

БАКАЛАВРИАТ И СПЕЦИАЛИТЕТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ И СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ

И. И. Грандберг, Н. Л. Нам



www.e.lanbook.com



ЭБС ЛАНЬ

И. И. ГРАНДБЕРГ,
Н. Л. НАМ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ И СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Издание седьмое, стереотипное



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2019

УДК 547
ББК 24.2я73

Г 77 Грандберг И. И. Органическая химия. Практические работы и семинарские занятия : учебное пособие / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. — 7-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 360 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-3902-7

В книге изложены методы и приемы работы с органическими веществами, современные методы разделения органических соединений, определения констант, качественные реакции; описаны задачи по синтезу. В приложении приведены вопросы для коллоквиумов и семинаров, основы техники безопасности, организация работы со справочной литературой, номенклатура ИЮПАК, рассмотрены возможности ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии при определении строения веществ.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГСН: «Сельское, лесное и рыбное хозяйство», «Ветеринария и зоотехния», а также другим направлениям подготовки, где предусмотрен курс органической химии.

УДК 547
ББК 24.2я73

Рецензенты:

Н. Н. НОВИКОВ — доктор биологических наук,
профессор РГАУ — МСХА им. К. А. Тимирязева;
М. А. ЮРОВСКАЯ — доктор химических наук,
профессор МГУ им. М. В. Ломоносова.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019
© И. И. Грандберг, наследники,
Н. Л. Нам, 2019
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

В большинстве курсов органической химии для сельскохозяйственных и некоторых биологических специальностей (общим объемом около 100 ч), как правило, треть времени отводится на лекции, треть — на семинары и треть — на практикумы. При таких объемах курсов очень трудно, да и нецелесообразно вводить в практикум задачи по синтезу органических соединений. Поэтому в пособии, наряду с приемами работы, используемыми в органической химии (перегонка, кристаллизация, различные виды хроматографии, определение физико-химических констант и т. д.), предусмотрены лишь качественные реакции на важнейшие элементы, входящие в состав органических веществ, и на основные функциональные группы. Такая аналитическая направленность кажется разумной и в связи с тем, что студенты упомянутых специальностей в последующей работе будут, как правило, сталкиваться лишь с идентификацией органических веществ.

В вводной части практикума (1) рассмотрены основные методы очистки, выделения и идентификации, с которыми студенты должны ознакомиться в обязательном порядке.

В разделы лабораторной практики включено описание приборов и оборудования, чтобы дать представление о последних достижениях в этой области. Разумеется, не все приведенные методы могут быть освоены практически в таком малом по объему практикуме, однако знание основных принципов и схем приборов необходимо.

В пособии представлен и дополнительный материал. Так, некоторые теоретические основы хроматографии не обязательны для выполнения задач по хроматографии, но интересующимся студентам будет полезно с ними познакомиться.

В практикуме приведены и некоторые справочные данные, например, таблицы констант соединений, рекомендуемых при выполнении задач на идентификацию неизвестного вещества.

В небольших курсах (до 100 ч) выполняются задачи только аналитической части (2). Задача на идентификацию неизвест-

ного органического вещества в таких курсах в обязательном порядке не предлагается; не выполняется также задача по препаративному разделению на хроматографических колонках. Для факультетов с большим объемом курса (около 160 ч — агрохимии, биохимии) возможно увеличение числа работ.

Вначале студенты выполняют аналитическую часть практикума и завершают его задачей на идентификацию неизвестного вещества, т. е. учебной задачей по проблеме, с которой будущему специалисту обязательно придется иметь дело. Идентификация может проводиться со вспомогательным применением ИК- и УФ-спектроскопии. Поэтому в приложении есть специальный раздел о возможностях этих методов и метода ПМР при решении структурных проблем. Но в приведенном варианте задача может быть успешно решена и без помощи спектроскопии.

Далее студенты переходят к выполнению некоторых синтезов. Эта часть (3) построена на основе пройденного курса органической химии и практикума по аналитической органической химии. Выполнение задач по синтезу органических соединений позволяет ознакомиться с веществами, относящимися к четырем важнейшим для биологии разделам органической химии: 1) липидам; 2) углеводам; 3) аминокислотам и белкам; 4) гетероциклам и нуклеиновым кислотам.

