы полученного продукта.

Подбор системы растворителей. При выполнении работы студент получает задачу (смесь 2,4-ДНФГ, состоящую из 2–3 веществ) и набор индивидуальных 2,4-ДНФГ («свидетели»), которые могут входить в состав задачи. Вещества растворяют в хлороформе (или хлористом метиле), каждое вещество в отдельной склянке. Для каждого раствора берется свой капилляр. Затем берут пластинку «Сорбфил»

или «Силуфол» размером 5×6 см (при необходимости отрезают от большей пластинки) и простым карандашом аккуратно, стараясь не повредить слой сорбента, намечают линию старта. Линия старта должна находиться на расстоянии 0,5–0,7 см от нижнего края пластинки. На этой линии помечают точки нанесения вещества, которые должны располагаться на расстоянии 0,5–0,8 см друг от друга и от края пластинки. Затем в эти точки наносят растворы веществ. Причем в центре наносят задачу, а по краям «свидетели». Вещества наносят тонким капилляром, слегка касаясь поверхности пластинки. Диаметр пятна не должен превышать 2 мм. После этого экспериментально подбирают систему растворителей, в которой смесь 2,4-ДНФГ будет четко разделяться, а пятна веществ (большая часть) на хроматограмме располагаться в районе значений R_f 0,4–0,8. В качестве элюента используют смесь гексана (петролейного эфира) и этилацетата (серного эфира), соотношение растворителей устанавливают опытным путем, постепенно увеличивая полярность системы (см. элюотропный ряд растворителей).

При подборе системы растворителей в хроматографическую камеру вначале наливают 3–5 мл неполярного растворителя (гексана или петролейного эфира), помещают в камеру пластинку и наблюдают, поднимаются пятна на хроматограмме или нет. Если пятна веществ не поднимаются, то пластинку вынимают из камеры и высушивают. А в камеру добавляют 0,5–1,0 мл полярного растворителя (этилацетат или диэтиловый эфир) и снова повторяют хроматографирование. Повторив несколько раз такую операцию, находят приблизительное соотношение растворителей в системе. Затем в мерном цилиндре готовят свежую систему растворителей и хроматографируют в ней вновь подготовленную пластинку с 2,4-ДНФГ. При малых и близких значениях R_f хроматографирование одной и той же пластинки можно повторить два или три раза в той же системе. Перед повторным хроматографированием пластинку необходимо высушивать. Пятна веществ на хроматограмме должны быть правильной формы (круглые или слегка вытянутые) и хорошо видны. Если пятно плохо видно, необходимо увеличить концентрацию вещества на пластинке. Для этого в одну и ту же точку наносят вещество несколько раз. Если пятно вещества имеет «хвост», необходимо уменьшить концентрацию вещества. Для этого разбавляют приготовленный раствор вещества.

Идентификация 2,4-ДНФГ. После хроматографирования сравнивают значения R_f соединений смеси и свидетелей и делают вывод о

составе анализируемой смеси. При необходимости повторяют хроматографирование в подобранной системе, исключив свидетели, которые заведомо не входят в состав смеси.

III.4. ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракцией (экстрагированием) называют процесс извлечения вещества из твердой смеси или раствора селективным растворителем — экстрагентом. Этот способ очистки и разделения веществ основан на различной растворимости подвергаемых очистке соединений и примесей в выбранном растворителе или в двух несмешивающихся растворителях.

Экстракция вещества как из твердой смеси (система «твердое вещество — жидкость»), так и из раствора (система «жидкость — жидкость») может проводиться в двух режимах — периодическом и непрерывном.

В зависимости от агрегатного состояния исходной смеси и особенностей проведения процесса различают следующие разновидности экстракции.

Периодическая экстракция в системе «твердое вещество — жидкость»:

— **мацерация** — твердое вещество экстрагируют многократно отдельными порциями растворителя при комнатной температуре;

— **дигерирование** — твердое вещество экстрагируют отдельными порциями растворителя при нагревании.

Непрерывная экстракция в системе «твердое вещество — жидкость»:

— **перколяция** — твердое вещество экстрагируют протекающим растворителем при комнатной температуре (рис. 29а). Подаваемый сверху растворитель просачивается через слой вещества и через открытый кран собирается в колбе-приемнике. Чтобы уменьшить количество растворителя, используют экстрактор Сокслета (рис. 29б), в который твердое вещество помещается в бумажном патроне. При нагревании колбы с экстрагентом пары растворителя конденсируются в холодильнике, стекая на экстрагируемое вещество. При наполнении экстрактора растворителем до уровня сгиба сливной трубки сифона, экстракт сбрасывается по сифону в перегонную колбу и процесс повторяется.

Непрерывная экстракция в системе «жидкость-жидкость» называется **перфорацией**. Вещество экстрагируют из раствора не-

прерывно циркулирующим растворителем (рис. 29в, г). Принцип действия перфоратора аналогичен описанному для аппарата Сокслета. Конструкция перфоратора зависит от того, является ли экстрагент более легкой или более тяжелой жидкостью по сравнению с раствором, из которого экстрагируется вещество.

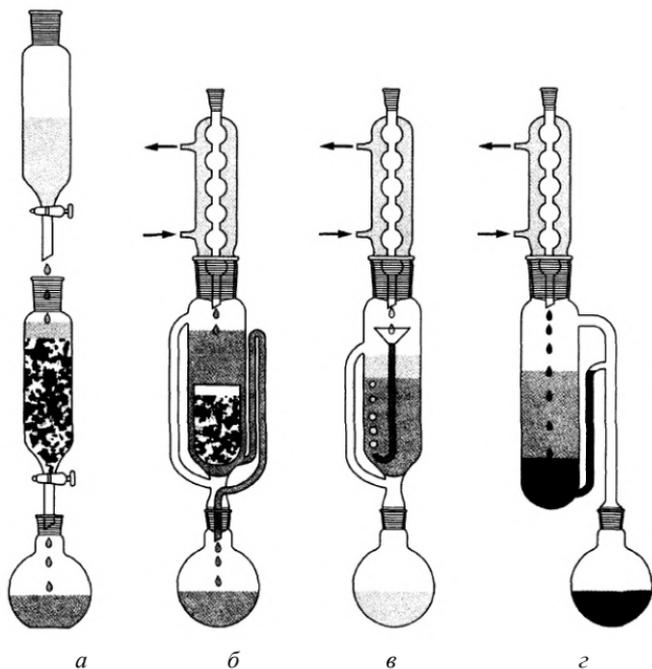


Рис. 29

Приборы для экстракции:

- а* — перколятор; *б* — экстрактор Сокслета; *в, г* — перфораторы для экстракции из жидкости более легким растворителем; *г* — более тяжелым растворителем.

Периодическая экстракция в системе «жидкость — жидкость»

Чаще экстракцию проводят периодическим способом, встряхивая раствор, взвесь или эмульсию (обычно водных), в которых находится извлекаемое вещество, с другим растворителем, не смешивающимся с водой, в котором данное вещество хорошо растворимо. Обычно в качестве растворителей для экстракции используют легко-

летучие жидкости — диэтиловый эфир, петролейный эфир, бензол, хлороформ и др.

Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами определяется законом распределения Нернста: отношение концентрации вещества, которое растворено в двух несмешивающихся и находящихся в равновесии жидких фазах, при определенной температуре есть величина постоянная. Эта величина называется коэффициентом распределения (K):

$$C_A/C_B = K,$$

где C_A — концентрация вещества в экстрагенте; C_B — концентрация вещества в исходном растворе.

Растворитель, применяемый для экстракции, должен лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель (вода), из которого это вещество экстрагируется. Следовательно, экстракция вещества легко осуществима в том случае, когда коэффициент распределения значительно больше 1 ($K > 100$). И наоборот, чем лучше растворимость вещества в воде, тем труднее достичь полноты его извлечения, тем больше приходится брать экстрагента или большее число раз повторять экстрагирование. Если для извлечения вещества предназначено определенное количество растворителя, то выгоднее проводить экстрагирование путем многократного использования небольших порций растворителя, чем проводить одну экстракцию всем количеством растворителя. Практически рекомендуется экстракцию проводить не менее 3–4 раз. Общий объем экстрагента составляет около 1/5 объема экстрагируемого раствора. Экстрагенты должны отвечать следующим требованиям:

- 1) практически не растворяться в воде;
- 2) хорошо растворять извлекаемое вещество;
- 3) не взаимодействовать ни с веществом, ни с водой;
- 4) иметь плотность, отличающуюся от плотности воды на 0,1–0,2 (от этого зависит скорость расслоения фаз);
- 5) не образовывать эмульсий;
- 6) легко удаляться из экстракта.

Экстрагирование органических веществ из водных растворов и разделение несмешивающихся жидкостей осуществляется с помощью толстостенных делительных воронок конической, цилиндрической или шарообразной формы (рис. 30). При работе с небольшими количествами веществ для экстракции можно использовать и капельные воронки такого же устройства, но изготовленные из более тонкого стекла.

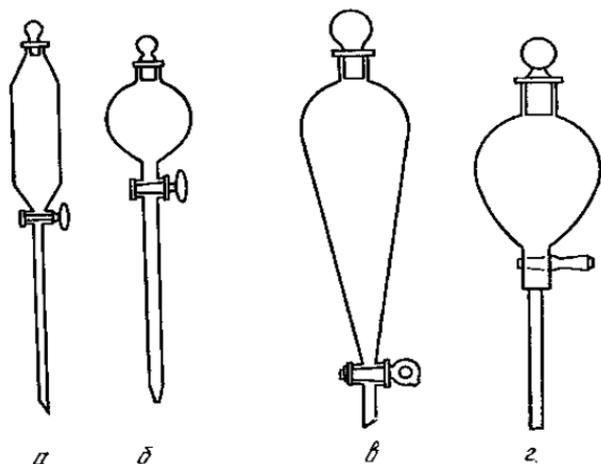


Рис. 30

Делительные воронки:

a — цилиндрическая; *b* — шарообразная; *v, z* — грушевидные.

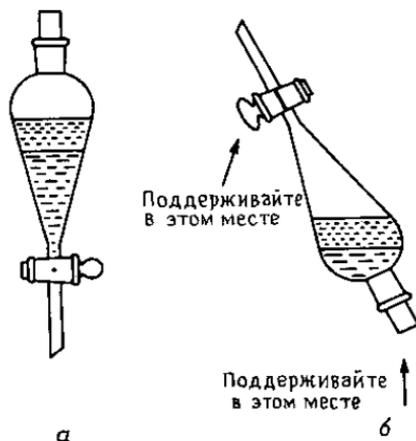


Рис. 31

Делительная воронка (*a*) и положение для выравнивания избыточного давления (*b*)

В делительную воронку, закрепленную на штативе, наливают при помощи обычной химической воронки раствор, который необходимо экстрагировать (рис. 31*a*). Затем приливают небольшое количе-

ство экстрагента (эфира или другого растворителя), плотно закрывают пробкой и переворачивают воронку, крепко придерживая одной рукой пробку, а другой кран. В этом положении необходимо ненадолго открыть кран или совместить отверстия на пробке и горле воронки для выравнивания избыточного давления, которое возникает вследствие испарения растворителя внутри воронки (рис. 31б). Затем кран закрывают, воронку переводят в горизонтальное положение, чтобы поверхность раздела между растворителем и водным раствором была наибольшей. Воронку энергично встряхивают в течение нескольких минут, придерживая кран и пробку.

Время от времени воронку переворачивают и открывают кран для выравнивания давления. После окончания взбалтывания делительную воронку укрепляют при помощи лапки и кольца на штативе, под кран обязательно подставляют колбу или стакан. После полного расслоения через кран сначала сливают нижний слой, а затем верхний.

Иногда при взбалтывании водных растворов с органическими растворителями образуются очень стойкие эмульсии. Для разрушения образовавшейся эмульсии можно применить насыщение водного слоя поваренной солью или прибавление нескольких капель высшего (C_5-C_6) спирта, или длительное отстаивание.

Следует иметь в виду, что вода растворяет эфир в количестве, равном примерно 10% от ее объема, а при экстрагировании кислых растворов растворимость эфира увеличивается.

Высаливание. Экстрагированию способствует прибавление к водному слою неорганических солей (хлорида натрия, сульфата аммония или других), так как последние понижают растворимость органического вещества и эфира в водном слое, что одновременно снижает потери эфира и вещества.

В качестве примеров можно привести высаливание ацетона при прибавлении к водному ацетону раствора хлорида натрия или карбоната калия, а также высаливание фенола. Последний заметно растворим в воде (7,9 г фенола растворяются в 100 г воды при 20°C), и поэтому для более полного выделения фенола из водных растворов их насыщают хлоридом натрия (на каждые 100 мл раствора обычно добавляют 20–25 г измельченной соли).

После проведения экстракции объединенные вытяжки (экстракт) очищают от посторонних веществ (чаще всего кислот, оснований, солей), увлеченных растворителем при экстракции. Для этого экстракт промывают, встряхивая несколько раз с разбавленным водным рас-

твором щелочи (карбоната или гидрокарбоната натрия) или кислоты и несколько раз промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Затем экстракт высушивают подходящим осушителем. После высушивания растворитель отделяют от осушителя декантацией или, лучше, фильтрованием через складчатый фильтр и отгоняют.

В тех случаях, когда экстрагируемое вещество извлекается медленно, применяют непрерывную экстракцию в специальных приборах (рис. 29в, г).

Высушивание жидких органических веществ (табл. 11). В жидких веществах в качестве примесей чаще всего бывает вода. Обычно высушивание органических жидкостей производится добавлением твердых неорганических осушителей, которые связывают воду в результате химического взаимодействия или путем образования гидратов.

Таблица 11

Твердые осушители, наиболее часто применяемые для высушивания органических соединений

Классы соединений	Можно применять	Нельзя применять
Углеводороды	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , P ₂ O ₅ , Na-металлический	
Галогенпроизводные углеводородов	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , P ₂ O ₅	Na-металлический NaOH, KOH
Спирты	CaO, Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , K ₂ CO ₃	CaCl ₂ , P ₂ O ₅ , Na-металлический
Альдегиды, кетоны	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , K ₂ CO ₃	KOH, NaOH, CaO, P ₂ O ₅
Амины	KOH, NaOH, CaO, K ₂ CO ₃	CaCl ₂ , P ₂ O ₅
Кислоты, сложные эфиры	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	KOH, NaOH, CaO, P ₂ O ₅ , Na-металлический
Простые эфиры	Na ₂ SO ₄ , NaOH, CaCl ₂ , CaO, KOH, Na-металл	
Нитросоединения	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	KOH, NaOH

Осушитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) производить быстрое и эффективное высушивание;
- 2) не взаимодействовать химически с высушиваемым органическим веществом;
- 3) не катализировать процессы окисления и полимеризации высушиваемых веществ.

При высушивании органических веществ рекомендуется брать небольшое количество измельченного осушителя (от 1 до 3% от массы вещества), чтобы снизить потери от адсорбции вещества осушителем. В тех случаях, когда количество воды велико и вследствие этого выделяется слой водного раствора осушителя, необходимо отделить этот слой, а жидкость обработать новой порцией осушителя. Иногда для ускорения процесса осушаемую жидкость нагревают с осушителем. Высушенную жидкость перед перегонкой необходимо отфильтровать от осушителя через складчатый фильтр или осторожно слить с осадка.

III.5. ВОЗГОНКА

Возгонкой (сублимацией) называют испарение твердого вещества с последующей конденсацией пара непосредственно в твердую фазу, минуя жидкую. Процесс, следовательно, протекает при температуре более низкой, чем температура плавления возгоняемого вещества.

К возгонке способны только те вещества, которые имеют достаточно высокую упругость пара в твердом состоянии при сравнительно невысокой температуре (иод, хинон, бензойная кислота и др.). Таких веществ сравнительно немного, а потому этот метод применяют как способ очистки и разделения смесей веществ, обладающих различной способностью к возгонке.

При повышении температуры давление пара увеличивается, и скорость возгонки возрастает. Однако повышать температуру можно до определенного предела во избежание разложения вещества. **Возгонку проводят при температуре более низкой, чем температура плавления возгоняемого вещества.**

Часто применяют возгонку в вакууме, что позволяет снизить температуру нагрева и увеличить скорость процесса. Скорость возгонки прямо пропорциональна давлению пара вещества при данной температуре и обратно пропорциональна внешнему давлению в приборе. Поскольку при пониженном давлении отношение плотность паров/остаточное давление выше, нежели при атмосферном давлении, число веществ, способных к сублимации в вакууме, существенно увеличивается.

Скорость возгонки также зависит от скорости удаления паров вещества от испаряющей поверхности. Для этого целесообразно пропускать над веществом слабый ток воздуха или инертного газа. В результате, с одной стороны, ускоряется процесс испарения, а с дру-

гой — пары вещества быстро охлаждаются и удаляются из зоны нагрева. На практике часто эти приемы используются одновременно.

Возгонка с целью очистки применяется прежде всего в тех случаях, когда очистка перекристаллизацией затруднена ввиду наличия смолистой или трудно отделимой примеси, а также вследствие слишком высокой или слишком малой растворимости данного вещества в обычных растворителях. К возгонке прибегают иногда и после предварительной очистки перекристаллизацией, что позволяет избежать повторных кристаллизаций.

Преимущества возгонки:

- 1) малые потери вещества;
- 2) высокая степень чистоты вещества.

Потери при перекристаллизации обычно во много раз превышают то количество примесей и загрязнений, которое должно быть удалено. Напротив, при возгонке нередки случаи, когда выход чистого продукта достигает 98–99%. Поэтому особенно желательно применение возгонки для очистки вещества, имеющегося в малом количестве (0,1 г).

Главным недостатком возгонки является ограниченность ее применения, так как к возгонке способны только вещества с высокой упругостью паров, а таких веществ немного.

Простейшие приборы для возгонки представлены на рисунке 32.

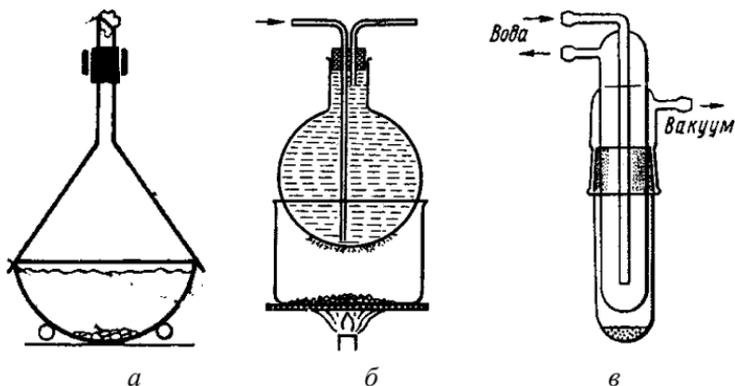


Рис. 32

Приборы для возгонки

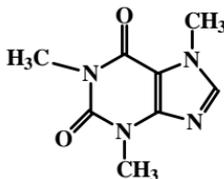
Подвергаемое возгонке вещество помещают на часовое стекло или в фарфоровую чашку (рис. 32а), покрывают круглым бумажным

фильтром с предварительно проколотыми в нем мелкими отверстиями. Поверх фильтра ставится коническая воронка, диаметр которой на несколько миллиметров меньше диаметра чашки. Отводную трубку воронки неплотно закрывают ватным тампоном. Перегородка из фильтровальной бумаги необходима для того, чтобы сублимат не падал обратно на возгоняемое вещество. Чашку с веществом осторожно нагревают на плитке или песчаной бане. Для охлаждения на внешнюю поверхность воронки помещают кусочек влажной ваты или ткани. Прибор такого типа легко приспособить для возгонки с одновременным пропусканием воздуха или инертного газа. Для этого через трубку воронки вводят газоподводящую трубку, нижний конец которой находится над поверхностью вещества.

Возгонку больших количеств можно осуществлять в стакане, на дно которого помещается возгоняемое вещество (рис. 32б). В стакан опускается круглодонная колба, охлаждаемая изнутри проточной водой. На внешней поверхности колбы оседают возогнаные кристаллы, которые необходимо время от времени удалять, прерывая возгонку.

Прибор с герметичным соединением может быть использован для возгонки в вакууме (рис. 32в). В широкую пробирку с отводом или в колбу Вюрца помещают вещество, а сверху на пробке вставляют пальцеобразный холодильник, на котором при возгонке осаждается вещество. Отвод пробирки (или колбы) присоединяют к вакуумному насосу.

Лабораторная работа № 6 ВЫДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА ИЗ ЧАЯ



Кофеин (1,3,7-триметил-2,6-дигидроксиурин)

Цель работы: познакомиться с методом выделения органического вещества из природного соединения:

- 1) методом экстракции выделить кофеин из чая;
- 2) очистить кофеин возгонкой в вакууме.

Реактивы:

- листовой чай — 25 г;
- дихлорметан (или хлороформ) — 90 мл.

Кофеин (1,3,7-триметил-2,6-дигидроксипурин) — наиболее важное производное пурина. Содержание его в листьях чая достигает 3%, в зернах кофе — 1,5%. Получают его и синтетически.