Для всех получаемых соединений даны хроматографические характеристики, так как студенты, синтезировав вещество, должны провести и его хроматографический анализ. Если имеется возможность, для дополнительной характеристики строения и чистоты полученного вещества снимаются УФ- и ИК-спектры полученного соединения и сравниваются с приведенными в практикуме.

Выполнению каждого синтеза должно предшествовать детальное повторение студентом соответствующего раздела теоретического курса, ознакомление с методикой синтеза и обязательная сдача коллоквиума (их примерные программы приведены в приложении).

Во время работы обязательно ведение дневника. В нем записываются название синтеза, ход реакции, ее продолжительность, количество взятых исходных веществ и растворителя, расчеты, делаются зарисовки приборов. Важно отразить личные наблюдения за ходом реакции. По окончании работы дневник и полученный препарат (очищенный и охарактеризованный) сдаются преподавателю.

При оценке синтеза учитываются не только выход и чистота конечного продукта, но и культура работы студента: аккуратность, внимательность, наблюдательность, правильная сборка приборов, точное выполнение отдельных операций и методики в целом, своевременная сдача теоретического коллоквиума.

Для будущих специалистов, которые могут столкнуться в практической работе с выделением органических веществ из природных объектов, в последнем разделе части приведены задачи по этой теме, которые могут быть даны вместо задач из других разделов.

Кроме того, вместо задач, представленных в синтетической части практикума, для некоторых специальностей могут быть использованы задачи из раздела «Идентификация органических соединений».

Если студенты приступают к практикуму, полностью прослушав теоретический курс и пройдя семинарские занятия, можно выполнять задачи в произвольном порядке, что позволяет сократить количество требующихся приборов, «привязать» задачи к определенным рабочим местам и за счет этого оборудовать рабочие места значительно лучше.

В заключительной части (4), носящей методический характер, приведены типы задач для семинарских занятий и задачи повышенной сложности, а в приложении — основные проблемы по отдельным темам, которым на семинарах должно быть уделено особое внимание.

Объем знаний удваивается каждые 15—20 лет, поэтому невозможно разобрать на семинаре полностью все вопросы темы, и он должен носить проблемный характер. Наиболее простые разделы (методы получения, описательный материал и др.) студенты должны изучить самостоятельно. Нет никакой необходимости сводить семинарские занятия к повторению лекционного материала. На семинарах должны разбираться лишь наиболее трудно усваиваемые темы. Значительное время должно быть уделено решению задач, чтобы научить студентов свободно владеть языком химических формул. Определенное внимание следует обратить на механизм химических реакций, теоретические проблемы и вопросы определения строения веществ с помощью ПМР-, ИК- и УФ-спектров и характерных реакций. Необходимо также тщательно проработать специальные разделы (например, посвященные инсектицидам, гербицидам, стимуляторам роста, репеллентам, аттрактантам).

В четвертое издание были внесены изменения в раздел **«Идентификация неизвестного органического соединения»**. Добавлены разделы **«Вопросы для коллоквиумов по специальным разделам»**, **«Вопросы для семинарских занятий»** и ряд справочных таблиц, необходимых для практической работы, а также данные по Международной системе единиц (СИ).

В связи с постоянно меняющимся подходом к номенклатуре ИЮПАК переработан и этот раздел с учетом самых последних требований.

И. И. Грандберг

ВВОДНАЯ
ЧАСТЬ

ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ

1. Лабораторная посуда и материалы

Наиболее используемый материал для изготовления приборов и аппаратов в химической лаборатории — стекло. Для химической посуды в основном применяется стекло, обладающее относительно малым коэффициентом линейного расширения, хорошей устойчивостью к воде, щелочам и кислотам и достаточно устойчивое к изменению температуры. Таковы иенское приборное борсиликатное и «молибденовое» стекла. Приборы, работающие при высоких температурах, делают из термостойкого стекла типа «Пирекс». У него еще меньший коэффициент расширения, и оно выдерживает резкий температурный перепад — до 250 °С. Его недостаток — малая устойчивость к действию щелочей.

Приборы, требующие максимальной термостойкости, готовят из кварцевого стекла, температура размягчения которого 1400 °С. При такой термостойкости оно обладает очень высокой устойчивостью к изменению температуры, так как имеет малый коэффициент расширения ($6 \cdot 10^{-7}$ см/град). В отличие от обычного стекла, кварцевое стекло прозрачно для ультрафиолетовых лучей. Поэтому, когда реакции проводят под воздействием ультрафиолетового облучения, отдельные части прибора готовят из кварцевого стекла.

Стаканы. В стаканах выполняют вспомогательные работы с водными растворами. Для работы с органическими жидкостями их применяют реже. Они могут служить в качестве сосудов для реакций, протекающих при температуре не выше 100 °С, если не нужно изолировать процесс от доступа воздуха и влаги.

Колбы. Есть колбы плоскодонные, круглодонные, грушевидные. В первых в основном готовят и хранят растворы. При-

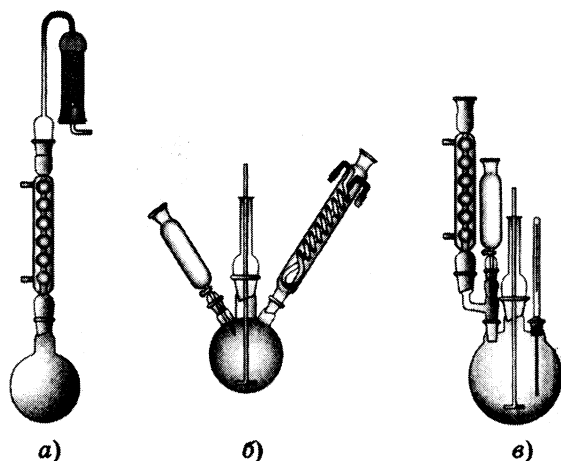


Рис. 1. Приборы для проведения синтезов:

а — колба с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой; *б* — трехгорлая колба с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой; *в* — трехгорлая колба с мешалкой, термометром и двурогим форштоссом, к которому присоединены обратный холодильник и капельная воронка

менять их при повышенных температурах и особенно при работе под вакуумом нельзя. При температуре выше 100°C пользуются круглодонными колбами, изготовленными из высококачественного стекла. Эти колбы могут быть снабжены холодильниками (рис. 1), насадками (рис. 2), дефлегматорами, ректификационными колонками и другими вспомогательными деталями, например хлоркальциевой трубкой, термометром и т. д. Для более сложных операций, в которых одновременно с нагреванием необходимо, например, равномерно перемешивать смесь и постепенно добавлять один из компонентов по каплям (рис. 1, *б*) или вводить твердый компонент во время реак-

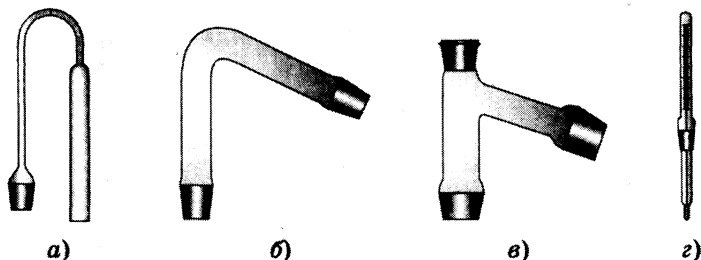


Рис. 2. Насадки на шлифах:

а — осушительная хлоркальциевая трубка; *б* — угольник для перегонки; *в* — насадка Вюрца; *г* — термометр

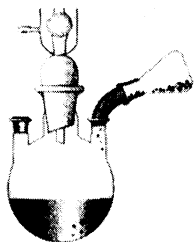


Рис. 3. Колба, используемая при добавлении твердого компонента во время реакции

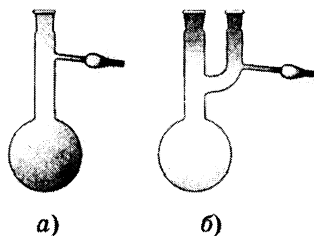


Рис. 4. Колба Вюрца (а) и колба Клайзена (б)

ции (рис. 3), используют колбы, имеющие два, три, четыре горла. Если нет таких колб, применяют круглодонные колбы со специальными насадками — форштоссами (рис. 1, в). Для отсасывания в вакууме служат специальные толстостенные колбы — колбы Бунзена. Для перегонки при атмосферном давлении применяют колбы Вюрца, снабженные отводной трубкой (рис. 4, а). Колбы Клайзена (рис. 4, б) предназначены для перегонки в вакууме. Они бывают простыми и с дефлегматором.