В колбу Эрленмейера помещают 25 г (или 10 пакетиков) чая и добавляют 225 мл кипящей воды. Смесь оставляют стоять на плитке в течение 7–10 мин без кипячения, затем декантируют жидкость в другую колбу Эрленмейера, а к чайным листьям добавляют 50 мл кипящей воды. Смесь выдерживают 5 мин и снова декантируют в колбу с первым экстрактом. Остатки чайных листьев можно отфильтровать через сложенный вчетверо бинт.

Дают жидкости остыть (можно охлаждать в холодной бане), переносят ее в делительную воронку и добавляют 30 мл дихлорметана. Энергично встряхивают воронку, проводят экстракцию (см. с. 79–80). Если при этом образовалась эмульсия, дают смеси постоять, а затем разрушают эмульсию, осторожно вращая слегка наклоненную воронку. Отделяют слой дихлорметана и повторяют экстракцию еще двумя порциями дихлорметана (по 30 мл). Экстракты соединяют, добавляют прокаленный сульфат натрия и оставляют на 20–30 мин для высушивания. Обратите внимание, что вода находится на поверхности дихлорметана, и, чтобы ее связать, осушитель в виде порошка аккуратно наносят на смоченную боковую поверхность колбы и осторожным вращением связывают воду.

Высушенный экстракт фильтруют **во взвешенную** перегонную колбу и отгоняют дихлорэтан, нагревая на водяной бане. Сухой остаток кофеина, распределенный по всей внутренней поверхности колбы, представляет собой зеленоватый порошок. Масса около 0,25 г.

Очистку можно провести возгонкой в вакууме на приборе, изображенном на рисунке 32в, обогревая колбу воздушной баней. Также возгонку можно провести на упрощенной установке при атмосферном давлении. Для этого в реакционной колбе, в которой находится кофеин, укрепляют с помощью резинового или бумажного кольца на расстоянии 0,5–1 см от дна широкую пробирку, наполненную толченым льдом. Колбу обогревают воздушной баней, равномерно прогревая бока колбы.

Очищенный кофеин — белые тонкие шелковистые иглы, т. пл. 238°C.

Можно очистить кофеин перекристаллизацией из горячей воды.

Возгонка кофеина из сухого чая. Небольшое количество растертого чая помещают на часовое стекло и накрывают его вторым часовым стеклом. Осторожно нагревая, наблюдают возгонку кофеина, который оседает на верхнем стекле в виде длинных слегка окрашенных игл.

Качественная реакция. К 10 мг кофеина приливают 10 капель 5%-ного пероксида водорода, 1 каплю 25%-ной соляной кислоты и выпаривают на водяной бане. Остаток тотчас увлажняют небольшим количеством водного раствора аммиака. Появляется пурпуровая окраска.

IV. СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

IV.1. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

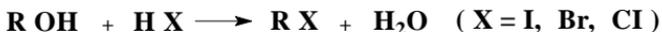
Для введения атома галогена в молекулы органических соединений можно использовать реакции различных типов:

1) реакции **радикального замещения** (галогенирование алканов, алкенов, карбонильных соединений);

2) реакции **электрофильного присоединения** (галогенирование и гидрогалогенирование алкенов и алкинов);

3) реакции **нуклеофильного замещения** при насыщенном атоме углерода (замещение галогена в галогеналканах на другой галоген, замещение OH группы на галоген).

Замещение гидроксильной группы спиртов на атом галогена имеет важное значение, так как спирты обычно более доступны, чем галогеналканы. Наиболее простой способ замещения группы OH на галоген — это реакция спиртов с галогеноводородами или с их концентрированными водными растворами:



Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения. Реакционная способность галогеноводородных кислот, действующих как источник нуклеофила и как катализатор, падает в последовательности



Реакции первичных спиртов обычно идут по механизму S_N2, третичных, аллильных и бензильных — по S_N1.

Условия протекания реакции зависят от строения спирта и природы галогеноводородной кислоты. Наиболее легко вступают в эту реакцию третичные спирты и спирты аллильного и бензильного типа. Хуже всего реагируют первичные спирты. В таких случаях процесс активируют, превращая гидроксильную группу в хорошо уходящую группу (например, –OSO₃H) добавлением серной кислоты (см. работу «2-Бромпропан»).

Замещение гидроксильной группы спиртов на атом галогена под действием галогеноводородных кислот сопровождается побочным образованием алкенов в результате дегидратации, продуктов перегруппировки углеродного скелета, а также образованием простого эфира в результате конкурирующей нуклеофильной реакции, где в роли нуклеофила выступает молекула спирта (см. схему побочной реакции в работе № 7 «2-Бромпропан»).

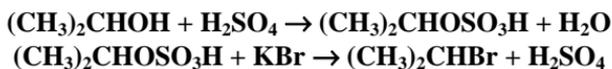
Реакция спиртов с галогеноводородными кислотами обратима. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону целевого продукта, надо отгонять воду или алкилгалогенид, если он обладает достаточно низкой температурой кипения. Галогеноводородную кислоту применяют максимально высокой концентрации или заменяют ее смесью соответствующей соли и серной кислоты.

Более общим способом превращения спиртов в галогенопроизводные является действие на спирты галогенидами фосфора (PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PI_3) или тионилхлоридом (SOCl_2). Реакция протекает в мягких условиях — при комнатной температуре или при охлаждении, нагревание требуется только при получении высших первичных алкилгалогенидов.

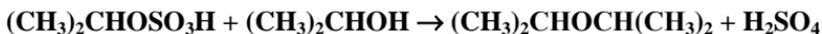
Реакция присоединения галогена к непредельным соединениям протекает без катализатора с образованием вицинальных галогенпроизводных.

Лабораторная работа № 7 2-БРОМПРОПАН

Основная реакция:



Побочная реакция:



Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями получения галогеналканов реакцией нуклеофильного замещения гидроксильной группы на галоген;
- 2) научиться работать с низкокипящим соединением.

Реактивы:

- изопропиловый спирт — 7,5 мл (0,1 моль);
- бромид калия — 7,5 г (0,063 моль);
- серная кислота концентрированная — 10 мл.

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
2-Пропанол					
2-Бромпропан					
Изо-С ₃ Н ₇ -О-изо-С ₃ Н ₇					
Серная кислота					
КВг					

Собирают установку, состоящую из круглодонной колбы емкостью 100–150 мл, дефлегматора, длинного холодильника Либиха, алонжа и приемника (рис. 14). Так как 2-бромпропан летуч, то для уменьшения потерь за счет испарения его собирают в ледяную воду. Для этого в приемник наливают немного воды, добавляют несколько кусочков льда и опускают кончик алонжа в воду. После того как установка будет собрана, от нее отделяют круглодонную колбу, вливают в нее 7,5 мл изопропилового спирта, добавляют 5 мл воды и при постоянном помешивании и охлаждении постепенно приливают 10 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают в ледяной бане и добавляют 7,5 г тонко измельченного бромида калия. **Во избежание растрескивания шлифа колбы на нем не должно оставаться кристалликов бромида калия.** Колбу с реакционной смесью сразу же присоединяют к дефлегматору. **Прибор должен быть герметичным, чтобы избежать потерь целевого продукта.**

Реакционную смесь нагревают на песочной или воздушной бане. Если установка собрана герметично, то при нагревании (до начала отгонки 2-бромпропана) будет наблюдаться пробулькивание пузырьков воздуха через воду в приемнике. Если при нагревании реакционная смесь в колбе начнет сильно пениться, то нагревание на короткое время прекращают.

Об окончании реакции судят по нескольким признакам: а) реакционная смесь в колбе станет гомогенной; б) в приемник перестанут переходить маслянистые капли, опускающиеся на дно; в) температура перегонки поднимется до 80°C (т. кип. азеотропа изопропилового спирта с водой).

По окончании реакции 2-бромпропан тщательно отделяют от воды при помощи делительной воронки (слой 2-бромпропана внизу) в сухую плоскодонную колбу. Колбу охлаждают в ледяной бане и добавляют по каплям (при охлаждении и встряхивании) концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде от-

дельного слоя под 2-бромпропаном (обычно добавляют около 1/2 от объема 2-бромпропана). Серная кислота добавляется для освобождения 2-бромпропана от примесей побочного продукта — диизопропилового эфира (см. схему побочной реакции) и воды. Смесь периодически осторожно перемешивают, пока слой 2-бромпропана не становится прозрачным.

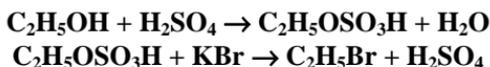
Собирают прибор для простой перегонки (рис. 11). 2-Бромпропан отделяют от серной кислоты при помощи делительной воронки (слой кислоты внизу) и сливают в перегонную колбу емкостью 50 мл. Бромэтан перегоняют, нагревая на водяной бане. Приемник (мерную пробирку) помещают в охлаждающую смесь.

Выход 2-бромпропана около 4–5 г.

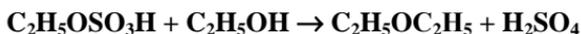
Литературные данные: т. кип. 59,4°C, n_D^{20} 1,4251, d_4^{20} 1,3140.

Лабораторная работа № 8 БРОМЭТАН

Основная реакция:



Побочная реакция:



Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями получения галогеналканов реакцией нуклеофильного замещения гидроксильной группы на галоген;
- 2) научиться работать с легколетучим соединением (т. кип. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 38°C).

Реактивы:

- этиловый спирт 95%-ный — 7 мл (0,115 моль);
- бромид калия — 10 г (0,084 моль);
- серная кислота концентрированная — 13 мл.

Таблица 13

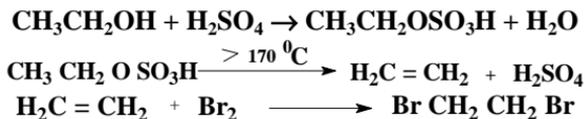
Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Этанол					
Бромэтан					
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$					
Серная кислота					
KBr					

Бромэтан получают по методике, описанной для 2-бромпропана. Бромэтан чрезвычайно летуч, а потому получить его с хорошим выходом удастся только при тщательной работе. Студент получает хорошую тренировку по работе с летучими веществами.

Литературные данные бромэтана: т. кип. 38,4°C, 40,0°C, n_D^{20} 1,4239, d_4^{20} 1,4604.

Лабораторная работа № 9 1,2-ДИБРОМЭТАН



Одновременно протекает побочная реакция — окисление спирта серной кислотой, в результате которой образуется ряд продуктов: оксид углерода (IV), оксид серы (IV).

Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями получения галогеналканов реакцией электрофильного присоединения галогена к алкену;
- 2) освоить технику эксперимента по получению, очистке и введению в реакцию газообразного соединения — этилена.

Реактивы:

- этиловый спирт — 11,3 мл (0,175 моль);
- бром — 2,5 мл (7,85 г; 0,047 моль);
- серная кислота концентрированная — 45 мл (1,7 моль).

Таблица 14

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Этанол					
Бром					
Серная кислота					

Собирают прибор, изображенный на рисунке 33. **Необходимо обратить особое внимание на тщательность сборки прибора и проверить его на герметичность.**

В круглодонную колбу емкостью 150–250 мл вливают 4 мл спирта и затем осторожно, при помешивании, прибавляют 11,3 мл

серной кислоты. Для уменьшения вспенивания реакционной смеси насыпают в колбу около 5 г крупного сухого песка, отсеянного от мелких частиц. Полезно также прибавить безводного сульфата алюминия, действующего каталитически. Колбу закрывают пробкой с капельной воронкой и присоединяют к установке.

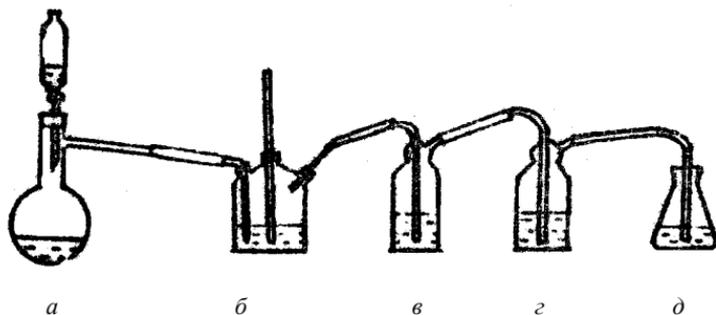


Рис. 33

- Прибор для получения 1,2-дибромэтана:
a — колба со спиртом и серной кислотой;
б — предохранительная трехгорлая склянка;
в — промывная склянка Дрекселя с раствором NaOH;
г — склянка Дрекселя с бромом;
д — поглотительная склянка.

Колбу нагревают на воздушной бане. Как только начнется выделение этилена, из капельной воронки начинают медленно прибавлять смесь из 7 мл спирта и 11,2 мл серной кислоты.

Выделяющийся этилен пропускают через предохранительную трехгорлую склянку, на дно которой налито немного воды, затем через промывную склянку с 10%-ным раствором гидроксида натрия для поглощения оксида серы (IV). Этилен, очищенный от оксида серы, пропускают через промывную склянку, содержащую бром и небольшое количество воды (вода должна образовывать над бромом слой в 1 см) для уменьшения потерь брома вследствие испарения. Отводная трубка от прибора должна быть опущена в колбу (поглотительная склянка), содержащую раствор гидроксида натрия.

Во время работы уровень воды в трубке предохранительной склянки должен быть на 15–20 см выше уровня воды в самой склянке. Если этого не наблюдается, нужно проверить герметичность всех соединений в установке.

Пропускание этилена ведут до тех пор, пока бром не вступит полностью в реакцию, о чем можно судить по обесцвечиванию рас-

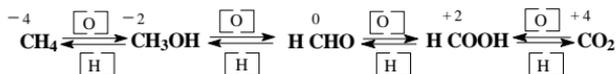
твора брома. Затем промывные склянки отсоединяют от прибора и нагревание прекращают. Содержимое склянки z с реакционной смесью переливают в делительную воронку, отделяют дибромэтан, промывают водой, разбавленным раствором щелочи, еще раз водой, взятыми по 10 мл. Тщательно отделив воду, сливают дибромэтан в сухую плоскодонную колбу и высушивают, добавляя хлорид кальция. Собирают прибор для простой перегонки (рис. 11). Затем, отфильтровав осушитель, сливают дибромэтан в колбу Вюрца и перегоняют продукт, собирая фракцию в интервале 129–132°C.

Выход около 7,5 г.

Литературные данные: т. кип. 131,0°C, n_D^{20} 1,5379, d_4^{20} 2,1816.

IV.2. ОКИСЛЕНИЕ

В неорганической химии известны два определения окисления: потеря электронов или увеличение степени окисления. Применение этих определений в органической химии, хотя они и сохраняют корректность, сталкивается со значительными трудностями. В отдельных органических реакциях окисления и восстановления происходит прямой перенос электронов, тогда как механизм большинства органических окислительно-восстановительных реакций не включает стадии непосредственного переноса электрона. Что касается степени окисления, то иногда это понятие легко применить. Например, степень окисления атома углерода в метане -4 , в метаноле -2 , в муравьином альдегиде 0 , в углекислом газе $+4$, т. е. изменяется в пределах от -4 до $+4$.



Однако в большинстве случаев попытки применения этой концепции приводят к дробным значениям или к абсурду. Так, степень окисления углерода в пропане равна $-2,67$, в бутане $-2,5$. Однако химики-органики не считают, что она иная, чем в метане. Поэтому в органической химии реакцией окисления принято считать введение в молекулу атома кислорода и (или) потерю атомов водорода.

Реакция окисления используется в органической химии как для получения различных кислородсодержащих соединений, так и для определения строения веществ по продуктам окисления. Направление и интенсивность действия окислителя на органические соединения

зависят от характера окисляемого вещества, природы окислителя, температуры, рН среды, катализатора и др. Механизм окисления также может быть различным в зависимости от условий процесса.

Специфичность окисления различных органических соединений настолько зависит от строения, что другие факторы (температура, растворитель и др.) не являются определяющими. Имеющиеся экспериментальные данные позволили сделать вывод об относительной легкости протекания реакции для различных классов соединений:



а также в ряду одного класса:



Существует большой выбор соединений, применяемых в качестве окислителей: перманганат калия, оксид хрома (VI), хромовая смесь, азотная кислота, оксид свинца (IV), оксид селена (IV), пероксид водорода, хлорид железа (III) и многие другие.

При окислении алканов конечными продуктами реакции являются карбоновые кислоты, хотя в определенных условиях можно получить и некоторые промежуточные соединения — спирты, альдегиды или кетоны.

Алкильные группы предельных углеводородов нормального строения окисляются лишь в жестких условиях. Значительно легче идет окисление, если они находятся при двойной связи или у ароматического ядра. В лабораторной практике окисление алкилпроизводных ароматического ряда до кислот осуществляют хромовой кислотой (дихромат натрия или калия в серной кислоте), перманганатом калия в щелочной среде, азотной кислотой.

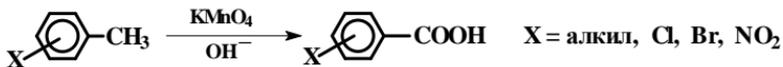
Для окисления спиртов применяют соединения марганца (VII) и, особенно часто, хрома (VI). Часто используют хромовую кислоту $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, оксид хрома (VI) CrO_3 в разбавленной серной кислоте (реактив Джонса) и другие окислители. Вторичные спирты окисляются легче первичных, образуя кетоны с хорошими выходами. Третичные спирты более устойчивы к окислителям. Их окисление проходит лишь в жестких условиях с разрывом углеродной цепи и образованием кислот и кетонов.

Меры предосторожности. Будьте осторожны при работе с кислотами (хромовой, азотной), одевайте защитные очки и перчатки!

Лабораторная работа № 10

ПОЛУЧЕНИЕ

АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ



Ароматические карбоновые кислоты

Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями реакции окисления алкилзамещенных ароматических углеводородов;
- 2) получить и очистить карбоновую кислоту.

ОБЩАЯ МЕТОДИКА

Смесь 3 г перманганата калия, 1 г карбоната натрия, 75 мл дистиллированной воды и 1 г алкилзамещенного ароматического соединения кипятят 2 ч с обратным холодильником (в колбу следует поместить «кипелки»).

Для разрушения избытка KMnO_4 прибавляют по каплям этиловый спирт и нагревают еще некоторое время. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, на фильтре остается оксид марганца IV. Фильтрат подкисляют разбавленной (1:1) соляной или серной кислотой.

Выпавшую после охлаждения карбоновую кислоту отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе. Перекристаллизовывают кислоту из воды или спирта и определяют температуру плавления.

Выход кислоты около 1 г.

По этой методике можно синтезировать многие ароматические карбоновые кислоты. Т. пл. некоторых из них приведены в таблице 15.

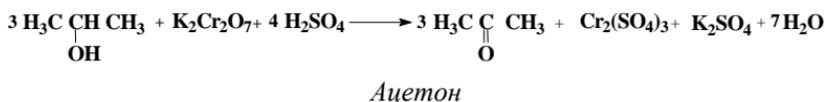
Таблица 15

Температуры плавления ароматических карбоновых кислот, °С

№	Название кислоты	Т. пл., °С
1	Бензойная кислота	122
2	о-Нитробензойная кислота	147
3	п-Нитробензойная кислота	240

№	Название кислоты	Т. пл., °С
4	Фталевая кислота	191
5	Терефталевая кислота	300
6	о-Хлорбензойная кислота	142
7	п-Хлорбензойная кислота	243
8	п-Бромбензойная кислота	253
9	α-Нафтойная кислота	161
10	β-Нафтойная кислота	184

Лабораторная работа № 11 АЦЕТОН



Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями реакции окисления вторичных спиртов. Получить ацетон;
- 2) для идентификации продукта, кроме физических констант, применить идентификацию посредством производного — 2,4-ДНФГ ацетона и идентифицировать его методом ТСХ.

Реактивы:

- 2-Пропанол — 10 мл (0,131 моль);
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 12,8 г (0,044 моль);
- серная кислота концентрированная — 10 мл.

Таблица 16

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
2-Пропанол					
Ацетон					
Серная кислота					

В двугорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, наливают изопропиловый спирт. Затем в небольшом стакане растворяют дихромат калия в 30 мл дистиллированной воды и осторожно при помешивании прили-

вают 10 мл концентрированной H_2SO_4 . Полученный раствор хромовой смеси не должен охлаждаться, чтобы бихромат калия не выпадал в осадок. Поэтому стакан с хромовой смесью держат на теплой плитке. (Лучше использовать дихромат натрия, так как он лучше растворяется в воде и не выкристаллизовывается из раствора.)

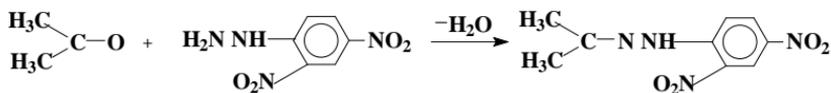
Через капельную воронку прибавляют к изопропиловому спирту по 1–2 мл хромовой смеси. Сразу начинается реакция окисления, которая сопровождается сильным разогреванием реакционной смеси. Прибавление последующих порций окислителя ведут с такой скоростью, чтобы поддерживать постоянное равномерное кипение. После прибавления всей хромовой смеси и окончания самопроизвольного кипения реакционную смесь нагревают на горячей водяной бане в течение 10 мин.

Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры (помните, что ацетон летуч и вскрывать прибор можно только после полного охлаждения реакционной смеси), заменяют обратный холодильник на дефлегматор, соединенный с нисходящим холодильником (рис. 15), и отгоняют полученный ацетон на водяной бане. Собирают фракцию, кипящую в пределах 55–58°C.

Выход ацетона около 5 г.

Литературные данные: т. кип. 56,2°C, n_D^{20} 1,3588, d_4^{20} 0,7899.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ 2,4-ДНФГ АЦЕТОНА МЕТОДОМ ТСХ. ПОЛУЧЕНИЕ 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗОНА (2,4-ДНФГ) АЦЕТОНА

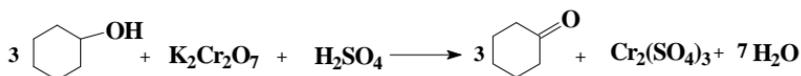


0,1–0,2 мл полученного ацетона смешивают с 1 мл 10%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в диметилформаменте (ДМФА), подкисляют 2–3 каплями концентрированной соляной кислоты, энергично перемешивают и охлаждают. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровывают на воронке-гвоздике (рис. 10в), промывают разбавленным ацетоном (2:1) или 50%-ным спиртом, сушат на воздухе.

Полученный 2,4-ДНФГ ацетона идентифицируют с заведомым образцом 2,4-ДНФГ ацетона методом ТСХ (как в работе «Хроматография») или по температуре плавления смешанной пробы.

Литературные данные: т. пл. 2,4-ДНФГ ацетона 128,0°C.

Лабораторная работа № 12 ЦИКЛОГЕКСАНОН



Циклогексанон

Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями реакции окисления вторичных алициклических спиртов. Получить циклогексанон;
- 2) идентифицировать циклогексанон через его производное — 2,4-ДНФГ методом ТСХ.

Реактивы:

- циклогексанол — 5,3 мл (0,05 моль);
- дихромат калия — 4,9 г (0,0166 моль);
- серная кислота концентрированная, диэтиловый эфир, карбонат калия.

Таблица 17

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Циклогексанол					
Циклогексанон					
Серная кислота					

Готовят в стакане окислительную смесь из дихромата калия, 60 мл дистиллированной воды и 4,1 мл концентрированной серной кислоты, как описано в работе «Ацетон». Затем смесь охлаждают примерно до 10°C.

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, заливают 5,3 мл циклогексанола и 10 мл эфира. Затем из капельной воронки постепенно добавляют окислительную смесь. Периодически колбу встряхивают. Температура в колбе не должна превышать 25°C. Если эфир начинает кипеть, то реакцию смесь охлаждают, опуская колбу в баню с холодной водой. После окончания прибавления окислительной смеси колбу встряхивают еще 20–30 мин.

По окончании реакции полученную смесь помещают в делительную воронку и отделяют эфирный слой. Водный слой экстрагируют эфиром (два раза по 8 мл). Объединенные эфирные вытяжки встряхивают с безводным карбонатом калия, отделяют от него и су-

шат сульфатом натрия или магния. Далее отгоняют на водяной бане эфир и перегоняют циклогексанон из колбы с небольшим дефлегматором, собирая фракцию с т. кип. 150–155°C.

Выход около 4 мл.

Литературные данные: т. пл. 155,6°C, n_D^{20} 1,4498, d_4^{20} 0,9455.

Полученный циклогексанон идентифицируют по температуре кипения, показателю преломления и по производному — 2,4-динитрофенилгидразону циклогексанона, как описано в работе № 11 «Ацетон».

Т. пл. 2,4-ДНФГ циклогексанона 162,0°C.

IV.3. АЦИЛИРОВАНИЕ

Ацилирование — это введение в органическое соединение остатка карбоновой кислоты $R-CO-$, называемого **ацилом**. В зависимости от R ацил имеет более конкретное название ($H-CO$ — формил, CH_3-CO — ацетил, C_6H_5-CO — бензоил, CH_3-CH_2-CO — пропионил, и т. д.), в связи с этим и реакции ацилирования носят соответствующие названия: реакция формилирования ($R=H$), ацетилирования ($R=CH_3$), бензоилирования ($R=C_6H_5$) и т. п.

Ацилирующими агентами могут быть не только кислоты, но и их производные $R-CO-X$: галогенангидриды ($X=Cl, Br$), ангидриды ($X=OCOR'$), эфиры ($X=OR'$), амиды ($X=NH_2$).

Ацилируемые вещества могут быть:

- **аминами (первичными или вторичными), аммиаком, гидразинами (N-нуклеофилы);**
- **спиртами, фенолами, водой (O-нуклеофилы);**
- **тиолами (S-нуклеофилы);**
- **аренами, метиленактивными соединениями (C-нуклеофилы).**

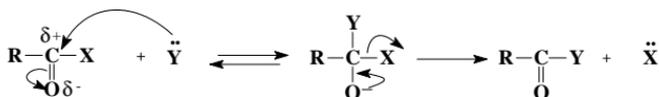
Почти всегда ацил замещает в ацилируемом соединении водород. Наиболее легко замещается водород, связанный с атомом азота (N-ацилирование) или кислорода (O-ацилирование), возможно также S- и C-ацилирование. Широко известная реакция этерификации (образование сложного эфира при взаимодействии спирта и кислоты) является разновидностью реакции ацилирования:



В этой реакции на ацил замещается водород, связанный в молекуле спирта с атомом кислорода, т. е. идет процесс O-ацилирования.

Подобным образом ведут себя и фенолы.

Ацилирование представляет собой реакцию нуклеофильного замещения фрагмента X в кислоте и ее производных на нуклеофил (Y). Механизм реакции ацилирования включает стадию присоединения нуклеофила по связи C=O с образованием тетраэдрического интермедиата с последующим элиминированием группы X:



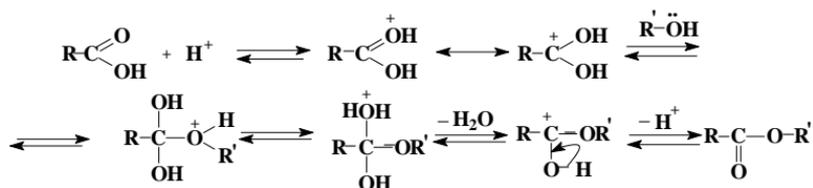
Из схемы следует: чем больше величина положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы субстрата и чем выше нуклеофильность реагента, тем выше скорость реакции. По ацилирующей способности производные карбоновых кислот располагаются в следующий ряд:

галогенангидрид > ангидрид > кислота > сложный эфир > амид

Реакция между соединениями, обладающими высокой ацилирующей способностью (например, галогенангидридом кислоты), и соединениями, являющимися хорошими нуклеофилами (например, аминами), может проходить без катализатора очень активно и даже требовать охлаждения. Так получают амиды и алкиламиды карбоновых кислот.

В других же случаях ацилирование проходит только в присутствии катализатора при повышенной температуре. Например, кетоны из аренов по реакции Фриделя — Крафта получают в присутствии кислот Льюиса. Реакция этерификации в большинстве случаев требует добавки сильной кислоты (серной, фосфорной, сульфокислоты, пропускания хлороводорода и т. п.). Почти всегда роль катализатора заключается в увеличении положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы ацилирующего агента, что способствует более быстрому присоединению молекулы нуклеофила.

В случае реакции этерификации механизм реакции при кислотном катализе может быть представлен следующей схемой:

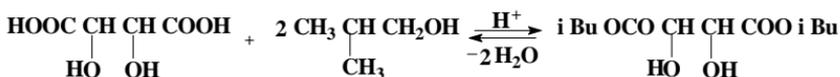


Реакция этерификации обратима. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования сложного эфира, используют либо избыток одного из реагентов (обычно спирта), либо удаляют воду путем азеотропной отгонки с ловушкой Дина — Старка (см. работы № 13, 14), либо отгоняют получаемый сложный эфир, если он имеет более низкую температуру кипения, чем исходные вещества (например, при получении эфиров муравьиной кислоты).

Сильное влияние на процесс этерификации оказывают пространственные факторы. С увеличением объема радикала в спирте скорость этерификации понижается. При переходе от первичных спиртов к третичным резко падает выход эфиров.

Реакцию ацилирования можно вести и при основном катализе. Увеличение электронной плотности на атоме-нуклеофиле также облегчает образование промежуточного комплекса. Например, ацилирование фенолов галогенангидридами кислот ведут в присутствии раствора щелочи (реакция Шоттена-Баумана) (см. работу № 16 «2-Бензоафтол»).

Лабораторная работа № 13 ДИИЗОБУТИЛОВЫЙ ЭФИР ВИННОЙ КИСЛОТЫ



Диизобутиловый эфир винной кислоты

Цель работы:

1) ознакомиться с условиями реакции этерификации с газообразным катализатором (HCl, способ А) и твердым катализатором — п-толуолсульфокислотой (способ Б);

2) освоить технику получения, очистки и введения в реакцию газообразного вещества;

3) ознакомиться с азеотропной отгонкой.

Реактивы:

- винная кислота (кристаллогидрат) — 3,1 г (0,0165 моль);
- изобутиловый спирт — 7,5 мл (0,1 моль)*;
- бензол — 30 мл**;
- хлорид аммония — 30 г;
- концентрированная серная кислота, лед, сода.

* При использовании ловушки Дина — Старка объемом меньше 7 мл количество спирта может быть уменьшено в 2 раза, бензола — в 1,5–2 раза; при

объеме ловушки 12–15 мл количество спирта лучше увеличить до 10 мл (часть спирта в виде азеотропа уносится в ловушку, время реакции возрастает).

** Бензол является **канцерогеном**, работайте аккуратно!

Таблица 18

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Винная кислота					
Изобутиловый спирт					
Диизобутилтарtrat					
Бензол					
Азеотроп бензол — вода					

Способ А.

Собирают прибор, изображенный на рисунке 34. Работа проводится в вытяжном шкафу.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают указанное количество винной кислоты, изобутилового спирта и бензола. Затем начинают насыщать реакционную смесь хлороводородом, получаемым в колбе Вюрца действием концентрированной серной кислоты на сухой хлорид аммония. Серную кислоту прибавляют по каплям таким образом, чтобы через склянку Дрекселя с концентрированной H_2SO_4 проскакивало 1–2 пузырька HCl в секунду. Проверяют герметичность установки с помощью влажной индикаторной бумажки или палочки, смоченной концентрированным раствором аммиака. Конец насыщения определяют по выходу хлороводорода из холодильника (30–50 мин).

После этого реакционную смесь нагревают на плитке, не прекращая пропускания хлороводорода, до тех пор пока не прореагирует винная кислота (исчезнет осадок в реакционной колбе) и уровень воды в ловушке Дина — Старка не перестанет увеличиваться.

Реакционную смесь охлаждают, не прекращая тока HCl (иначе реакционную смесь может засосать в пустую склянку Дрекселя, выполняющую роль предохранительной склянки), убирают трубку, по которой поступал HCl , а отверстие зарывают пробкой. Содержимое ловушки сливают в мерный цилиндр, возобновляют нагревание и отгоняют оставшийся в реакционной колбе бензол в освобожденную ловушку Дина — Старка. К концу отгонки следует внимательно следить за тем, чтобы, полностью отогнав растворитель и избыточный изобутиловый спирт, не осмолить продукт реакции. После этого кол-

бу охлаждают и заливают в нее раствор соды (30–40 мл воды + 4 г соды) с кусочками льда, следя за тем, чтобы среда была щелочной. Если растворитель удален не полностью, продукт реакции останется в виде масла на поверхности водного раствора и его придется оставить до следующего занятия до испарения бензола и спирта.

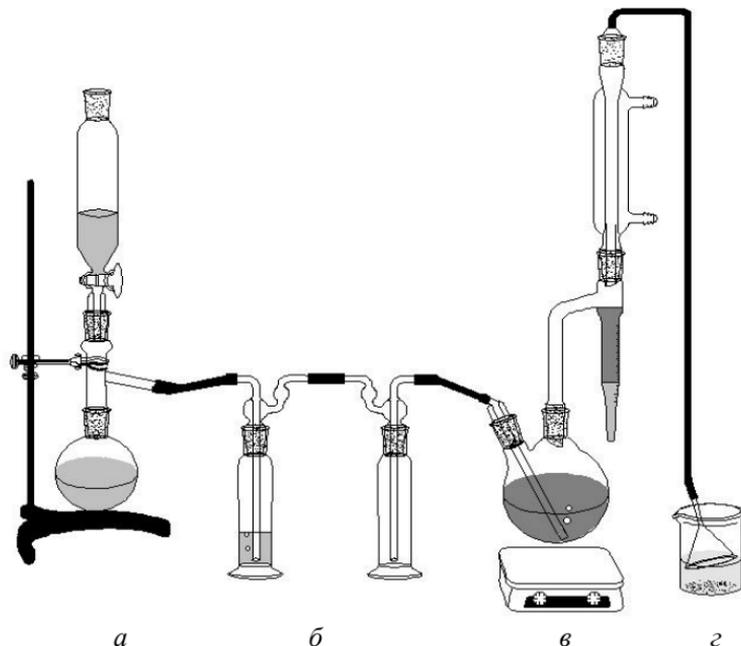


Рис. 34

Прибор для синтеза диизобутилтарtrate по способу А:

а — колба Вюрца (с NH_4Cl) с капельной воронкой (H_2SO_4); *б* — склянки Дрекселя (первая с H_2SO_4 для сушки HCl , вторая пустая предохранительная); *в* — реакционная колба с ловушкой Дина — Старка; *г* — поглотитель HCl .

Выпавшие кристаллы разминают, отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат.

Выход около 3 г.

0,5 г продукта перекристаллизовывают из гексана или смеси бензол — гексан и определяют температуру плавления грязного и очищенного продукта. Т. пл. диизобутилтарtrate 73–74°C.

Способ Б.

Прибор для синтеза представляет собой круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную ловушкой Дина — Старка, которая со-

единена с обратным холодильником (рис. 35). К верхнему концу холодильника присоединяют хлоркальциевую трубку, заполненную безводным хлоридом кальция.

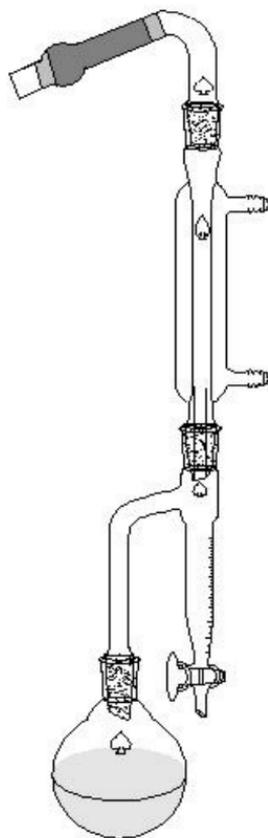


Рис. 35

Прибор для синтеза диизобутилтартрата по способу Б

В колбу помещают винную кислоту, изобутиловый спирт, бензол, 0,5 г п-толуолсульфокислоты. Колба нагревается на электроплитке с регулируемым подогревом. Конец реакции определяют по тем же признакам, что и в способе А: растворение осадка винной кислоты и постоянство уровня воды в ловушке Дина — Старка (2–3 ч). После этого прекращают нагревание, дают смеси остыть, содержимое ловушки переливают в мерный цилиндр. Возобновляют нагревание и

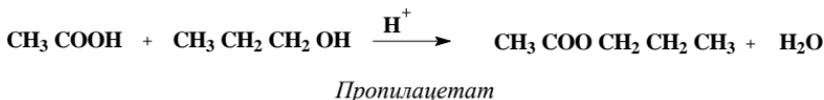
оставшийся в реакционной колбе бензол отгоняют в освобожденную ловушку Дина — Старка, соблюдая те же предосторожности, что и в способе А. После охлаждения к содержимому колбы приливают раствор соды (30–40 мл воды + 5 г соды) с кусочками льда, следя за тем, чтобы среда была щелочной. Полученную смесь перемешивают, следя за тем, чтобы реакция смеси была щелочной. Кристаллический продукт разминают, отфильтровывают, промывают на фильтре до нейтральной реакции промывных вод и сушат. Если продукт имеет вид вязкой жидкости (когда бензол отогнан не полностью), поступают так же, как в способе А. Если же остаток представляет собой смолообразную массу, то к нему прибавляют равный объем гексана и растирают смесь палочкой.

Выход около 3 г.

Очистку проводят, как в способе А.

Т. пл. диизобутилтарtrate 73–74°C.

Лабораторная работа № 14 ПРОПИЛАЦЕТАТ



Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями реакции этерификации с использованием азеотропной отгонки;
- 2) получить и очистить пропилацетат.

Реактивы:

- уксусная кислота ледяная — 5 мл (0,0875 моль);
- пропиловый спирт — 11 мл (0,15 моль);
- бензол — 30 мл*;
- концентрированная серная кислота (0,5 мл) или п-толуол-сульфокислота (0,1 г).

* Количество бензола указано на ловушку объемом 12–13 мл.

Таблица 19

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т.кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Уксусная кислота					
Пропиловый спирт					

Вещество	М. м.	Т.кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Пропилацетат					
Бензол					
п-Толулосульфо-кислота					
Азеотроп бензол — вода					

В круглодонной колбе емкостью 100–150 мл, снабженной лопушкой Дина — Старка и обратным холодильником (рис. 35), смешивают указанные количества уксусной кислоты, пропилового спирта, бензола и серной кислоты или п-толуолсульфоукислоты.

Таблица 20

Получение этиловых эфиров некоторых кислот

Исходные кислоты	Соотношение кислоты : спирт, моль	Т. кип. эфира, °С/мм. рт. ст.	Показатель преломления (n_D^{20}) эфира	Выход эфира, %
1. Бензойная	1:1,75	95/17	1,5058	90
2. Щавелевая	1:4	107/25	1,4137	70
3. Адипиновая	1:5	138/22	1,4275	85
4. Малеиновая	1:3,5	123/12	1,4413	79
5. Фумаровая	1:3,5	95/10	1,4408	79

Смесь кипятят на водяной бане или на плитке до прекращения выделения воды, охлаждают, переносят в делительную воронку и промывают водой, затем раствором соды до нейтральной реакции промывных вод и еще раз водой.

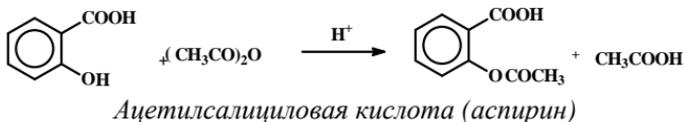
После этого отгоняют растворитель (бензол), который захватывает с собой и следы воды. Остаток перегоняют из колбы с дефлегматором.

Выход пропилацетата 5,5 г, т. кип. 101,0°С, n_D^{20} 1,3843.

По методике получения пропилацетата можно получить этиловые эфиры ряда других кислот (табл. 20).

Далее студент выполняет одну из нижеприведенных работ и перекристаллизацию 100–200 мг полученного вещества полумикрометодом.

Лабораторная работа № 15 АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА (АСПИРИН)



Цель работы:

1) ознакомиться с условиями реакции ацилирования фенолов ангидридом кислоты;

2) освоить технику полумикроперекристаллизации.

Способ А.

Реактивы:

- салициловая кислота — 0,65 г (0,0047 моль);
- уксусный ангидрид — 0,9 мл (0,0095 моль);
- серная кислота концентрированная, хлороформ или бензол.

Таблица 21

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
Салициловая кислота					
Уксусный ангидрид					
Ацетилсалициловая кислота					

В реакционной колбочке (или пробирке) на 5–10 мл, снабженной обратным холодильником, растворяют при слабом нагревании 0,65 г салициловой кислоты в 0,9 мл уксусного ангидрида и добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты. Нагревают реакцию смесь 1 ч на водяной бане при 60°C. Затем смесь охлаждают при помешивании в холодной бане и добавляют 5–10 мл ледяной воды. Осадок отсасывают на фильтре Шотта, промывают ледяной водой (3 раза по 2 мл), высушивают.

Выход около 0,8 г, т. пл. 135°C.

100–150 мг полученного препарата перекристаллизовывают из 0,5–1 мл хлороформа или бензола (см. описание полумикроперекристаллизации, рис. 10), сушат, взвешивают и определяют температуру плавления.

Литературные данные: т. пл. чистого аспирина 135°C.

Способ Б.

Реактивы:

- салициловая кислота — 0,14 г (0,001 моль);
- уксусный ангидрид — 0,4 мл (0,0042 моль);
- 85%-ная фосфорная кислота, хлороформ или бензол.

В пробирку помещают 140 мг салициловой кислоты, кипяточный камешек и 1 каплю 85%-ной фосфорной кислоты, а затем добавляют 0,4 мл уксусного ангидрида. Поворачивая пробирку, перемешивают компоненты, после чего помещают пробирку на 5 мин в стакан с водой, нагретой до 90°C. Затем осторожно добавляют 0,3 мл воды для разрушения избытка уксусного ангидрида. По окончании экзотермической реакции добавляют еще 0,5 мл воды и оставляют смесь медленно охлаждаться до комнатной температуры. Если при охлаждении кристаллизация не происходит, протирают стенки пробирки стеклянной палочкой или добавляют в качестве затравки кристаллик аспирина. Помещают пробирку в лед для завершения кристаллизации не менее чем на 10 мин.