Холодильники (рис. 5). При перегонке высококипящих жидкостей применяют воздушные холодильники, а при перегонке низкокипящих — холодильники Либиха. В зависимости от цели эксперимента холодильник используют как обратный, или нисходящий. Как обратный холодильник Либиха менее эффективен. Для соединения холодильника с приемником

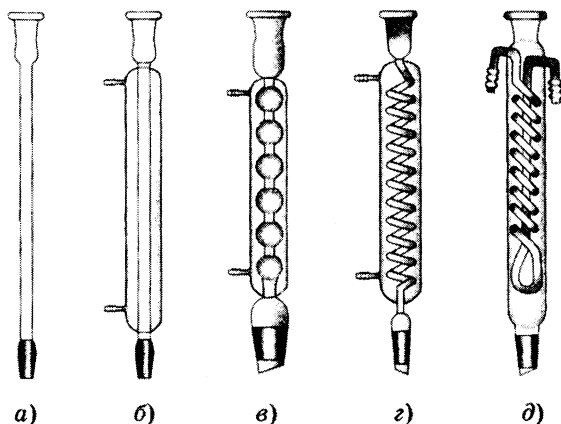


Рис. 5. Холодильники:

а — воздушный; б — Либиха; в — обратный шариковый; г — обратный с охлаждаемой спиралью; д — обратный с охлаждающей спиралью

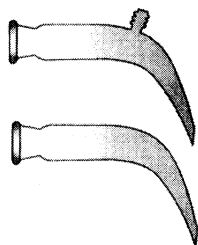
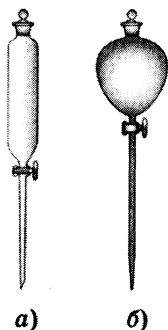
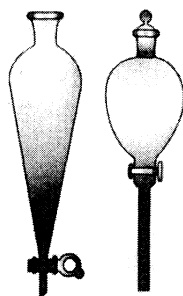


Рис. 6. Алонжи

Рис. 7. Капельные
воронкиРис. 8. Делительные
воронки

применяют так называемые алонжи (рис. 6) с боковым отводом или без него.

Хлоркальциевые трубки. Для предохранения содержимого приборов от доступа влаги из воздуха применяют трубки, заполненные чаще всего безводным хлоридом кальция (см. рис. 2, а) или другим поглощающим водяной пар веществом.

Капельные и делительные воронки. Для приливания жидкости к реакционной смеси служат капельные воронки — цилиндрические (рис. 7, а), шарообразные (рис. 7, б) или грушевидные, обычно небольшого размера, но снабженные длинной трубкой. Воронки такой же формы, но с более короткой трубкой, изготовленные из толстого стекла, применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и для экстракции; они называются делительными воронками (рис. 8).

Приборы на шлифах. Корковые и резиновые пробки, а также резиновые трубки, применяемые для соединения частей приборов, малоустойчивы к действию температур и многих химических реагентов. Так, резиновые пробки и трубки не выдерживают нагревания выше 140°C , а под действием некоторых растворителей, например бензола, толуола, эфира, ацетона, или «агрессивных» веществ (Br_2 , SOCl_2 , PCl_3 , POCl_3 , HSO_3Cl) легко набухают и разрушаются. Поэтому очень удобно соединять отдельные части химических приборов стеклянными шлифами. Препараты при работе с такими приборами получаются более чистыми. Кроме того, значительно сокращается время сборки и разборки аппаратуры.

Наиболее распространены конусные шлифы (рис. 9), которые обычно имеют стандартные размеры («нормальные шлифы»): конус 1:10, угол наклона (конусность) $2^{\circ}52' \pm 1'$. Для обозначения нормальных шлифов пользуются их верхним диа-

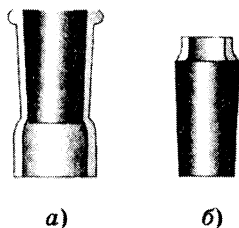


Рис. 9. Нормальный конусный шлиф:
а — муфта; б — kern

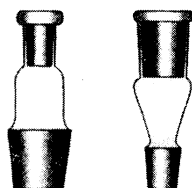


Рис. 10. Переходы

метром (в миллиметрах). Наиболее часто встречаются шлифы размера 10; 14,5 и 29. Их выполняют таким образом, чтобы они были плотными и обеспечивали герметичность при работе в вакууме. Перед сборкой приборов шлифы легко смазывают вазелином или вакуумной смазкой. При необходимости соединения частей приборов со шлифами разных размеров применяют переходы (рис. 10).

Нецелесообразно применять аппаратуру из частей на шлифах, выполненных различными заводами, так как различия в сортах стекла и незначительные отклонения в размерах могут привести к «заеданию». Запекшиеся («заевшие») шлифы обычно не удается разъединить вращением. Их можно попытаться раскачать или осторожно постучать куском дерева. Если это не помогает, муфту можно слегка нагреть (примерно до 70 °С) в коптящем пламени горелки (при этом kern должен оставаться по возможности холодным). Сильно запекшиеся шлифы, особенно краны, давно не бывшие в употреблении, или шлифы, на которые попала щелочь, разъединяются после кипячения в разбавленном растворе соляной или уксусной кислоты.

Пробки корковые и резиновые. Корковые и резиновые пробки, как уже отмечалось, нестойки к действию температуры и химических реагентов. Корковые пробки хорошего качества обеспечивают достаточную герметичность сосудов и приборов. В тех случаях, когда требуется более совершенная герметичность, применяют резиновые пробки. Следует помнить, что пробки, бывшие хоть раз в употреблении, уже загрязнены, и их не всегда удается хорошо отмыть.

Корковые пробки подбирают так, чтобы их диаметр был немного больше диаметра закрываемого отверстия. Перед употреблением их обминают специальной пробкомаялкой; от этого они становятся более эластичными. Отверстия в пробках просверливают металлическими сверлами. Сверло должно иметь

диаметр немного меньше диаметра заданного отверстия. Сверлят, начиная с тонкого конца пробки.

Надевать и снимать пробки следует очень осторожно, иначе можно сломать стеклянный прибор и порезать руки.

Резиновые и полиэтиленовые трубки. Для соединения частей приборов, подачи воды, газов и т. д. применяют резиновые и полиэтиленовые трубки (шланги). К вакуумным насосам приборы присоединяют толстостенными резиновыми трубками (вакуумные шланги). Применение резиновых трубок для подачи газов ограничено: под действием таких газов, как Cl_2 , SO_2 , HCl , NH_3 , O_2 и т. д., они быстро разрушаются. В этом случае целесообразно пользоваться стеклянными трубками, соединяемыми с прибором «встык» короткими отрезками резиновых или полиэтиленовых трубок. Через полиэтиленовые трубки подают в приборы растворы, так как эти трубки устойчивы к действию большинства растворителей и не загрязняют проходящие через них растворы. Однако полиэтилен легко размягчается при нагревании, поэтому может применяться только при комнатной температуре.

Приемы мытья химической посуды. Стеклянные приборы и посуду целесообразно мыть сразу после использования, так как со временем осадки и остатки реакционной массы стареют, и отмыть их весьма трудно. Особенно быстро надо отмывать посуду после работы со щелочными растворами, которые легко разъедают стекло.

Растворители для мытья следует подбирать соответственно типу загрязнений. Вещества кислотного характера отмывают разбавленными растворами щелочи или соды, а вещества основного характера — разбавленными минеральными кислотами. Если это не приносит успеха или загрязнения были нейтрального характера, то используют доступные органические растворители: ацетон, спирты, эфиры; бензол в связи с его токсичностью применяют лишь в крайних случаях.

Смолистые остатки обрабатывают водой, затем выдерживают от 30 мин до суток с хромовой смесью; для убыстрения процесса можно применять нагревание на водяной бане до растворения остатка. После растворения осадка хромовую смесь сливают для повторного использования, посуду ополаскивают водопроводной водой, затем дистиллированной и сушат. Твердые остатки, прочно приставшие к стенкам, можно удалить с помощью специальных щеток (ершей). Их нельзя применять при мытье посуды щелочью, концентрированными кислотами и хромовой смесью, так как щетка будет испорчена. Мелкую посуду целесообразно сушить в сушильном шкафу при

100—110 °С, а крупную посуду — просто на воздухе или, что значительно быстрее, струей горячего воздуха из специальной воздуходувки.