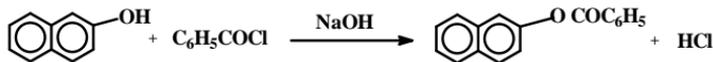
Выпавший осадок отделяют на воронке с гвоздиком (см. рис. 10в), промывают минимальным количеством ледяной воды, тщательно отсасывают воду и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Оставляют кристаллы сушиться на воздухе.

100 мг полученного препарата перекристаллизовывают из 0,5–1 мл хлороформа или бензола (см. описание полумикроперекристаллизации, рис. 10), сушат, взвешивают и определяют температуру плавления.

Литературные данные: т. пл. чистого аспирина 135°C.

Применение аспирина: противоревматическое, противовоспалительное и болеутоляющее средство. Аспирин в желудке не изменяется, в кишечнике же частично распадается на салициловую и уксусную кислоты, а частично всасывается неизменным.

Лабораторная работа № 16 2-БЕНЗОНАФТОЛ



2-Бензонафтол

Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями ацилирования фенолов хлорангидридом кислоты;
- 2) освоить технику полумикроперекристаллизации.

Реактивы:

- β-Нафтол — 0,36 г (0,0025 моль);
- бензоил хлорид — 0,45 г (0,4 мл, 0,003 моль);
- едкий натр, 10%-ный раствор — 5 мл;
- этиловый спирт.

Осторожно! Бензоил хлорид — лакриматор, работать в вытяжном шкафу!

Таблица 22

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
β-Нафтол					
Бензоил хлорид					
2-Бензонафтол					

В пробирку объемом 15–20 мл помещают 0,36 г 2-нафтола, добавляют 5 мл 10%-ного раствора едкого натра и встряхивают до растворения нафтола. Затем постепенно, при энергичном встряхивании добавляют по каплям 0,4 мл бензоилхлорида. Каждую последующую каплю бензоилхлорида добавляют после того, как прореагировала предыдущая порция. Затем реакционную смесь осторожно нагревают (избегать закипания!) над электроплиткой 5–10 мин.

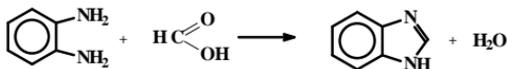
По охлаждению водой бензонафтол выпадает в осадок. Его отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают сначала 5%-ным раствором едкого натра, а затем водой до нейтральных промывных вод и сушат на воздухе.

Выход около 0,6 г.

100–150 мг полученного препарата перекристаллизовывают из этанола (см. описание полумикроперекристаллизации, рис. 10), сушат, взвешивают и определяют температуру плавления.

Литературные данные: т. пл. бензонафтола 107°С.

Лабораторная работа № 17
БЕНЗИМИДАЗОЛ



Бензимидазол

Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями реакции ацилирования ароматического диамина муравьиной кислотой;
- 2) освоить технику полумикроперекристаллизации.

Реактивы:

- о-Фенилендиамин — 1,08 г (0,01 моль);
- муравьиная кислота, 40%-ный раствор, 2 мл (0,017 моль);
- едкий натр, 10%-ный раствор.

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
о-Фенилендиамин					
Муравьиная кислота					
Бензимидазол					

В круглодонной колбе или пробирке смешивают 1,08 г о-фенилендиамина и 2 мл 40%-ного раствора муравьиной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин, при этом образуется однородный раствор. После охлаждения к реакционной массе медленно добавляют при перемешивании 10%-ный раствор едкого натра до слабощелочной реакции. Выпавший бензимидазол отфильтровывают и сушат.

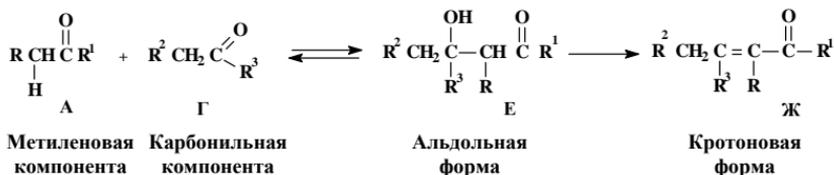
Выход неочищенного продукта около 1 г.

100–150 мг полученного препарата перекристаллизовывают из воды (2–4 мл) (см. описание полумикроперекристаллизации, рис. 10) с добавлением в раствор небольшого количества (на кончике скальпеля) активированного угля. Полученный бензимидазол сушат, взвешивают и определяют температуру плавления.

Литературные данные: т. пл. бензимидазола 170°C.

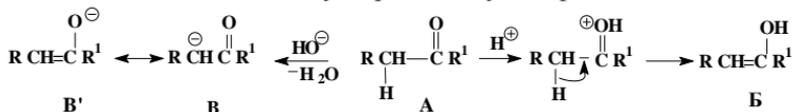
IV.4. АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Карбонильная группа, как известно, оказывает сильное электроноакцепторное влияние на соседнюю метиленовую группу, придавая ей повышенную реакционную способность и определяя ее нуклеофильные свойства. Одной из основных реакций карбонильных соединений с участием α -CH₂-группы является альдольно-кродоновая конденсация, протекающая по схеме:



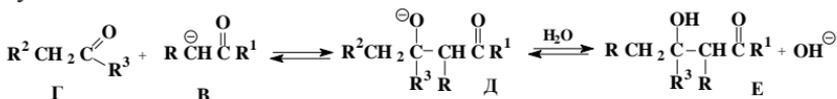
Механизм реакции. В присутствии катализаторов (оснований или кислот) карбонильные соединения, имеющие частично протонированные α -водородные атомы (**метиленовая компонента А**), обра-

зуют енольные формы (**Б**, **В'**), которые вступают в реакцию **альдольной конденсации** в качестве углеродных нуклеофилов:

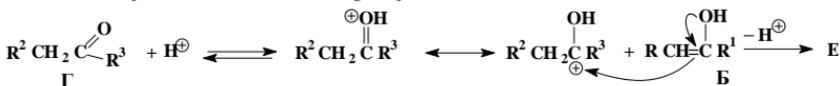


В щелочной среде образуется амбидентный нуклеофил — енолят-ион **В'**.

Получившиеся нуклеофилы присоединяются по связи C=O другой молекулы карбонильного соединения — **карбонильной компоненты Г**. Механизм реакции в щелочной среде можно выразить следующей схемой:

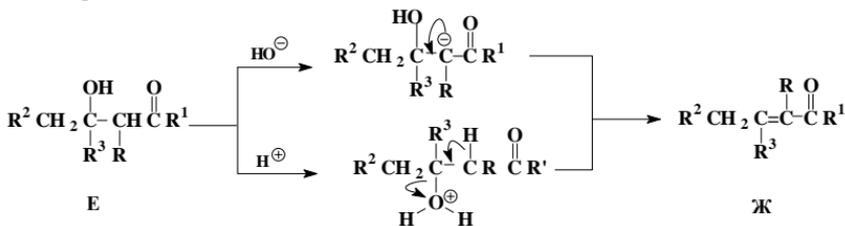


В кислой среде более слабый нейтральный нуклеофил — енол **Б** может атаковать только активированную протоном карбонильную компоненту **Г**, давая тот же продукт **Е**:



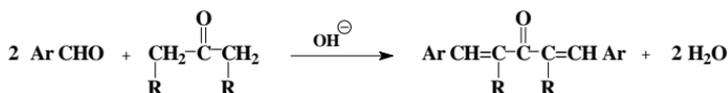
Продуктом реакции альдольной конденсации является β-гидрокси-карбонильное соединение **Е** (**альдегидаалкоголь** — альдоль), способное в более жестких условиях подвергаться дальнейшим превращениям, особенно дегидратации. Реакция альдольной конденсации на стадии присоединения легко обратима, тогда как стадия дегидратации обычно оказывается необратимой, так как в результате образуется сопряженная карбонильная система.

Стадия дегидратации альдоля, приводящая к образованию α,β-ненасыщенных карбонильных соединений **Ж**, называется **критоновой** и может протекать как в щелочной, так и (особенно легко) в кислой среде по схеме:



Реакция альдольно-кетоновой конденсации может происходить между двумя разными карбонильными соединениями. При конденсации двух кетонов, имеющих α - CH_2 -группы, происходит смешанная (перекрестная) конденсация, приводящая в общем случае к смеси четырех различных продуктов. При взаимодействии кетона и альдегида в присутствии щелочи карбонильной компонентой выступает как правило альдегид (более сильный электрофил). Если использовать смесь альдегида, не имеющего в α -положении водородных атомов (CH_2O , ArCHO) и симметричного кетона, то результат будет однозначен, так как альдегид в этом случае может быть только карбонильной компонентой, а кетон в качестве метиленовой компоненты может образовать только один енол.

Лабораторная работа № 18 АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ



Цель работы: ознакомиться с условиями альдольно-кетоновой конденсации.

ОБЩАЯ МЕТОДИКА

Реактивы:

- кетон — 0,25 мл;
- альдегид — 1 мл;
- этиловый спирт, уксусная кислота;
- кетоны и альдегиды указаны в таблице 23.

В колбу Эрленмейера на 50 мл вносят 0,25 мл кетона, 1 мл альдегида, 10 мл 95%-ного этанола и 7 мл 2 н. водного раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивают или встряхивают при комнатной температуре 15 мин или до окончания образования осадка. Если осадок не выпадает, то оставляют реакционную смесь на 2–3 ч (периодически встряхивая) или нагревают на водяной бане 15 мин, затем охлаждают ледяной водой. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают последовательно порциями по 2–3 мл:

- 1) 95%-ного этанола;
- 2) 4%-ной уксусной кислоты в этаноле;
- 3) 95%-ного этанола.

При необходимости 0,3–0,5 г перекристаллизовывают из спирта, толуола или другого подходящего растворителя. Температуры плавления продуктов конденсации указаны в таблице 24.

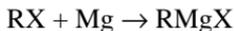
Таблица 24

Температуры плавления продуктов конденсации, °С

Альдегиды	Кетоны		
	ацетон	циклогексанон	циклопентанон
Бензальдегид	113	118	189
п-Метоксибензальдегид	129–130	159	212
Фурфурол	52	145	163

IV.5. СИНТЕЗЫ С ПОМОЩЬЮ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

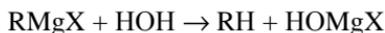
Магнийорганическими соединениями называют вещества, в которых магний непосредственно связан с углеродом. Как и другие двухвалентные металлы, магний дает как полные магнийорганические соединения — R_2Mg , так и смешанные — $RMgX$, где R — алкильный или арильный радикал, а X — галоген. Наибольшее значение имеют соединения типа $RMgX$, называемые реактивом Гриньяра по имени французского химика В. Гриньяра, который предложил простой способ их получения и указал на широкие возможности использования этих соединений в органическом синтезе. Обычно соединения типа $RMgX$ получают взаимодействием RX с магнием в среде эфира. Протекающая реакция может быть представлена уравнением:



Следует отметить, что при получении реактива Гриньяра протекают побочные процессы: реакция Вюрца и отщепление HX с образованием соответствующего алкена. Легкость протекания этих реакций зависит как от природы X, так и от строения R. При одинаковом радикале реакционная способность RX уменьшается в ряду: $RI > RBr > RCl$. Вместе с тем в той же последовательности уменьшается легкость протекания побочных процессов. Поэтому для увеличения выхода целевого продукта $RMgX$ лучше пользоваться алкилхлоридами или бромидами. На реакционную способность также влияет строение радикала RX . Очень легко вступают в реакцию с магнием соедине-

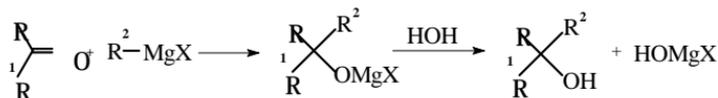
ния, в которых галоген находится в аллильном или бензильном положениях. Но в то же время они легко вступают и в побочные процессы. Арил галогениды значительно менее реакционноспособны, чем алкилгалогениды, поэтому в этом случае следует работать с более активными иодидами или бромидами.

Связь С–Mg в RMgX сильно полярна, так как разница в электроотрицательности углерода и магния велика (она равна соответственно 2,5 и 1,23). На углероде имеется частичный отрицательный заряд, вследствие чего RMgX является сильным нуклеофильным реагентом, обладающим высокой реакционной способностью по отношению к электрофильным реагентам. Прежде всего, это соединения, имеющие подвижный водород: вода, спирты, амины, кислоты, ацетилен и его гомологи и др.). Реакция протекает с выделением углеводов:



Вот почему при получении реактива Гриньяра и при дальнейшем его использовании в синтезе все реактивы и посуда должны быть тщательно высушены. Присутствие влаги уменьшает не только выход продуктов реакции, но и тормозит образование RMgX.

Другой важной группой реакций RMgX является их взаимодействие с карбонильными соединениями. В общем виде реакция может быть представлена уравнением:



В зависимости от того, что представляет собой карбонильное соединение, получаются различные спирты: первичные, вторичные, третичные. При R=R¹=H образуются первичные спирты, т. е. в реакции участвует формальдегид. Если используются другие альдегиды, то получаются вторичные спирты. Для синтеза третичных спиртов в реакцию вводят соответствующий кетон.

Магнийорганический синтез чаще всего проводят в абсолютном диэтиловом эфире.

АБСОЛЮТНЫЙ ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР

Диэтиловый (серный) эфир — один из наиболее употребительных растворителей в лабораториях органической химии. Он применяется столь часто и в столь разнообразных случаях, что работа с ним

кажется привычной и обыденной, а меры предосторожности, которые всегда надо принимать при обращении с эфиром, не столь необходимыми. Между тем эфир является причиной многочисленных несчастных случаев с тяжелыми последствиями, которые происходят только потому, что забывают об элементарных правилах работы с эфиром или пренебрегают ими.

Диэтиловый эфир чрезвычайно легко воспламеняется даже при сильно пониженной температуре — температура вспышки -41°C . Пары эфира образуют с воздухом взрывоопасные смеси: нижний предел взрывоопасности 2,3% по объему, верхний — 7,7%. Особая огнеопасность диэтилового эфира заключается в способности его паров, которые в два с половиной раза тяжелее воздуха, распространяться, «ползти» по горизонтальной поверхности рабочего стола, что приводит к воспламенению эфира от пламени горелки, находящейся на расстоянии 1,5–3 м от места работы с эфиром.

Диэтиловый эфир, применяемый для синтеза металлоорганических соединений, предварительно абсолютируют, т. е. освобождают от примесей. Продажный технический эфир ($d_{4} 0,72$) содержит обычно примесь воды и этилового спирта, но может содержать также различные нестойкие и взрывоопасные перекиси, которые образуются в результате самопроизвольного окисления эфира кислородом, если эфир хранился некоторое время в соприкосновении с воздухом и на свету. Присутствующие в эфире перекиси являются причиной чрезвычайно сильных взрывов, которые происходят в конце перегонки неочищенного эфира, особенно при попытке отогнать эфир досуха.

Присутствие перекисей можно обнаружить по выделению йода из подкисленного раствора иодида калия. Для этого пробу эфира (2–3 мл) встряхивают в пробирке с равным объемом 2%-ного раствора иодида калия, подкисленного несколькими каплями разбавленной соляной кислоты. Появление бурого окрашивания эфирного слоя или синего окрашивания добавленного раствора крахмала указывает на присутствие перекиси.

Абсолютирование эфира. Прежде всего для удаления пероксидов встряхивают эфир со свежеприготовленным 5%-ным раствором железного купороса (FeSO_4), содержащего небольшое количество серной кислоты (на 1 л эфира требуется примерно 100 мл раствора). Затем для окисления присутствующего ацетальдегида в уксусную кислоту эфир встряхивают с 0,5%-ным раствором перманганата калия, промывают 5%-ным раствором NaOH , водой. Высушивают эфир при многодневном стоянии над прокаленным хлоридом кальция, взятым в

количестве 10% от массы эфира, фильтруют через складчатый фильтр в темную сухую склянку, куда помещают также тонко нарезанный металлический натрий (0,5–1% от массы эфира). Склянку закрывают корковой пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой, и оставляют стоять несколько дней в темном и холодном месте.

Если поверхность натрия сильно изменилась и при добавлении чистых сухих кусочков натрия снова наблюдается выделение пузырьков водорода, то следует профильтровать или декантировать эфир в другую склянку и повторить обработку натрием.

Можно дополнительно перегнать эфир над натрием, собирая дистиллят в склянку, присоединенную к холодильнику с помощью алонжа с отводом, снабженным хлоркальциевой трубкой для предохранения от влаги воздуха.

Нельзя перегонять эфир на открытом пламени! Перегоняют эфир на водяной бане.

Хранят абсолютный эфир в темной склянке, плотно закрытой корковой пробкой со вставленной в нее изогнутой под острым углом стеклянной трубкой, к которой на каучуке присоединяют трубку с хлористым кальцием.

ОБЩИЙ ХОД РАБОТЫ ПРИ СИНТЕЗЕ С РЕАКТИВОМ ГРИНЬЯРА

Синтез с помощью магнийорганического соединения состоит из трех стадий, которые проводятся последовательно и, по возможности, непрерывно в одном и том же приборе:

- 1) приготовление реактива Гриньяра;
- 2) реакция между реактивом Гриньяра и так называемым «вторым компонентом» (например, при синтезе спиртов — карбонильным соединением);
- 3) разложение полученного соединения (например, алкоголята) водой или разбавленной кислотой.

Приготовление реактива Гриньяра производится в приборе, изображенном на рисунке 36. Трехгорлая колба соединяется с хорошо действующим обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, а также снабжается капельной воронкой и механической мешалкой через резиновый уплотнитель или затвор.

Все части прибора должны быть совершенно сухими. Все реактивы (магний, алкилгалогенид) должны быть также предварительно высушены. На рабочем столе не должно быть открытого пламени. Работу мешалки проверить до внесения реактивов.

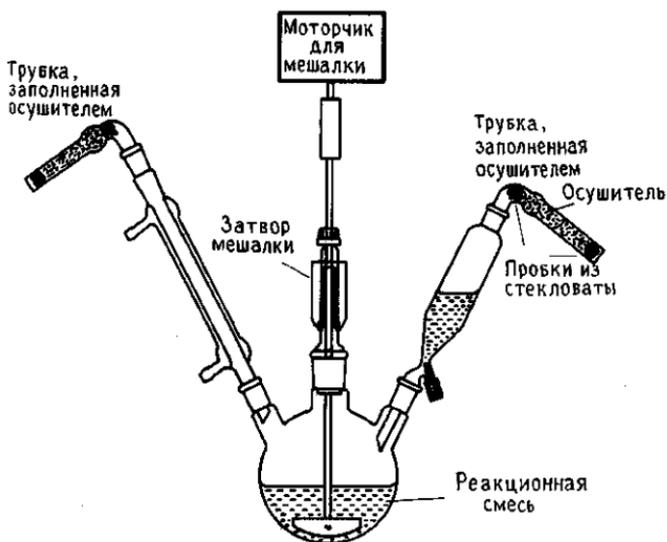


Рис. 36

Прибор для синтеза реактива Гриньяра

В колбу помещают магний и приливают небольшую часть раствора алкилгалогенида в абсолютном эфире. Пускают мешалку. В случае начавшейся реакции, колба становится теплой, эфир мутнеет и начинает самопроизвольно кипеть. Если реакция не начинается, то для иницирования колбу осторожно подогревают до кипения на теплой водяной бане (нагретой в стороне от прибора). Если же реакция не начнется в течение 15–20 мин, несмотря на нагревание и перемешивание смеси, для иницирования процесса следует добавить несколько кристалликов йода.

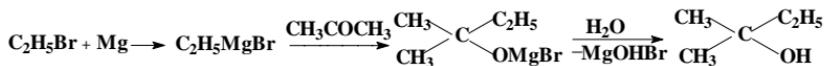
При нормальном протекании реакции эфир стекает с нижнего конца холодильника отдельными каплями, а не струей. В этот момент начинают вводить по каплям оставшуюся часть алкилгалогенида с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. Если реакция принимает бурный характер, скорость прибавления алкилгалогенида уменьшают и колбу охлаждают холодной водой. Однако нельзя допускать прекращения реакции путем излишнего охлаждения смеси.

После прибавления всего количества галогенпроизводного и прекращения самопроизвольного кипения смеси в случае необходимости нагревают колбу при постоянном перемешивании на водяной бане для завершения реакции. Признаком окончания реакции является

ся почти полное исчезновение магния (обычно остается небольшой темный остаток).

Студент выполняет одну из нижепредставленных работ.

Лабораторная работа № 19 2-МЕТИЛБУТАНОЛ-2 (ДИМЕТИЛЭТИЛКАРБИНОЛ)



2-Метилбутанол-2 (диметилэтилкарбинол)

Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями синтеза магнийорганического соединения и освоить технику работы с абсолютным растворителем при перемешивании;
- 2) синтезировать 2-метилбутанол-2.

Реактивы:

- этилбромид — 10 г (6,85 мл, 0,09 моль);
- ацетон — 4,7 г (5,9 мл, 0,08 моль);
- магний (стружки) — 2 г (0,083 моль);
- абсолютный эфир — 27–30 мл;
- хлорид аммония — 9 г.

Таблица 25

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Этилбромид					
Ацетон					
Абсолютный эфир					
2-метилбутанол-2					

Синтез проводится в приборе, изображенном на рисунке 36. Соблюдают все условия приготовления реактива Гриньяра, описанные на с. 112–114.

В колбу помещают 2 г магниевых стружек, наливают 6 мл абсолютного эфира. Затем через капельную воронку прибавляют 2–3 мл раствора 10 г этилбромид в 16 мл абсолютного эфира. Ждут начала реакции, что видно по помутнению раствора и по кипению эфира. Когда реакция начнется, пускают в ход мешалку и постепенно по каплям добавляют раствор этилбромид из капельной воронки, регули-

руя прикапывание так, чтобы эфир слегка кипел. После прибавления всего этилбромида колбу нагревают в течение 15–30 мин на теплой водяной бане при постоянной работе мешалки. О конце реакции образования магнийорганического соединения можно судить по почти полному исчезновению металлического магния.

Колбу помещают в баню с ледяной водой, реакционную смесь охлаждают и приливают по каплям из капельной воронки при перемешивании раствор 5,9 мл ацетона в 5 мл абсолютного эфира. Сначала при добавлении ацетона образуется белый осадок, который далее растворяется в эфире, а к концу реакции осажается в виде довольно густой массы серого цвета. Чтобы довести реакцию до конца, реакционную колбу 20–30 мин нагревают на водяной бане (40°C).

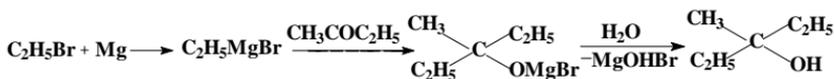
Колбу вновь помещают в ледяную баню и после охлаждения разлагают образовавшийся алкогольат, осторожно приливая через капельную воронку при перемешивании раствор 9 г хлорида аммония в 33 мл воды.

После разложения реакционной смеси и растворения соли магния отделяют эфирный слой от водного, а последний экстрагируют эфиром 2–3 раза по 7–10 мл. Основной эфирный раствор и эфирные экстракты объединяют и сушат безводным карбонатом калия (поташом) или сульфатом магния.

После сушки эфирный раствор профильтровывают через складчатый фильтр, собирая фильтрат в небольшую колбу с дефлегматором, отгоняют эфир на водяной бане и далее перегоняют спирт, собирая фракцию, кипящую выше 95°C. В случае необходимости продукт перегоняют повторно. Чистый 2-метилбутанол-2 кипит при 102°C, n_D^{20} 1,4052, d_4^{20} 0,8337.

Выход продукта 3,3–4 г.

Лабораторная работа № 20 3-МЕТИЛПЕНТАНОЛ-3 (МЕТИЛДИЭТИЛКАРБИНОЛ)



Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями синтеза магнийорганического соединения и освоить технику работы с абсолютным растворителем;
- 2) синтезировать 3-метил-3-пентанол.

Реактивы:

- этилбромид — 10 г (6,85 мл, 0,09 моль);
- метилэтилкетон — 5,8 г (7,13 мл, 0,08 моль);
- магний (стружки) — 2 г (0,083 моль);
- абсолютный эфир — 27–30 мл;
- хлорид аммония — 9 г.

Таблица 26

Физические константы используемых и получаемых веществ

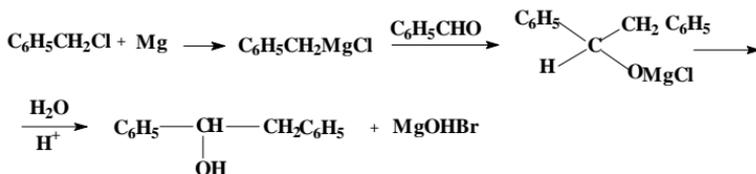
Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Этилбромид					
2-Бутанон					
Абсолютный эфир					
3-Метилпентанол-3					

Синтез проводится аналогично предыдущей работе.

Выход 3,3–4 г.

Температура кипения 3-метил-3-пентанола 122–123°С, n_D^{20} 1,4180, d_4^{20} 0,8237.

Лабораторная работа № 21 1,2-ДИФЕНИЛЭТАНОЛ (ФЕНИЛБЕНЗИЛКАРБИНОЛ)



1,2-Дифенилэтанол (фенилбензилкарбинол)

Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями синтеза магнийорганического соединения и освоить технику работы с абсолютным растворителем;
- 2) синтезировать 1,2-дифенилэтанол.

Реактивы:

- бензилхлорид — 6,3 г (5,8 мл, 0,05 моль);
- бензальдегид — 4,24 г (4 мл, 0,04 моль);
- магний (стружки) — 1,2 г (0,05 моль);
- абсолютный эфир — 23–25 мл.

ОСТОРОЖНО! Бензилхлорид — лакриматор! Работать под тягой.

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Бензилхлорид					
Бензальдегид					
Абсолютный эфир					
1,2-Дифенилэтанол					

Синтез проводится в приборе, изображенном на рисунке 36. Соблюдают все условия приготовления реактива Гриньяра, описанные на с. 112–114.

В колбу помещают магний и через капельную воронку приливают около 2–3 мл смеси, полученной растворением бензилхлорида в 18 мл абсолютного эфира. Для инициирования реакции колбу осторожно нагревают на теплой водяной бане (нагретой в стороне от прибора) до кипения. Эту операцию иногда приходится повторять несколько раз. Если реакция не начинается, инициирование проводят добавлением кристаллика йода. Если же реакция пойдет слишком бурно, колбу помещают в баню с холодной водой для ее замедления. При нормальном протекании реакции из капельной воронки начинают при перемешивании добавлять оставшуюся часть бензилхлорида с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел и скапывал из холодильника отдельными каплями, а не струей. После добавления всего количества галогенпроизводного для завершения реакции нагревают колбу на водяной бане. Признаком конца реакции служит почти полное исчезновение магния.

Колбу помещают в баню с ледяной водой, полученный реактив Гриньяра охлаждают, и по каплям при непрерывном перемешивании приливают из капельной воронки раствор свежеперегнанного бензальдегида в 5 мл абсолютного эфира. Чтобы реакцию довести до конца, нагревают реакционную смесь 15 мин на водяной бане.

Колбу вновь помещают в ледяную баню и после охлаждения разлагают реакционную смесь, добавляя при перемешивании по каплям (вначале очень осторожно) раствор 2 мл уксусной кислоты в 14 мл воды, следя за тем, чтобы не было бурного скапывания эфира из холодильника.

Эфирный слой отделяют от водного в делительной воронке. Экстрагируют водный слой 5–8 мл эфира (не абсолютного!), экстракт объединяют с ранее отделенным эфирным слоем, промывают

10%-ным раствором NaCl, затем 10%-ным раствором соды, насыщенным раствором NaCl и сушат прокаленным карбонатом калия (поташом) или MgSO₄.

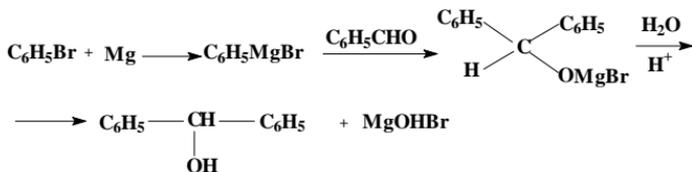
Эфир отгоняют на водяной бане, остатки его удаляют в вакууме водоструйного насоса при нагревании на водяной бане. Маслянистый остаток быстро сливают во взвешенный стакан и охлаждают. Остаток закристаллизовывается.

Выход около 5–6 г.

Для идентификации 0,5 г полученного продукта перекристаллизовывают из петролейного эфира или смеси гексана и бензола.

Т. пл. 66–67°C.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 22 БЕНЗГИДРОЛ (ДИФЕНИЛМЕТАНОЛ)



Бензгидрол (дифенилметанол)

Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями синтеза магниорганического соединения и освоить технику работы с абсолютным растворителем;
- 2) синтезировать бензгидрол.

Реактивы:

- бромбензол — 8 г (5,35 мл, 0,052 моль);
- бензальдегид — 4,24 г (4 мл, 0,04 моль);
- магний (стружки) — 1,2 г (0,05 моль);
- абсолютный эфир — 25 мл.

Таблица 28

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
Бромбензол					
Бензальдегид					
Абсолютный эфир					
Бензгидрол					

Синтез проводится в приборе, изображенном на рисунке 36. Соблюдают все условия приготовления реактива Гриньяра, описанные на с. 112–114.

В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 1,2 г стружек магния. Магний активируют йодом: в колбу со стружками магния добавляют несколько кристаллов йода и нагревают колбу до появления фиолетовых паров. После этого нагревание прекращают, дают колбе остыть до комнатной температуры и приливают 10 мл абсолютного эфира и 1–1,5 мл бромбензола (из 8 г, взятых для синтеза). Когда реакция начнется, из капельной воронки при перемешивании постепенно приливают раствор оставшегося бромбензола в 8 мл абсолютного эфира, регулируя скорость прибавления так, чтобы эфир постоянно кипел и скапывал из холодильника. После добавления всего бромбензола колбу нагревают на водяной бане 30 мин. К концу реакции в колбе почти не остается магния.

Колбу помещают в баню с ледяной водой, охлаждают и к полученному эфирному раствору магнийорганического соединения из капельной воронки постепенно по каплям приливают при непрерывной работе мешалки раствор 4 мл бензальдегида в 6 мл абсолютного эфира. Для завершения реакции колбу нагревают 20–30 мин на водяной бане. Колбу вновь помещают в ледяную баню и после охлаждения разлагают реакционную смесь, добавляя по каплям (вначале очень осторожно) при перемешивании раствор 5%-ной соляной кислоты*.

Полученные два слоя (верхний — эфирный и нижний — водный) разделяют в делительной воронке. Из водного слоя делают 2–3 вытяжки по 8 мл эфира (не абсолютного!). Основной эфирный раствор и эфирные вытяжки соединяют вместе, промывают раствором бикарбоната натрия, затем 3–4 раза встряхивают в делительной воронке с насыщенным раствором (40%) гидросульфита натрия для удаления непрореагировавшего альдегида**. После отделения раствора NaHSO_3 эфирный слой промывают раствором гидрокарбоната натрия (для удаления следов сернистой кислоты) и водой. Сушат эфирный слой безводным хлоридом кальция.

Эфирный раствор отделяют от осушителя фильтрованием через складчатый фильтр, фильтрат собирают в колбу Вюрца, эфир отгоняют на водяной бане. Оставшийся в колбе маслянистый остаток сразу же переносят во взвешенную фарфоровую чашку или чашку Петри. После испарения остатков эфира получается твердая масса бензгидрола.

Выход около 4,8 г.

0,5 г полученного бензгидрола перекристаллизовывают из петролейного эфира.

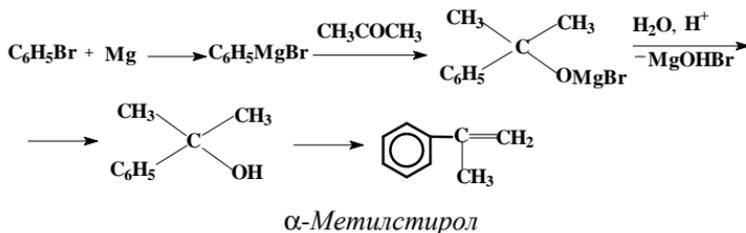
Т. пл. 68–69°C.

Примечания. * При разложении алкоголята концентрированной соляной кислотой может произойти дегидратация бензгидрола с образованием бензгидрилового эфира (т. пл. 111°C).



** Гидросульфит натрия дает с бензальдегидом кристаллическое бисульфитное производное, нерастворимое в эфире.

Лабораторная работа № 23 α-МЕТИЛСТИРОЛ



Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями синтеза магнийорганического соединения и освоить технику работы с абсолютным растворителем;
- 2) синтезировать α-метилстирол.

Реактивы:

- бромбензол — 11 г (7,36 мл, 0,07 моль);
- ацетон — 3,65 г (4,6 мл, 0,063 моль);
- магний (стружки) — 1,65 г (0,069 моль);
- абсолютный эфир — 26–30 мл.

Таблица 29

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
Бромбензол					
Ацетон					
Абсолютный эфир					
α-Метилстирол					

Синтез проводится в приборе, изображенном на рисунке 36. Соблюдают все условия приготовления реактива Гриньяра, описанные на с. 112–114.

В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 1,65 г стружек магния, активируют их йодом (см. синтез бензгидрола). Затем в колбу помещают 10 мл абсолютного эфира и 1,5–2 мл бромбензола. В случае необходимости колбу подогревают на водяной бане до начала реакции, а затем из капельной воронки постепенно при перемешивании добавляют по каплям оставшийся бромбензол, растворенный в равном объеме абсолютного эфира. Прибавление регулируют таким образом, чтобы эфир в колбе равномерно кипел.

После добавления всего бромбензола и прекращения кипения эфира колбу помещают в баню с ледяной водой, охлаждают и к реакционной смеси по каплям при перемешивании прибавляют раствор 4,6 мл сухого ацетона в равном объеме абсолютного эфира. Нагревают реакционную колбу на теплой водяной бане 30 мин для завершения реакции.

Колбу вновь помещают в ледяную баню и после охлаждения разлагают образовавшийся алкоголь диметилфенилкарбинола, добавляя по каплям при перемешивании 5%-ный раствор серной кислоты до растворения осадка. Отделяют эфирный слой, а водный экстрагируют эфиром (не абсолютным!) 3 раза по 7–10 мл.

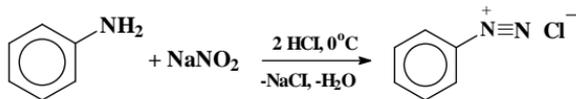
Объединенные органический слой и экстракт помещают в колбу с дефлегматором и отгоняют растворитель на водяной бане. Остаток нагревают на масляной бане до 190–200°C или электроплитке, при этом происходит дегидратация карбинола и отгоняются вода и метилстирол.

Дистиллят отделяют от воды, сушат хлористым кальцием и снова перегоняют. Получают 6–7 г α -метилстирола, температура кипения 162–165°C, n_D^{20} 1,5384, d_4^{20} 0,9106.

IV.6. ДИАЗОТИРОВАНИЕ

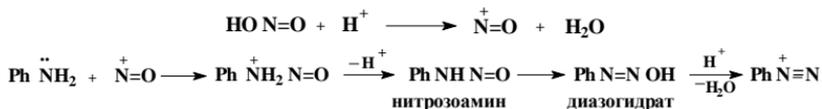
Реакция первичных ароматических аминов с азотистой кислотой в присутствии сильных минеральных кислот приводит к образованию солей диазония и называется реакцией диазотирования.

Диазотирование проводят в водном растворе, получая азотистую кислоту из нитрита натрия и минеральной кислоты (HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄ и др.).



Соли диазония — неустойчивые соединения, большинство из них хорошо растворимы в воде, поэтому чаще всего их получают в водных растворах при пониженной температуре (+5–0°C) и без выделения используют для дальнейших превращений. Минеральную кислоту берут в некотором избытке (2,5 экв на 1 экв амина). Диазотирование считается законченным, если через 5 мин после добавления очередной порции нитрита натрия проба на содержание азотистой кислоты в растворе будет положительной (индикатор — иодкрахмальная бумажка).

Механизм реакции диазотирования можно представить следующей схемой:



Азотистая кислота, выступая в роли основания, присоединяет протон и превращается в ион нитрозоцидия, который является в кислом водном растворе является диазотирующим агентом. Первичный ароматический амин взаимодействует с диазотирующей частицей с образованием нитрозоамина, который превращается в свою таутомерную форму — диазогидрат. Последний под действием сильной минеральной кислоты превращается в катион диазония.

Скорость диазотирования зависит от основности амина. Амины диазотируются тем легче, чем выше их основность. Когда основность сильно понижена вследствие наличия в ядре заместителей II рода (например, в *p*-нитроанилине), диазотирование следует проводить в более концентрированных растворах сильных кислот.

Соли арилдиазония обладают высокой реакционной способностью. Они вступают в реакции двух типов:

- 1) с выделением азота;
- 2) без выделения азота.

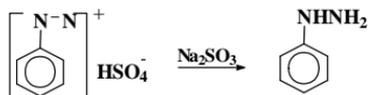
Реакции с выделением азота, в которых диазогруппа замещается другими группировками, имеют большое синтетическое значение, так как позволяют в довольно мягких условиях ввести в ароматическое кольцо те функциональные группы, введение которых иными способами затруднительно или невозможно.

Диазогруппу можно заменить на OH, F, I, Cl, Br, CN, NO₂, H и др. Примером в данном практикуме являются работы № 24, 25, где посредством реакции диазотирования в бензольное ядро вводится НО-группа (работа «Фенол») и галоген (работа «Иодбензол»).

Реакция диазотирования позволяет получать производные аренов с таким расположением функциональных групп, которое нельзя получить реакцией электрофильного замещения, используя правило ориентации.

К реакциям без выделения азота относятся:

1) реакция восстановления

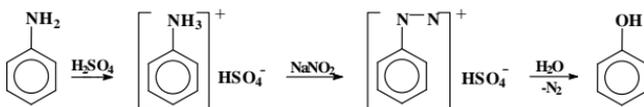


2) реакция азосочетания



Реакция азосочетания протекает по механизму электрофильного замещения и приводит к образованию азосоединений. Азосоединения окрашены и используются как красители и кислотно-основные индикаторы.

Лабораторная работа № 24 ФЕНОЛ



Фенол

Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями реакции диазотирования;
- 2) освоить технику перегонки с водяным паром и экстракции.

Реактивы:

- анилин — 9,3 г (9,1 мл, 0,1 моль);
- нитрит натрия — 7,5 г (0,109 моль);
- серная кислота концентрированная — 10 мл;
- хлорид натрия, серный эфир, хлорид кальция.

Меры предосторожности. Фенол вызывает сильные ожоги, поэтому нужно тщательно следить за тем, чтобы он не попал на кожу и особенно в глаза. При попадании даже небольшого количества фенола на кожу нужно немедленно смыть его большим количеством воды, а затем раствором соды.

Таблица 30

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Анилин					
Фенол					

В толстостенный стакан емкостью 300–500 мл наливают 50 мл дистиллированной воды, при тщательном перемешивании осторожно приливают 10 мл концентрированной серной кислоты и добавляют 9,3 г свежеперегнанного анилина. Полученную смесь охлаждают до комнатной температуры в ледяной бане, а затем постепенно прибавляют около 75 г мелкоизмельченного льда, доводя температуру раствора до 0°С. Во время добавления льда нужно энергично перемешивать содержимое стакана стеклянной палочкой, чтобы частично выделяющийся сульфат анилина был мелкокристаллическим.

К охлажденной смеси медленно малыми порциями (1–2 мл) при энергичном перемешивании приливают охлажденный до 0–5°С раствор нитрита натрия (7,5 г нитрита натрия в 30 мл дистиллированной воды), **следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5°С.** Для этого в стакан можно добавить еще измельченного льда. Когда большая часть раствора нитрита натрия будет прибавлена к реакционной смеси, а осадок соли сульфата анилина растворится, делают пробу с иодкрахмальной бумагой на наличие свободной азотистой кислоты. Для этого через 5 мин после прибавления последней порции раствора нитрита натрия каплю реакционной смеси наносят на полоску иодкрахмальной бумаги. Если на бумаге появляется синее пятно, реакцию считают законченной. Если же синее пятно не появляется, продолжают прибавление раствора нитрита натрия. Одновременно надо следить за тем, чтобы раствор все время имел кислую реакцию (по конго или универсальной индикаторной бумаге).

Раствор соли диазония переносят в колбу на 500 мл (из которой потом будут вести отгонку фенола с водяным паром) и нагревают на

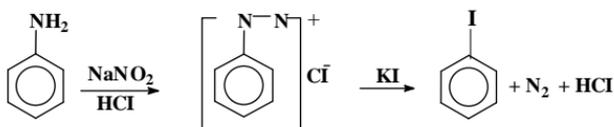
водяной бане (температура бани 50–60°C) с обратным холодильником до прекращения выделения азота (15–20 мин). Затем колбу подсоединяют к заранее собранному прибору (см. раздел «Перегонка с водяным паром», рис. 25) и фенол отгоняют с водяным паром. Перегонку ведут до тех пор, пока проба дистиллята при прибавлении бромной воды будет давать лишь слабую муть трибромфенола (обычно отгоняют до 500 мл дистиллята).

Дистиллят насыщают хлоридом натрия и фенол несколько раз экстрагируют эфиром (3 раза порциями по 20–30 мл) (см. раздел «Экстракция», рис. 30 и 31). Эфирные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия или магния. Экстракт отделяют от осушителя, фильтруя его через складчатый фильтр в колбу Вюрца на 100 мл. Эфир отгоняют на водяной бане. Затем, заменив водяной холодильник коротким воздушным (воздушным холодильником может служить боковой отвод колбы Вюрца), перегоняют фенол, энергично нагревая перегонную колбу. Собирают фракцию, кипящую в интервале 179–183°C. После охлаждения фенол должен закристаллизоваться в почти бесцветную массу.

Выход фенола около 6–7 г.

Литературные данные: т. кип. 182,1°C, т. пл. 42,3°C.

Лабораторная работа № 25 ИОДБЕНЗОЛ



Иодбензол

Цель работы:

- 1) ознакомиться с условиями реакции diazotирования;
- 2) освоить технику перегонки с водяным паром.

Реактивы:

- анилин — 9,3 г (9,1 мл, 0,1 моль);
- нитрит натрия — 8,0 г (0,116 моль);
- иодид калия — 20 г (0,12 моль);
- соляная кислота концентрированная — 25 мл.

Физические константы используемых и получаемых веществ

Вещество	М. м.	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Анилин					
Иодбензол					

В толстостенном стакане смешивают 25 мл концентрированной соляной кислоты с 25 мл дистиллированной воды и прибавляют 9,3 г свежеперегнанного анилина. Раствор охлаждают до 1–2°С в ледяной бане и постепенно добавляют из капельной воронки при непрерывном перемешивании раствор 8 г нитрита натрия в 20 мл воды. Добавление нитрита натрия следует вести с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5°С. Для этого стакан с реакционной массой охлаждают в ледяной бане или бросают кусочки тонкоизмельченного льда в реакционную смесь. Окончание реакции проверяют по йодкрахмальной бумажке (см. работу «Фенол»). **Конец реакции диазотирования следует строго контролировать, так как избыток азотистой кислоты может привести к уменьшению выхода иодбензола.**

Полученный раствор соли диазония постепенно, при перемешивании добавляют в круглодонную колбу емкостью 500 мл с раствором 20 г иодида калия в 100 мл воды (избыток иодида калия препятствует образованию побочного продукта — фенола). Смесь оставляют на 2,0–2,5 ч. Затем к колбе присоединяют воздушный холодильник и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения азота.

Раствор подщелачивают концентрированным раствором щелочи до сильнощелочной среды, чтобы связать побочный продукт реакции — фенол.

Иодбензол отгоняют с водяным паром (см. раздел «Перегонка с водяным паром», рис. 25)*. Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не перестанут стекать маслянистые тяжелые капли. Фенолят натрия, в отличие от фенола, с водяным паром не перегоняется.

Дистиллят переносят в делительную воронку и отделяют нижний слой иодбензола от воды в коническую колбу. Сырой иодбензол должен быть светло-желтым. Если же он бурого цвета (от наличия свободного иода), то его встряхивают в делительной воронке с небольшим количеством раствора сульфита или дисульфита натрия до осветления и снова отделяют нижний слой.

Иодбензол сушат над безводным хлоридом кальция, перегоняют из маленькой колбы Вюрца, собирая фракцию с температурой кипения 185–189°C.

Выход иодбензола около 15–16 г.

Литературные данные: т. кип. 188,4°C, т. пл. –31,4°C, n_D^{20} 1,6204, d_4^{20} 1,8155.

* Иодбензол неприятно пахнет, поэтому реакцию необходимо проводить в вытяжном шкафу.

V. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При широком внедрении спектроскопических методов (УФ-, ИК-, ЯМР-, хроматомасс-спектроскопии) в органическую химию о структуре соединения судят на основании анализа его спектров. Однако не следует забывать, что многие вещества, подлежащие определению, не являются новыми неизвестными соединениями, а были получены ранее и описаны в литературе. В таком случае идентификацию вещества можно провести путем сравнения физических констант самого вещества (т. кип., т. пл., показатель преломления) и его функциональных производных с физическими константами известного соединения и его функциональных производных. Именно таким путем проводится идентификация веществ в данной работе.

Работа складывается из двух этапов:

1) установление принадлежности вещества к классу органических соединений путем определения кислотно-основных свойств и качественного функционального анализа;

2) получение функциональных производных и идентификация соединений на основе физических констант исходного вещества и его производных сравнением с табличными данными. Анализ ИК и ЯМР спектров.

Лабораторная работа № 26 УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ВЕЩЕСТВА К КЛАССУ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: установить принадлежность неизвестных веществ к пяти классам органических соединений — спиртам, фенолам, карбонильным соединениям, аминам, карбоновым кислотам путем:

- 1) определения кислотно-основных свойств веществ;
- 2) качественного функционального анализа.

Выполнение работы.

Студент получает комплект из 3–5 неизвестных ему веществ, принадлежащих к пяти классам органических соединений:

- 1) спирты;
- 2) карбонильные соединения (альдегиды и кетоны);
- 3) фенолы;
- 4) карбоновые кислоты;
- 5) амины.

Сначала каждому веществу дается визуальная характеристика (агрегатное состояние, цвет, запах и др.). Вещества, которые крайне загрязнены, например, жидкости темно-бурого цвета, надо очистить перегонкой, иначе результаты последующих качественных реакций могут оказаться не соответствующими действительности. При перегонке определяют т. кип. вещества, а затем показатель преломления. Эти данные потребуются на стадии идентификации вещества. В редких случаях приходится по тем же причинам начинать с очистки (пекристаллизации) твердого вещества.

В начале исследования надо определить, к какому из названных классов соединений относится каждое из неизвестных веществ. Для этого исследование разбивают на два этапа:

- 1) установление кислотно-основных свойств веществ;
- 2) качественный функциональный анализ.

УСТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Начальную информацию о природе веществ дает установление их кислотно-основных свойств. Это определяется по различному отношению веществ к растворам кислот (HCl , H_2SO_4) и оснований (NaOH , NaHCO_3). Известно, что фенолы и карбоновые кислоты обладают кислотными свойствами, следовательно, растворяются в растворах щелочей, превращаясь соответственно в феноляты и соли карбоновых кислот. Амины обладают основными свойствами и потому растворяются в растворах минеральных кислот, образуя аммонийные соли. Спирты и карбонильные соединения — нейтральные вещества и не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. Следует, однако, иметь в виду, что такая четкая разница в отношении **водных** растворов щелочей и минеральных кислот наблюдается для **водонерастворимых** органических веществ. Поэтому так важно первым делом определить растворимость исследуемых соединений в воде. В случае веществ, которые сами хорошо **растворимы в воде**, а потому чаще

всего растворяются **в водных** растворах кислот и щелочей, вышеописанный путь неприемлем. Кислотно-основные свойства таких веществ определяются по реакции их водных растворов на универсальный индикатор. Если вещество жидкое, то его рН можно определить, нанеся небольшое количество вещества на смоченную водой бумагу индикатора. Щелочную реакцию имеют растворы низкомолекулярных аминов, кислую — растворы карбоновых кислот. Фенолы обладают слабыми кислотными свойствами и часто не показывают выраженного кислотного рН по универсальному индикатору, исключение составляют фенолы, имеющие акцепторные заместители в бензольном ядре (нитрофенолы).

Можно провести и другую пробу: если к 5%-ному раствору NaHCO_3 добавить несколько капель спиртового раствора фенолфталеина, то раствор окрасится в слабо-розовый цвет. При добавлении к нему карбоновой кислоты раствор будет бледнеть (обесцвечиваться), а при добавлении амина окраска будет углубляться.

Таким образом разделяют исследуемые вещества на три группы: вещества основного, кислотного и нейтрального характера.

Этот этап прост в исполнении, дает хорошую информацию и ориентировку, однако часто из-за небрежности исполнения, плохой наблюдательности исследователя не достигает цели.

ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

Здесь и далее для анализа берут небольшие количества веществ: для твердых — «на кончике шпателя», для жидких — 1–2 капли. Результаты заносят в таблицу 32.

Таблица 32

Растворимость веществ в воде, соляной кислоте, растворах соды и щелочи

№ соединения	Растворимость									Вывод: характер вещества	
	Вода			2 н. NaOH		5% NaHCO_3		Конц. HCl			
	при 20°C	при нагревании	pH	при 20°C	при нагревании	при 20°C	при нагревании	при 20°C	при нагревании		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1											
2											

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3										
4										
5										

Проба на растворимость в воде. К небольшому количеству вещества добавляют 2–4 капли воды, встряхивают. Если вещество не растворяется при комнатной температуре, смесь нагревают до кипения. Если при этом растворимость незаметна, то увеличивают количество воды до 1–2 мл и повторяют нагревание. Определяют рН раствора.

Проба на растворимость в растворах NaOH и NaHCO₃. Для нерастворимых и плохо растворимых в воде веществ проделывают аналогичные пробы на растворимость с 2 н. раствором щелочи и 5%-ным раствором NaHCO₃. В растворе NaOH растворяются карбоновые кислоты и фенолы. Однако в растворе соды они ведут себя по-разному: карбоновые кислоты, как более сильные, чем угольная кислота, вытесняют последнюю из ее солей, и растворение сопровождается выделением CO₂. Если к раствору вещества в щелочи добавить разбавленной соляной кислоты до кислой реакции, то наблюдается помутнение («молоко») за счет выделения кислоты в виде мельчайших капелек или тонкодисперсного осадка.

Фенолы, как правило, нерастворимы в растворе соды, а если и растворяются, то без выделения CO₂. Исключение составляют фенолы, имеющие в ядре электроноакцепторные группы и за счет этого приближающиеся по силе к карбоновым кислотам: они так же при растворении в растворе соды выделяют углекислый газ.

Иногда в растворе щелочи растворяются и карбонильные соединения, по-видимому, за счет протекающих химических процессов.

Проба на растворимость в соляной и серной кислоте. После выявления с помощью щелочных растворов веществ кислотного характера, оставшиеся вещества испытывают на растворимость в соляной кислоте. Амины, как правило, имеют характерную картину взаимодействия с хлористым водородом: появляется белый дым (в случае низкомолекулярных аминов), выпадает белый осадок соли амина, **растворимый при добавлении воды**, смесь разогревается. Если к такому раствору добавить раствор щелочи до рН > 7, то вновь выде-

ляется амин, и прозрачный раствор превращается в «молоко» в случае водонерастворимых аминов. Слабоосновные ароматические амины, содержащие электроноакцепторные группы в бензольном ядре, дают соли только с достаточно концентрированной серной кислотой. Поэтому, если ни одно вещество не растворится в соляной кислоте, пробуют растворить в конц. серной кислоте. При этом надо помнить, что многие органические вещества частично обугливаются (чернеют) под действием концентрированной H_2SO_4 .

Если исследуемое вещество **частично растворимо в воде**, то пробы на его отношении к растворам щелочей и кислот делаются **параллельно** в трех пробирках при приблизительно одинаковом соотношении вещества и добавляемых количеств воды, водных растворов щелочи и кислоты. Если вещество имеет кислотный или основной характер, то по растворимости наглядно видна разница в его отношении к кислоте и щелочи.

Часто в концентрированной соляной кислоте растворяются низкомолекулярные спирты, однако растворение протекает без заметных внешних эффектов и без образования «молока» при подщелачивании кислого раствора.

На основе проделанных анализов можно сделать **предположительное** заключение о том, какая пара веществ обладает кислотными свойствами (фенол, карбоновая кислота), какое вещество — основными свойствами (амин) и какие вещества нейтральные (спирт и карбонильные соединения).

Чтобы уточнить свои предположения и точно установить класс соединения, приступают ко второму этапу исследования.

КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ. ВЕЩЕСТВА КИСЛОТНОГО ХАРАКТЕРА

Карбоновые кислоты

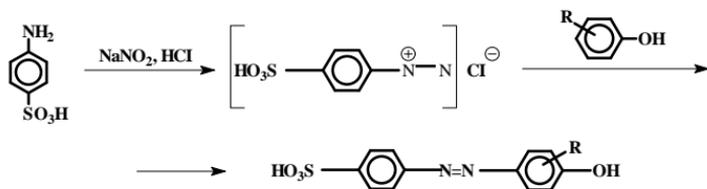
Получение серебряной соли. Около 0,05 г вещества растворяют в 3–5 мл концентрированного водного раствора аммиака при нагревании и далее кипятят **до отсутствия запаха аммиака**. К прозрачному раствору (в случае фенола раствор остается мутным из-за нерастворимости фенола в растворе аммиака) добавляют 1–2 капли 10–15%-ного раствора $AgNO_3$. В случае карбоновой кислоты выпадает белый осадок серебряной соли.

Фенолы

Проба с FeCl_3 . Кислоты и фенолы можно отличить друг от друга по реакции с раствором хлорного железа. Фенолы при этом дают изменение или углубление окраски. Обычно растворы окрашиваются в синий или фиолетовый цвет, однако в некоторых случаях окраска бывает иной. Например, фенолсульфокислоты дают красную или пурпурную окраску, *p*-гидроксibenзойная — желтую или красную, пирокатехин — зеленую, а гидрохинон — сине-черную. В случае *meta*-замещенных фенолов окраска, проявляющаяся при добавлении раствора хлорного железа, бывает менее интенсивной, а иногда вообще не проявляется. Чувствительность пробы с FeCl_3 в водном и хлороформном растворе различна, поэтому лучше сделать ее с обоими растворами. Если образец фенола в воде нерастворим, нужно добавить 1–2 капли этанола и затем разбавить раствор водой. В результате получается тонко диспергированный в воде фенол, который дает положительную реакцию с FeCl_3 .

Реакция азосочетания. Диазосоединения легко сочетаются с фенолами, у которых пара- или орто-положения не замещены, образуя гидрокси-азосоединения от желто-красного до интенсивно-красного цвета. Реакция затрудняется, если в молекуле фенола имеется ненасыщенный заместитель, азогруппа. Некоторые заместители не только затрудняют реакцию, но даже полностью препятствуют ей ($-\text{NO}_2$).

Для азосочетания с фенолами лучше всего применять диазосоединения, полученные на основе сульфаниловой кислоты. Реакция протекает по схеме



Выполнение пробы: небольшое количество сульфаниловой кислоты, взятой на кончике шпателя, растворяют в 2 мл 2 н. соляной кислоты, добавляют толченый лед и при постоянном встряхивании добавляют несколько капель водного 10%-ного раствора нитрита натрия. Несколько капель этого раствора наносят стеклянной палочкой на кусок фильтровальной бумаги. Рядом таким же способом наносят несколько капель **щелочного** раствора исследуемого фенола так,

чтобы растворы слились вместе. По появлению окраски в месте соприкосновения растворов судят о наличии фенольной группы. Можно смешать оба раствора в пробирке (после смешения растворов среда должна быть щелочной, проверить по универсальному индикатору), при этом наблюдается образование красителя обычно ярко-оранжевого или красного цвета.

Проба с бромной водой. Некоторые растворимые в воде фенолы, если в них есть свободные орто- и пара-положения, дают осадок с бромной водой.

Реакция с п-диметиламинобензальдегидом. Фенолы образуют окрашенные соединения с п-диметиламинобензальдегидом в серной кислоте.

Выполнение пробы: готовят раствор 0,5 г п-диметиламинобензальдегида в 8,5 мл концентрированной серной кислоты и 8,5 мл воды. Небольшое количество исследуемого фенола растворяют в 2 н. растворе NaOH (около 1 мл), осторожно добавляют 2 мл раствора п-диметиламинобензальдегида в серной кислоте. Развивается розовая или малиновая окраска. Для ее углубления в случае необходимости добавляют еще 2–3 мл концентрированной серной кислоты.

Вывод.

Вещество является **кислотой**, если оно:

1) растворимо в растворе NaOH, а при подкислении HCl-кислотой образует «молоко»;

2) растворимо в растворе соды с выделением газа;

3) растворяется в аммиаке и дает серебристую соль.

Вещество является **фенолом**, если оно:

1) растворимо в растворе NaOH;

2) нерастворимо в растворе соды и аммиака;

3) дает цветную реакцию с FeCl₃;

4) образует осадок с бромной водой (при свободных о-, п-положениях);

5) вступает в реакцию азосочетания с сульфаниловой кислотой (при свободных о-, п-положениях).

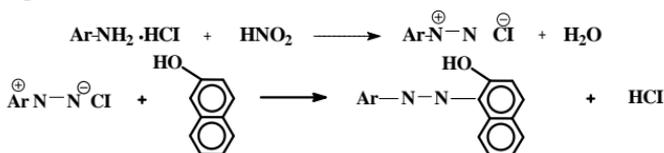
ВЕЩЕСТВА ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА

Для установления прямым или косвенным путем природы амина (ароматический, алифатический, арилалифатический; первичный, вторичный, третичный) руководствуются следующими сведениями.

Реакция с азотистой кислотой позволяет определить принадлежность аминов к первичным (алифатическим или ароматическим), вторичным или третичным жирноароматическим аминам. Если при обработке предварительно **охлажденного до -5°C** солянокислого раствора исследуемого амина несколькими каплями холодного раствора нитрита натрия выделяется газ, вещество является **первичным алифатическим** амином, поскольку эти амины, как известно, реагируют с азотистой кислотой с выделением азота:

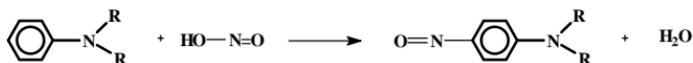


Если при добавлении раствора нитрита натрия в указанных условиях никаких внешних изменений не происходит, но при добавлении полученного раствора к щелочному раствору β -нафтола появляется окраска или выпадает окрашенный осадок (смесь должна иметь щелочную реакцию по универсальному индикатору!), то исследуемое вещество является **первичным ароматическим** амином. Появление окраски в этом случае объясняется образованием азокрасителя в результате реакции азосочетания:



Для подтверждения этого предположения можно дополнительно сделать пробу на ароматическую структуру (см. ниже).

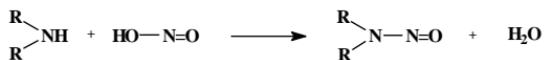
Если при добавлении нитрита натрия к охлажденному раствору солянокислой соли амина (поддерживать температуру 0°C !) после подщелачивания 5%-ным раствором соды или щелочи появится зеленая окраска, то амин можно считать **третичным жирноароматическим**, так как в этих условиях последний будет нитрозироваться в пара-положение с образованием окрашенного п-нитрозопроизводного:



Разумеется, эта качественная реакция наблюдается только в том случае, если пара-положение в ароматическом ядре свободно. В этом случае также можно сделать пробу на ароматическую структуру.

Если все описанные выше пробы дадут отрицательный результат, исследуемое вещество можно отнести либо к третичным алифатическим аминам, которые устойчивы к действию азотистой кислоты,

либо ко вторичным аминам, которые с азотистой кислотой образуют нитрозоамины:



Для того чтобы установить, какое из двух предположений справедливо, продукт взаимодействия амина с азотистой кислотой из предыдущей пробы извлекают эфиром из водного раствора, эфир испаряют и к остатку добавляют 1–2 капли «жидкого фенола» (фенол, содержащий 10% воды) и несколько капель серной кислоты. Если при этом появится ярко-зеленая или синяя окраска (реакция Либермана), амин можно считать **вторичным**; радикал амина может быть как алифатическим, так и ароматическим.

Кроме того, **первичные**, как алифатические, так и ароматические, амины можно обнаружить по появлению неприятного запаха изонитрила при действии на исследуемое вещество хлороформом и щелочью:



При проведении этой реакции (тяга!) 50 мг исследуемого амина растворяют в 1 мл спирта, добавляют 2 мл разбавленной щелочи и несколько капель хлороформа, а затем быстро нагревают до кипения. Сильный неприятный запах указывает на образование изонитрила.

Реакция с бромом. Первичные ароматические амины со свободными орто- и пара-положениями также, как фенолы, образуют осадок с бромной водой.

Вывод.

Соединение является **амином**, если оно:

1) растворяется в соляной кислоте с образованием дыма (в случае летучих аминов) или с выпадением осадка, который растворяется при добавлении воды, а при подщелачивании прозрачного кислого раствора амина образуется «молоко» (в случае водонерастворимых аминов);

2) при диазотировании выделяет газ (при -5°C) (первичный алифатический амин) или дает зеленую окраску после подщелачивания продиазотированного раствора (третичный жирно-ароматический амин); образует окрашенный раствор в реакции азосочетания (первичный ароматический амин); дает положительную пробу Либермана (вторичный амин);

3) образуют осадок с бромной водой (первичный ароматический амин со свободными орто- и пара-положениями);

4) дает неприятный запах изонитрила при действии на него хлороформом и щелочью (первичные амины).

НЕЙТРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Чтобы установить, к какому классу (спирт или карбонильное соединение) относятся нейтральные вещества, проводят реакцию с раствором 2,4-динитрофенилгидразина (2,4-ДНФГ) в диметилформамиде (ДМФА).

Выполнение пробы: 20–30 мг вещества смешивают с 2 мл 10%-ного раствора 2,4-ДНФГ в ДМФА, встряхивают до полного растворения вещества, добавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и охлаждают под струей воды. В случае карбонильного соединения выпадает густой осадок гидразона, окраска его от ярко-желтого до темно-красного цвета.

Вещество, не дающее осадка с 2,4-ДНФГ, вероятнее всего, относится к спиртам. Далее уточняют природу карбонильного соединения (кетон или альдегид) и спирта (первичный, вторичный или третичный) и устанавливают наличие в них ароматической структуры.

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

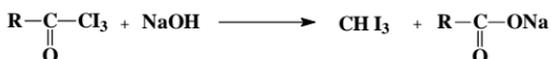
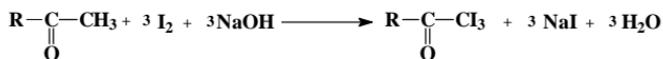
Реакции на альдегиды

Реакция «серебряного зеркала». К 0,5 мл 10%-ного раствора AgNO_3 добавляют 2 капли 10%-ного раствора NaOH . К полученному бурому осадку добавляют несколько капель конц. раствора аммиака до полного растворения осадка. К прозрачному раствору добавляют небольшое количество исследуемого вещества и нагревают в пламени спиртовки. Если пробирка была чистая, то на внутренней ее поверхности образуется зеркальный налет. Положительной реакцией считается просто почернение или побурение бесцветного раствора.

Реакция с реактивом Фелинга*. К небольшому количеству вещества добавляют 2–3 мл реактива Фелинга, взбалтывают и нагревают 5 мин на водяной бане. Выпадает желтый или красный осадок закиси меди. Ароматические альдегиды обычно не дают этой реакции.

Реакции на кетоны

Галоформная проба — реакция на кетоны, имеющие группу $\text{CH}_3\text{-CO-}$: 3 капли раствора иода в иодиде калия^{**} смешивают с 5 каплями 10%-ного раствора NaOH , раствор обесцвечивается. К бесцветному раствору добавляют 1 каплю кетона. Сразу без нагревания выпадает желтовато-беловатый осадок с характерным запахом иодоформа CHI_3 :



Примечания.

* Реактив Фелинга готовят непосредственно перед употреблением, смешивая равные объемы двух растворов: а) раствор 3,5 г кристаллического сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды; б) раствор 7 г едкого натра и 17 г сегнетовой соли (виннокислый калий-натрий $\text{KOOC-CHON-CHON-COONa}$) в 50 мл воды.

** Раствор иода в иодиде калия: 6 г иодида калия растворяют в 6 мл воды. К раствору иодида калия добавляют 2 г кристаллического иода и после его растворения доводят объем раствора водой до 100 мл.

Вывод.

Нейтральное вещество является **карбонильным соединением**, если оно:

- 1) образует осадок с 2,4-ДНФГ;
- 2) дает реакцию «серебряного зеркала» (альдегид);
- 3) дает положительную галоформную реакцию (кетоны с фрагментом $\text{CH}_3\text{CO-}$).

РЕАКЦИИ СПИРТОВ

Образование эфиров борной кислоты. Эфиры B(OR)_3 образуются при нагревании борной кислоты со спиртами и концентрированной серной кислотой, необходимой для каталитического ускорения реакции этерификации. Низшие триалкиловые эфиры борной кислоты представляют собой легколетучие жидкости, горящие зеленым пламенем.



Выполнение пробы можно проводить по двум вариантам.

1. В сухой пробирке прокаливают 0,5 г борной кислоты до полного обезвоживания (пробирку необходимо держать в горизонтальном положении и периодически всю ее прогревать для удаления капелек воды). После полного расплавления кристалликов кислоты пробирку охлаждают. К затвердевшему плаву (оксиду бора (III)) добавляют 0,5 мл спирта и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. В пробирку вносят кипятыльники, закрывают ее пробкой с прямой газоотводной трубкой с оттянутым концом и осторожно нагревают реакционную смесь на спиртовке. При помощи лучины поджигают выделяющиеся пары у конца газоотводной трубки. Пламя эфира борной кислоты имеет характерное зеленое окрашивание.

2. В пробирке смешивают 0,1 г борной кислоты с 1 мл концентрированной серной кислоты, добавляют 3–4 капли исследуемого спирта и начинают осторожно нагревать на спиртовке, постоянно встряхивая смесь до растворения осадка борной кислоты. При образовании эфира наблюдается вспенивание смеси. Нагревание прекращают, не доводя смесь до осмоления (почернения), слегка охлаждают и на стеклянной палочке или стеклянной трубочкой с оттянутым концом вносят в пламя горелки, наблюдают окрашивание пламени в зеленый цвет.

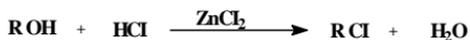
Общим методом определения гидроксильных групп является реакция со щелочным раствором diaзонийбензолсульфокислоты ($\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}\equiv\text{N}$)⁺, которую проводили для определения фенолов (реакция азосочетания). Эта реакция в случае алифатических гидроксильных соединений приводит к образованию красной окраски. С легко растворимыми спиртами образуется темно-красная окраска, а с менее растворимыми — розовая. Реакция характеризуется высокой чувствительностью. Содержащие гидроксильную группу ароматические и алифатические соединения различают по тому, куда переходит окраска при экстрагировании окрашенного раствора диэтиловым эфиром, поскольку ароматические азокрасители растворимы в эфире, а продукт реакции с алифатическими спиртами остается в водной фазе. **Использовать свежеприготовленные растворы!**

Выполнение пробы: в качестве реагента используется смесь 0,7%-ного раствора NaNO_2 (20 мл) и 0,5%-ного раствора сульфаниловой кислоты (80 мл) в 1 н. соляной кислоте. К 2 мл реагента добавляют каплю или 1–2 кристалла анализируемого вещества и раствор подщелачивают 1 н. раствором NaOH . Пробирку помещают на 1–2 мин в

водяную баню при 70–80°C; для максимального развития окраски требуется 10–12 мин.

Проба Лукаса позволяет установить, является ли исследуемое вещество первичным, вторичным или третичным спиртом. Этим способом можно идентифицировать спирты с числом углеродных атомов менее шести. **Проба применима к спиртам, растворимым в реактиве Лукаса, т. е. в момент смешения раствор должен быть прозрачным.**

Реактив Лукаса — это раствор 55 г безводного $ZnCl_2$ в 50 мл концентрированной соляной кислоты.



Вторичные и третичные спирты реагируют с соляной кислотой с образованием алкилгалогенидов, которые не смешиваются с раствором. В связи с этим их образование наблюдается в виде появления капелек маслянистой жидкости (помутнение или образование маслянистого слоя). Различие реакций вторичных и третичных спиртов состоит в том, что третичные спирты реагируют сразу, образуя мутный раствор, разделяющийся через 10 мин на две фазы. В случае вторичных спиртов помутнение раствора наблюдается примерно через 5 мин, для разделения фаз требуется не менее 15 мин.

Выполнение пробы: к 0,5 мл анализируемого спирта добавляют 3 мл реактива Лукаса, смесь взбалтывают и оставляют стоять на 10 мин. Если спирт первичный, раствор остается прозрачным, хотя часто темнеет, если вторичный, то произойдет помутнение в течение 10 мин, если третичный, то на дне образуется маслянистый слой галлоидного алкила уже в течение первых 5 мин.

Можно провести и другую пробу: к 1 мл спирта прибавляют 6 мл концентрированной соляной кислоты, взбалтывают и оставляют стоять, внимательно наблюдая за ее состоянием в течение 2 мин. Третичные спирты в этих условиях образуют в этих условиях нерастворимый в кислоте хлористый алкил, а вторичные и первичные не реагируют.

Вывод.

Нейтральное вещество является **спиртом**, если оно

- 1) не образует осадок с 2,4-ДНФГ;
- 2) продукты его взаимодействия с борной кислотой (эферы) окрашивают пламя в зеленый цвет;
- 3) реакция с щелочным раствором диазонийбензолсульфо-кислоты дает розовую или красную окраску;

4) с реактивом Лукаса наблюдается помутнение или расслоение (третичные или вторичные низкомолекулярные спирты).

ПРОБА НА АРОМАТИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ

К 0,1 г вещества добавляют 2 мл сухого хлороформа и тщательно перемешивают. Затем пробирку наклоняют, чтобы смочить этой смесью стенки и вносят 0,5–1 г безводного $AlCl_3$ так, чтобы часть его осталась на стенках пробирки выше уровня жидкости. В случае наличия ароматической структуры появляется, иногда не сразу, окраска самых разнообразных оттенков, а при стоянии смесь окрашивается в коричневый цвет.

Приведенный выше примерный план установления принадлежности вещества к классу органических соединений, разумеется, не является универсальным. В некоторых случаях он может быть по инициативе самого студента модифицирован или расширен введением дополнительных качественных реакций, основанных на знании химических свойств классов соединений.

Лабораторная работа № 27 ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Цель работы:

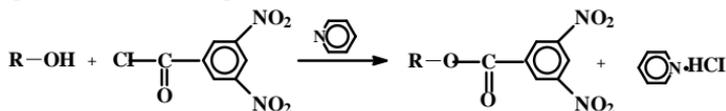
- 1) получить функциональные производные для веществ каждого класса. Ознакомиться с условиями реакции ацилирования в ряду спиртов, фенолов, аминов, карбоновых кислот;
- 2) закрепить навык работы с малыми количествами веществ;
- 3) по константам исходных веществ и полученных функциональных производных идентифицировать вещества с помощью таблиц 33–37;
- 4) проанализировать ИК и ЯМР спектры идентифицированных веществ.

После установления принадлежности к классу органических соединений каждое вещество подвергают очистке: жидкие вещества перегоняют и устанавливают их константы — т. кип. и показатель преломления, твердые вещества перекристаллизовывают и определяют т. пл. Далее для каждого вещества получают по 1–2 кристаллических производных, которые тоже подвергают очистке и определяют т. пл. Следует помнить, что вещество можно считать чистым, если т. пл. его остается постоянной после двух последовательных перекри-

сталлизиций. Ниже приводятся методики получения производных спиртов, фенолов, карбонильных соединений, карбоновых кислот и аминов, а также таблицы с их константами и константами исходных веществ, рекомендуемых в качестве контрольных.

СПИРТЫ

Для идентификации спиртов получают их сложные эфиры с п-нитро- или 3,5-динитробензойными кислотами:



Сначала готовят хлорангидрид п-нитро- или 3,5-динитробензойной кислоты (работа проводится в вытяжном шкафу). Для этого в пробирке или маленькой круглодонной колбочке, снабженной холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 0,5 г кислоты и 0,8 г PCl_5 и нагревают на водяной бане, регулярно встряхивая, при $70-80^\circ C$ 15–20 мин. Полученную жидкую смесь хлорангидрида нитробензойной кислоты добавляют порциями к охлаждаемой смеси 0,25 г исследуемого спирта в 2,5 мл сухого пиридина. Смесь нагревают в пробирке, снабженной холодильником и хлоркальциевой трубкой, на водяной бане 20 мин (часто требуется более длительный нагрев до 1 ч). Реакционную смесь выливают в ледяную воду (15–20 мл) и осторожно подкисляют соляной кислотой. Если выпадает твердый осадок, его отфильтровывают, промывают водой, сушат на воздухе. Если эфир остается в виде масла (кристаллизации мешают примеси пиридина или кислоты), то его несколько раз растирают последовательно с разбавленным раствором соляной кислоты (чтобы отмыть пиридин), а потом с раствором соды или разбавленной щелочи (чтобы отмыть кислотные примеси). Если и это не приводит к кристаллизации, то масло заливают водой и оставляют до следующего занятия. Потом, сменив воду, растирают в порошок.

Для полученного эфира нитробензойной кислоты определяют т. пл., а потом перекристаллизовывают из подходящего растворителя (чаще подходят водный спирт или бензол).

ФЕНОЛЫ

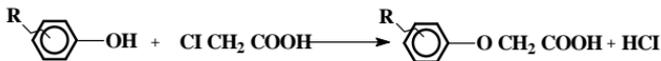
Для идентификации фенола получают два его производных: сложный эфир бензойной кислоты и арилоксиуксусную кислоту.

Эфиры бензойной кислоты

(См. схему реакции для спиртов.)

К смеси 0,5 г фенола и 3 мл пиридина (тяга!) постепенно при охлаждении прибавляют 2 г (1,64 мл) хлористого бензоила и нагревают смесь в пробирке с хлоркальциевой трубкой (см. спирты) на водяной бане в течение 0,5–2 ч. Реакционную смесь выливают в ледяную воду, осторожно подкисляют 2 н. соляной кислотой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают раствором NaHCO_3 , потом водой и сушат на воздухе. Если эфир выпадает в виде масла, то все действия по стимулированию образования осадка проводят так, как описано для эфиров спиртов.

Арилоксиуксусные кислоты



К раствору 0,5 г фенола в 2 мл 33%-ного раствора NaOH прибавляют 1,5 мл 50%-ного водного раствора хлоруксусной кислоты (смесь должна иметь явно щелочную реакцию) и нагревают в течение 1 ч на водяной бане в пробирке с воздушным холодильником. Если при этом образуется осадок, в горячую реакционную смесь добавляют небольшое количество воды. После охлаждения подкисляют 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции по универсальному индикатору и экстрагируют эфиром (2 раза по 2–3 мл). Эфирные вытяжки обрабатывают 8–10 мл 10%-ного раствора Na_2CO_3 (осторожно, вспенивание!), эфирный слой отбрасывают, а из водного выделяют полученное производное подкислением 2 н. HCl до кислой реакции. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из подходящего растворителя (часто подходит вода, спирт, водный спирт).

При обработке эфирных вытяжек раствором соды может выпасть осадок натриевой соли хлоруксусной кислоты. В этом случае осадок отфильтровывают, растирают с 2 н. соляной кислотой и обрабатывают, как описано выше.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

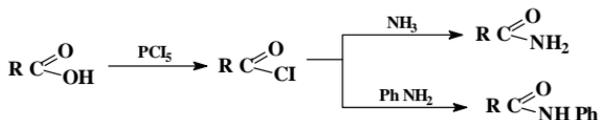
Для идентификации альдегидов и кетонов получают их 2,4-динитрофенилгидразоны и/или семикарбазоны.

2,4-Динитрофенилгидразоны. 0,2 г исследуемого карбонильного соединения смешивают с 2 мл 10%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в диметилформамиде (ДМФА), встряхивают до полного растворения и добавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь охлаждают под струей воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 50%-ным спиртом, сушат и определяют т. пл. Если кристаллы не выпадают, добавляют к смеси еще 3–4 капли соляной кислоты (большее количество кислоты из-за вносимой с ней воды может вызвать выпадение из раствора самого 2,4-динитрофенилгидразина — осадок темно-бордового цвета). Наиболее подходящими растворителями для перекристаллизации 2,4-ДНФГ карбонильных соединений алифатического и алициклического ряда является спирт, а ароматического — ксилол. Однако в каждом случае в этом надо убедиться, проведя пробу с небольшим количеством гидраза.

Семикарбазоны. Растирают в ступке 0,5 г гидрохлорида семикарбазида с 0,5 г безводного ацетата натрия, переносят смесь в пробирку или колбу и кипятят с воздушным холодильником с 5–7 мл абсолютного этилового спирта. Горячую реакцию смесь фильтруют. К фильтрату добавляют 0,1–0,2 г карбонильного соединения, нагревают 30–40 мин на водяной бане, добавляют воду до исчезающего помутнения и дают медленно охладиться. Выкристаллизовывается семикарбазон, который можно перекристаллизовать из спирта, воды, бензола или ледяной уксусной кислоты.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Для идентификации карбоновых кислот получают их амиды и анилиды. Сначала получают хлорангидрид исследуемой кислоты, а потом вводят его в реакцию с аммиаком и анилином:



В пробирке, снабженной воздушным холодильником с хлоркальциевой трубкой, смешивают 1 г исследуемой кислоты и 1,75 г пятихлористого фосфора (тяга!) и нагревают смесь на водяной бане 15–20 мин. Полученный раствор делят на две части и к одной из них **осторожно при охлаждении** добавляют избыток конц. раствора аммиака, а к другой части анилин. Смеси тщательно перемешивают,

убеждаются с помощью универсального индикатора в отсутствии кислой реакции. Через 10–20 мин в пробирки добавляют ледяной воды, подкисляют разбавленной соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизацию ведут из воды или водного спирта. Следует иметь в виду, что многие амиды хорошо растворимы в воде, поэтому при их высаждении и промывании добавлять воду требуется в минимально допустимом объеме. При получении анилидов, наоборот, часто приходится увеличивать количество ледяной воды до 30–50 мл. В случае выпадения анилида в виде масла стимулирование его перехода в твердое состояние производится так же, как описано для эфиров спиртов (см. ранее).

Амины

Для идентификации первичных и вторичных аминов получают их бензоильные и ацетильные производные.

Бензоильные производные:



В пробирке суспендируют 0,5 г амина в 10 мл 2 н. раствора NaOH, приливают **небольшими** порциями 1 мл хлористого бензоила (лакриматор, тяга!). После добавления каждой порции пробирку плотно закрывают резиновой пробкой и сильно встряхивают до отсутствия запаха хлористого бензоила. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 2–3 раза разбавленной NaOH, затем водой, сушат. Подходящим растворителем для перекристаллизации часто бывает спирт.

Ацетильные производные:



В пробирке суспендируют 0,5 г амина в 0,5 мл воды и добавляю т смесь 0,5 мл уксусной кислоты и 0,5 мл уксусного ангидрида. Если реакция тотчас не начинается, смесь осторожно нагревают 30 мин. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из воды или водного спирта. Иногда для образования осадка требуется нейтрализовать реакционную смесь насыщенным раствором NaHCO₃ (осторожно, вспенивание!).

После очистки исходных веществ и полученных производных определяют их константы и с помощью таблиц 33–37 идентифицируют вещества.

Далее студент знакомится с ИК и ЯМР спектрами идентифицированных веществ и анализирует их, используя справочник Гордона или монографию Р. Сильверстейна (см. список литературы, ссылки 9 и 10).

Таблица 33

Константы контрольных спиртов и их производных

Спирты	Константы		Т. пл. производных, °С	
	Т. кип., °С	n_D^{20}	п-Нитро-бензоаты	3,5-Динитро-бензоаты
1. Метиловый	66	1,3330	96	112
2. Этиловый	78	1,3510	57	94
3. н-Пропиловый	97	1,3856	36	74
4. Изопропиловый	83	1,3776	110	122
5. Аллиловый	97	1,4138	29	50
6. Бутиловый	116	1,3992	36	64
7. Изобутиловый	108	1,3970	68	88
8. втор-Бутиловый	100	1,3947	26	76
9. трет-Бутиловый	83	1,3954	116	143
10. н-Амиловый	138	1,4100	11	46
11. Диэтилкарбинол	116	1,4077	–	97
12. Изоамиловый	132	1,4075	21	62
13. Циклогексанол	161	1,4650	50	112
14. Бензиловый	206	1,5403	86	76
15. Этиленгликоль	198	1,4319	141	160
16. Диэтиленгликоль	245	1,4472	151	149
17. Фурфуриловый	171	1,4845	77	81
18. Метилфенилкарбинол	203	1,5211	–	95
19. Глицерин	290	1,4747	188 (три)	–
20. β-Фенилэтиловый	222	1,5330	–	108
21. Бензгидрол	т. пл. 68	–	131	142
22. Бензоин	т.пл. 134	–	123	–

Константы контрольных фенолов и их производных

Фенолы	Константы			Т. пл. производных, °С	
	Т. кип., °С	n_D^{20}	Т. пл., °С	Бен-зоаты	Фенокси-уксусные кислоты
1	2	3	4	5	6
1. Фенол	180	–	42	71	98
2. м-Крезол	202	1,5438	12	56	102
3. п-Крезол	203	1,5312	36	72	136
4. о-Бромфенол	195	1,5892	6	86	142
5. м-Бромфенол	236	–	32	86	–
6. п-Бромфенол	238	–	63	104	154
7. Гваякол	205	1,5441	28	58	116
8. 2,4-Дихлорфенол	210	–	45	97	–
9. 2,4-Дибромфенол	239	–	40	97	–
10. Гидрохинон	–	–	172	163 (моно) 199 (ди)	152 151
11. п-Хлорфенол	217	–	43	93	152
12. о-Нитрофенол	217	–	45	59	156
13. Резорцин	277	–	111	136 (моно) 117(ди)	159
14. Пирокатехин	245	–	105	131 (моно) 86 (ди)	131
15. Пирогаллол	309	–	133	140 (моно) 108 (ди)	–
16. п-Нитрофенол	–	–	114	142	184
17. α -Нафтол	288	–	96	56	190
18. β -Нафтол	295	–	122	107	180
19. м-Нитрофенол	–	–	97	95	153

1	2	3	4	5	6
20. Пикриновая кислота	–	–	122	164	–
21. Салициловая кислота	–	–	159	132	190
22. 2,4-Динитрофенол	–	–	114	72	–

Таблица 35

**Константы контрольных карбонильных соединений
их производных**

Карбонильные соединения	Константы		Т. пл. производных, °С	
	Т. кип., °С	n_D^{20}	2,4-ДНФГ	Семикарбазоны
1	2	3	4	5
<i>Альдегиды</i>				
1. Уксусный	21	1,3392 (18°C)	168 (147)	162
2. Пропионовый	49	1,3636	155	89
3. Изомасляный	63	1,3730	182	125
4. н-Масляный	74	1,3843	122	106
5. Хлораль	98	1,4557	131	190
6. н-Валериновый	103	1,3944	98	–
7. Фурфурол	161	1,5261	212 (230)	202
8. Бензальдегид	179	1,5456	235	222
9. Салициловый	196	1,5740	248	231
10. Анисовый	248	1,5764 (13°C)	254	203
11. Коричный	252	1,6195	255	215
12. м-Нитробензальдегид	58 (т. пл.)	–	293 (268)	246

1	2	3	4	5
<i>Кетоны</i>				
1. Ацетон	56	1,3591	128	190
2. Метилэтилкетон	80	1,3814 (14°C)	115	146
3. Диэтилкетон	102	1,3939 (17°C)	156	139
4. Пинаколин	106	1,3956	125	157
5. Окись мезитила	130	1,4446	203	164
6. Циклопентанон	131	1,4366	146	205 (210)
7. Ацетилацетон	139	1,4518 (19°C)	209	122 (моно) 209 (ди)
8. Циклогексанон	156	1,4503 (19°C)	162	167
9. Форон	199	1,4998Ф	112	186
10. Ацетофенон	200	1,5342	250 (237)	199
11. Бензилиденацетон	41 (т. пл.)	–	227	186
12. Бензофенон	48 (т. пл.)	–	238	164
13. Бензоин	134 (т. пл.)	–	245	–

Таблица 36

**Константы контрольных карбоновых кислот
и их производных**

Кислота	Константы			Т. пл. производных, °С	
	Т. кип., °С	n_D^{20}	Т. пл., °С	Амид	Анилид
1	2	3	4	5	6
1. Уксусная	118	1,3715 (23°C)	–	82	114
2. Пропионовая	141	1,3874	–	79	106

1	2	3	4	5	6
3. Изомасляная	155	1,3991	–	129	105
4. Масляная	163	1,3991	–	116	96
5. Изовалериановая	176	1,4043	–	136	113
6. Валериановая	186	1,4090 (19°C)	–	106	63
7. Монохлоруксусная	189	–	63	120	137
8. Кротоновая	189	–	72	160	118
9. Дихлоруксусная	194	–	10	98	119
10. Трихлоруксусная	197	–	68	141	95
11. Капроновая	205	1,4163	–	100	95
12. α -Броммасляная	217	1,4735	–	–	98
13. Фенилуксусная	265	–	76	157	118
14. Коричная	300	–	135	148	153
15. Олеиновая	–	–	14	76	41
16. Пальмитиновая	–	–	63	106	91
17. Бензойная	–	–	122	129	162
18. Пироглизиновая	–	–	133	141	123
19. Малеиновая	–	–	137	181 (ди)	187 (ди)
20. о-Нитробензойная	–	–	146	174	155
21. Адипиновая	–	–	152	220 (ди)	240 (ди)
22. Салициловая	–	–	157	139	134
23. α -Нафтойная	–	–	162	202	163
24. п-Толуиловая	–	–	179	159	148
25. Янтарная	–	–	185	260	230 (ди)
26. п-Хлорбензойная	–	–	243	179	194

Константы контрольных аминов и их производных

Амины	Константы			Т. пл. производных, °С	
	Т кип., °С	n_D^{20}	Т. пл., °С	Ацетамид	Бензамид
1	2	3	4	5	6
1. Этилендиамин	116	1,4500	–	172	249
2. Циклогексиламин	134	1,4372	–	104	149
3. Анилин	183	1,5863	–	114	160
4. Бензиламин	184	1,5441	–	60	105
5. N-Метиламин	196	1,5702	–	–	63
6. о-Толуидин	199	1,5688	–	112	143
7. м-Толуидин	203	1,5686	–	65	125
8. п-Толуидин	–	–	44	120	158
9. о-Хлоранилин	210	1,5895	–	88	99
10. м-Хлоранилин	230	1,5930	–	72	120
11. п-Хлоранилин	–	–	70	179	187
12. о-Анизидин	225	1,5754	–	84	60
13. п-Анизидин	–	–	57	127	154
14. о-Фенетидин	228	1,5557	–	79	104
15. п-Фенетидин	254	1,5650	–	185	173
16. Бензидин	–	–	127	317 (ди)	352 (ди)
17. м-Броманилин	251	1,6260	18	87	136
18. о-Броманилин	–	–	31	99	116
19. п-Броманилин	–	–	63	168	202
20. Дифениламин	302	–	50	101	180
21. N-Этиланилин	–	–	63	–	60
22. м-Аминофенол	–	–	122	–	174

1	2	3	4	5	6
23. п-Аминофенол	–	–	134	168	234
24. о-Аминофенол	–	–	174	201	182
25. п-Фенилендиамин	–	–	140	304	309
26. п-Нитроанилин	–	–	147	215	199

VI. ЛИТЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ

Лабораторная работа № 28

После выполнения вышеописанных работ студент приступает к завершающей стадии практикума — выполнению работы «Литературный синтез». Студенту дается структурная формула органического соединения, которое в итоге он должен синтезировать и представить для отчета. Синтез целевого соединения, как правило, двухстадийный, т. е. сначала синтезируется исходное соединение, а на его основе конечный продукт. Указания по оформлению отчета приведены для одностадийного синтеза. Чтобы выполнить экспериментальную часть работы, студент должен провести литературный поиск всех сведений о веществе: о способах его синтеза, физических и химических свойствах, биологической активности, практическом использовании вещества. Литературный поиск проводится по электронным базам Chemical Abstracts Service или Reaxys (если есть доступ), по другим электронным базам — Web of Science, eMolecules, ChemSpider и др.

УКАЗАНИЯ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА ПО РАБОТЕ «ЛИТЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ»

Отчет

по литературному синтезу может оформляться как в печатном, так и в рукописном варианте. Отчет в рукописном варианте оформляется в отдельной тетради в клетку объемом 24 листа с записью на правой стороне листа (без полей) через строчку, левая сторона остается свободной. Отчет в печатном варианте оформляется на листах бума-

ги А4, в Word, шрифт Time New Roman, размер 14, интервал 1,5. После получения студентом зачета по выполненной работе отчет остается у преподавателя.

Отчет оформляется как маленькая курсовая работа с соблюдением всех характерных для нее правил (без главы «Обсуждение результатов»). Отчет состоит из следующих частей:

- 1) титульный лист;
- 2) введение;
- 3) информация о просмотренных указателях и электронных базах данных;
- 4) литературный обзор;
- 5) экспериментальная часть;
- 6) выводы;
- 7) список литературы.

1. Титульный лист.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)
Кафедра органической химии

Тема: Синтез и свойства 2-(1-циклогексенил)циклогексанона

Выполнил: Иванов И. И., группа Б8307

Руководитель: Петров И. И.,
доцент кафедры органической химии

Владивосток, 2019

2. Введение.

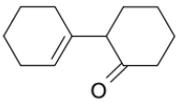
В этом разделе идет представление вещества. Приводится его структурная формула, под ней подписывается молекулярная формула и указывается молярная масса вещества.

Как правило, в литературе вещество встречается под несколькими названиями. Поэтому приводятся все встреченные названия данного вещества с указанием литературного источника, а затем приводится название вещества по заместительной номенклатуре ИЮПАК.

Далее описывается внешний вид вещества и его физические константы тоже с указанием источника, где они приведены.

Во введении приводятся **краткие** сведения (более полные пойдут в литературный обзор) о практической пользе и применении вещества, если таковые известны в литературе (например, биологическая активность, техническое использование и др.).

П р и м е р.

 <p>Брутто-формула: $C_{12}H_{18}O$ Молярная масса: 178</p>	<p>Названия по литературным источникам: циклогексилденциклогексанон [1] циклогексенилциклогексанон [2]</p> <p>Название по ИЮПАК: 2-(1-циклогексенил)циклогексанон</p> <p>Внешний вид: Бесцветная маслянистая жидкость.</p> <p>Физические свойства: Т. кип. 150–155°C при 18–20 мм рт. ст. [1], Т. кип. 135°C при 3 мм рт. ст. [2], n_D^{20} 1,5063, d_4^{20} [2].</p> <p>Биологическая активность: Проявляет гербицидную активность [3].</p>
---	---

Ссылки по всему тексту должны даваться по порядку! Если данная работа была указана во введении под номером 1, то и в литобзоре она должна иметь тот же номер.

3. Информация о просмотренных указателях и базах данных.

П р и м е р ы.

1. Поиск проведен по электронной базе Reaxus.

Найдены сведения (см. список литературы) по:

- способам синтеза — 8 источников;
- химическим свойствам — 10 источников;
- применению и биологической активности — 6 источников.

Примечание. Если при поиске обнаружен большой список источников, то лучше это оформить отдельной главой под названием «Приложение. Литература» и поместить в конце отчета. Здесь же приводятся только самые основные ссылки.

4. Литературный обзор.

Литературный обзор состоит из двух частей:

- 1) методы синтеза;
- 2) химические свойства. Практическое использование вещества.

Пример.

4. I. Методы синтеза 2-(1-циклогексенил)циклогексанона (I).

(Чтобы не повторять длинного названия вещества, ему присваивается номер I, который далее сохраняется в тексте и во всех схемах отчета.)

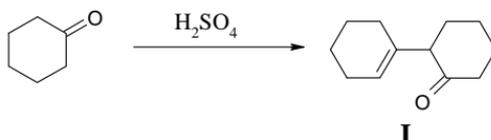
Кратко описываются способы синтеза с указанием основных моментов (исходных веществ, катализатора, растворителя, температурного режима, продолжительности процесса, выхода целевого продукта), сами методики синтеза не приводятся.

Пример.

По литературным данным вещество I можно получить несколькими способами.

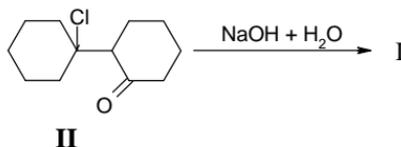
1. Впервые соединение I было получено самоконденсацией циклогексанона под действием 60%-ной серной кислоты [1]. Равные объемы этих веществ после смешивания оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Выход кетона I составил 70%.

Схема синтеза:



2. Описано получение кетона I дегидрохлорированием хлоркетона II действием водной щелочи при $70^\circ C$ [2]. Выход кетона I 80%.

Схема синтеза:



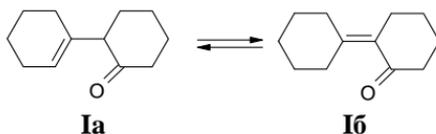
3. И т. д.

После анализа приведенных сведений о разных способах синтеза целевого продукта I необходимо дать свое заключение о том, какой из них выбран для получения вещества в экспериментальной части и указать, почему (например: доступность исходных веществ, простота эксперимента, высокий выход и др.).

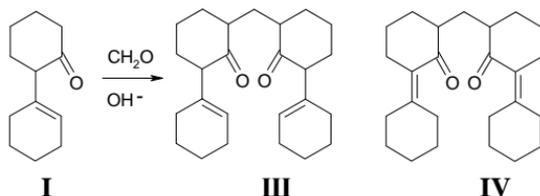
4. II. Химические свойства 2-(1-циклогексенил)циклогексанона (I).

1. Кетон I является смесью двух форм: Ia и Ib. Впервые это было показано в работе Венкерта [2], который выделил в чистом виде

обе формы и на основе спектров ЯМР установил соотношение изомеров в жидкой форме препарата.

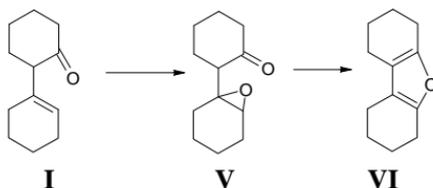


2. На основе кетона **I** получен целый ряд алициклических 1,5-дикетонов [4]. Например, в конденсации с формальдегидом получены дикетоны **III** и **IV**:



3. Кетон **I** является удобным исходным веществом для синтеза многих гетероциклических соединений.

Действием пербензойной кислоты кетон **I** превращается в эпоксид **V**, который в растворе тетрагидрофурана в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты при 20°C расщепляется в октагидридибензофуран **VI** [5]. Выход 75%.



4. И т. д.

Практическое использование вещества.

Приводятся более подробные, чем во введении, сведения о биологической активности, техническом применении и других свойствах вещества с указанием литературного источника.

5. Экспериментальная часть.

Необходимо указать методику, по которой проводится синтез (дать ссылку).

Полное описание самой методики можно привести на левой стороне отчета.

В экспериментальной части дается подробное описание выполнения всех стадий синтеза, включая стадию очистки исходных веществ. Оформление идет по тем же правилам, по которым в практике заполняется лабораторный журнал (см. с. ...—...): название работы, схема синтеза, раздел «Реактивы» в г и молях, таблица физических констант используемых и конечных веществ, рисунок установки, описание эксперимента, выделение и очистка продукта, идентификация (сравнение физических констант полученных с литературными), расчет теоретического и практического выхода.

6. Выводы.

1. В результате проделанной работы была найдена информация о методах синтеза и химических свойствах 2-(1-циклогексенил)циклогексанона (указать количество ссылок).

2. Было синтезировано указанное соединение по такой-то методике, вещество получено с выходом ... (сравнить с литературным). Дать физические константы вещества.

Если синтез состоит из нескольких стадий, то такая информация должна быть по каждой стадии.

7. Список литературы.

Последовательность перечисления ссылок в списке должна совпадать с их упоминанием в тексте.

Оформление списка литературы идет по правилам, приведенным в работе *Реутов, В. А. Требования к оформлению письменных работ, выполняемых студентами Института химии и прикладной экологии ДВГУ.* — Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2010. — 59 с.

Пр и м е р.

Список литературы

1. *Gault, H.* Preparation of cyclohexylidenecyclohexanone from cyclohexanone / H. Gault, L. Daltroff, I. Eck-Tridon // Bull. soc. chim. — 1945. — Vol. 12. — P. 952.

2. *Wenkert, E.* 2-Cyclohexylidenecyclohexanone and 2-cyclohexenylcyclohexanone, and the condensation of latter with diethyl oxalate / E. Wenkert, S. K. Bhattacharva, E. M. Wilson // J. Chem. Soc. — 1964. — Suppl. I. — P. 5617.

3. Selective herbicide : японск. пат. 37759 (1971) / Н. Сиракава, М. Такэути, М. Йосимото, Й. Иванэ [и др.] ; РЖХим, 1972. 14Н547П.

4. *Высоцкий, В. И.* 1,5-Дикарбонильные соединения в органическом синтезе : монография / В. И. Высоцкий, В. А. Каминский, Т. И. Акимова, О. Ю. Слабко [и др.] ; Дальневост. федерал. ун-т, Школа естественных наук // науч. ред. В. И. Высоцкий, В. Н. Новиков. — Владивосток : Дальневост. федерал. ун-та, 2014. — 392 с.

5. *Fritel, H.* A new synthesis of mentofurans / H. Fritel, P. Fetizon // J. Org.Chem. — 1958. — Vol. 23, № 3. — P. 481.

VII. ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Органикум : в 2-х т. : пер. с нем. — М. : Мир, 2008. — Т. I. — 504 с. ; Т. II. — 488 с.

2. *Агрономов, А. Е.* Лабораторные работы в органическом практикуме / А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаров. — М. : Химия, 1974. — С. 224–241.

3. *Артемьева, Н. Н.* Руководство к лабораторным занятиям по органической химии : учеб. пособие для вузов / Н. Н. Артемьева [и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. — 4-е изд., стер. — М. : Дрофа, 2009. — 383 с.

4. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений / под ред. О. Ф. Гинзбурга и А. А. Петрова. — М. : Высш. шк., 1989. — С. 246–270.

5. *Юрьев, Ю. К.* Практические работы по органической химии. — М. : МГУ, 1961. — Вып. 1, 2.

6. *Берлин, А. Я.* Техника лабораторной работы в органической химии. — М. : Химия, 1973.

7. *Грандберг, И. И.* Органическая химия. Практические работы и семинарские занятия. — М. : Дрофа, 2001. — С. 7–122.

8. *Nathaway, B. A.* An aldol condensation experiment using a number of aldehydes and ketones // J. Chem. Educ. — 1987. — Vol. 64, № 4. — P. 367.

9. *Сильверстейн, Р.* Спектрометрическая идентификация органических соединений : пер. с англ. / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 557 с.

10. *Гордон, А.* Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. — М. : Мир, 1976. — 541 с.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии	3
Общие правила работы	3
Работа с горючими легковоспламеняющимися и летучими жидкостями (ЛВЖ)	5
Работа с щелочными металлами	5
Работа с бромом	6
Работа с металлической ртутью	6
Тушение местного пожара и горячей одежды	7
Работа со стеклом и химической посудой	7
Помощь при ожогах и порезах	7
II. Оформление отчета	9
III. Методы выделения, очистки и идентификации органических веществ	12
III.1. Перекристаллизация	12
1. Выбор растворителя	14
2. Приготовление насыщенного раствора	15
3. Фильтрование	17
4. Кристаллизация	19
5. Отделение кристаллов от маточного раствора	19
6. Промывание осадка	21
7. Сушка кристаллов	21
Определение температуры плавления (т. пл.)	23
А. Определение температуры плавления в капилляре	23
Определение температуры плавления известного и неизвестного вещества	25
Б. Определение температуры плавления под микроскопом по методу Кофлера	26
Идентификация вещества методом смешанной пробы	27
Лабораторная работа № 1. Перекристаллизация	28
Лабораторная работа № 2. Идентификация вещества методом смешанной пробы	29

Ш.2. Перегонка	34
Перегонка при атмосферном давлении	35
Простая перегонка	35
Фракционная перегонка	39
Ректификация	40
Идентификация жидких органических веществ	42
Лабораторная работа № 3. Разгонка смеси двух жидкостей	44
Определение относительной плотности	46
Перегонка при уменьшенном давлении.....	49
Лабораторная работа № 4. Перегонка в вакууме.....	52
Перегонка с водяным паром	54
Азеотропная перегонка	57
Ш.3. Хроматография	60
Разновидности хроматографии.....	60
Жидкостно-адсорбционная хроматография	62
Характеристика адсорбента (неподвижная фаза)	62
Характеристика элюента (подвижная фаза).....	64
Лабораторная работа № 5. Хроматография.....	64
1. Колоночная хроматография. Разделение органических веществ на колонке с оксидом алюминия или силикагелем.	64
2. Тонкослойная хроматография (ТСХ) в незакрепленном слое сорбента. Определение активности Al_2O_3 по Брокману	67
Определение активности Al_2O_3 по Брокману.....	69
3. Тонкослойная хроматография в закрепленном слое сорбента. Разделение и идентификация смеси 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ) карбонильных соединений.....	70
Ш.4. Экстракция	72
Периодическая экстракция в системе «жидкость — жидкость»	73
Ш.5. Возгонка	78
Лабораторная работа № 6. Выделение кофеина из чая.....	80
IV. Синтезы органических соединений	83
IV.1. Галогенирование.....	83
Лабораторная работа № 7. 2-Бромпропан	84
Лабораторная работа № 8. Бромэтан	86
Лабораторная работа № 9. 1,2-Дибромэтан	87
IV.2. Окисление	89

Лабораторная работа № 10. Получение ароматических карбоновых кислот .	91
Общая методика .	91
Лабораторная работа № 11. Ацетон .	92
Идентификация 2,4-ДНФГ ацетона методом ТСХ.	
Получение 2,4-динитрофенилгидразона (2,4-ДНФГ) ацетона .	93
Лабораторная работа № 12. Циклогексанон .	94
IV.3. Ацилирование .	95
Лабораторная работа № 13. Диизобутиловый эфир винной кислоты .	97
Лабораторная работа № 14. Пропилацетат .	101
Лабораторная работа № 15. Ацетилсалициловая кислота (аспирин) .	103
Лабораторная работа № 16. 2-Бензонафтол .	104
Лабораторная работа № 17. Бензимидазол .	105
IV.4. Альдольно-кетоновая конденсация .	106
Лабораторная работа № 18. Альдольно-кетоновая конденсация .	108
Общая методика .	108
IV.5. Синтезы с помощью металлоорганических соединений .	109
Абсолютный диэтиловый эфир .	110
Общий ход работы при синтезе с реактивом Гриньяра .	112
Лабораторная работа № 19. 2-Метилбутанол-2 (диметилэтилкарбинол) .	114
Лабораторная работа № 20. 3-Метилпентанол-3 (метилдиэтилкарбинол) .	115
Лабораторная работа № 21. 1,2-Дифенилэтанол (фенилбензилкарбинол) .	116
Лабораторная работа № 22. Бензгидрол (дифенилметанол) .	118
Лабораторная работа № 23. α -Метилстирол .	120
IV.6. Диазотирование .	121
Лабораторная работа № 24. Фенол .	123
Лабораторная работа № 25. Иодбензол .	125
V. Идентификация органических соединений .	127
Лабораторная работа № 26. Установление принадлежности вещества к классу органических соединений .	127
Установление кислотно-основных свойств веществ .	128
Выполнение анализа .	129

Качественный функциональный анализ.	
Вещества кислотного характера	131
Карбоновые кислоты	131
Фенолы.	132
Вещества основного характера.....	133
Нейтральные вещества	136
Карбонильные соединения.....	136
Реакции на альдегиды.....	136
Реакции на кетоны	137
Реакции спиртов.....	137
Проба на ароматическую структуру	140
Лабораторная работа № 27. Получение функциональных производных.	140
Спирты	141
Фенолы.....	141
Эфиры бензойной кислоты	142
Арилоксиуксусные кислоты	142
Альдегиды и кетоны	142
Карбоновые кислоты	143
Амины	144
VI. Литературный синтез	151
Лабораторная работа № 28	151
Указания по оформлению отчета по работе «Литературный синтез».....	151
Отчет	151
VII. Использованная литература	157

*Таисия Ивановна АКИМОВА,
Людмила Николаевна ДОНЧАК,
Наталья Прокопьевна БАГРИНА*

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**

Учебное пособие

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *Н. В. Столярова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 15.07.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108¹/₃₂.
Печать офсетная. Усл. п. л. 8,61. Тираж 30 экз.

Заказ № 726-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.