2. Измельчение и перемешивание

Измельчение. Проводя химические операции, вещество следует максимально измельчать, так как скорость растворения прямо пропорциональна поверхности растворяемого вещества. При гетерогенных реакциях величина поверхности твердой фазы и ее контакт с жидкой фазой — решающие факторы, определяющие скорость реакции.

Методы, используемые при измельчении материалов (дробление, размалывание, растирание, просеивание), выбирают в зависимости от механических и химических свойств материала. Проще всего небольшие количества органического вещества (куски или крупные кристаллы) измельчать, растирая их в ступке. Лучше брать несколько небольших порций для измельчения.

Ступку употребляют фарфоровую, а для приготовления аналитических образцов — агатовую. Часто вещества при растирании размазываются, налипают на пестик и стенки ступки. Такие вещества перед растиранием смешивают с инертным материалом — песком, пемзой, битым стеклом.

Если есть опасение, что неизвестное вещество взрывоопасно, необходимо предварительно растереть небольшую пробу с соблюдением предосторожностей и убедиться, что взрыва не происходит.

Для измельчения больших количеств служат мельницы различных конструкций, которые выбирают в зависимости от свойств материала и требуемой производительности. В шаровой мельнице, изображенной на рис. 11, за один прием можно измельчить до 1 кг материала. Она представляет собой цилиндрический сосуд из прочного фарфора с крышкой, снабженной резиновым уплотнителем. Мельницу наполняют веществом примерно на одну треть, вторую треть объема занимают шары из твердого фарфора. После закрепления крышки мельницу помещают на специальный вращающий ее станок. Измельченное вещество отделяют от шаров и просеивают через сито для получения частиц требуемого размера, крупные неразмолотые частицы снова направляют на помол.

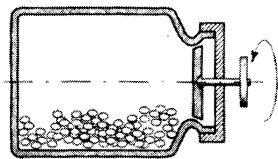


Рис. 11. Шаровая мельница

Небольшое количество материала растительного или животного происхождения можно эффективно измельчить в гомогенизаторах различных типов с большим числом оборотов, в которых две системы ножей вращаются в противоположные стороны со скоростью более 10 000 об/мин.

Перемешивание. Перемешивание реакционной смеси требуется в тех случаях, когда постепенно прибавляемое вещество нужно тотчас же равномерно распределить по всему объему (перевести в раствор или взвесь). Особенно необходимо перемешивание, если местное разогревание за счет теплоты реакции может вызвать распад нестойких продуктов или выброс реакционной массы.

В гетерогенных реакциях (реагирующие вещества — несмешивающиеся друг с другом жидкости или жидкость и твердое вещество) перемешивание необходимо для лучшего протекания процесса, ибо в этих случаях скорость реакции зависит от величины поверхности контактирования веществ.

Для перемешивания в открытых цилиндрических и конических сосудах часто можно удовлетвориться обыкновенными стеклянными мешалками (рис. 12). Их укрепляют немного эксцентрично, для того чтобы содержимое сосуда не могло вращаться вместе с мешалкой. Мешалки для узкогорлых сосудов (рис. 13) подбирают такой формы и размера, чтобы они проходили через узкое горло и вместе с тем обладали достаточной эффективностью. Такие мешалки изготовляют из подвижно скрепленных пластинок, которые при вращении под действием центробежной силы принимают горизонтальное положение. Следует иметь в виду, что стеклянные мешалки этого типа при больших оборотах могут сломаться и разбить сосуд. Пропеллерные и центробежные мешалки большей частью оказываются негодными, когда нужно взмучивать тяжелые твердые вещества. В таких случаях оправдывает себя предложенная Хершберга

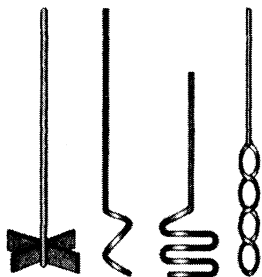


Рис. 12. Стеклянные мешалки

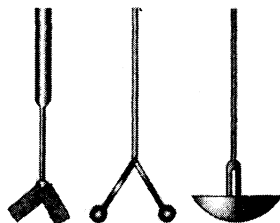


Рис. 13. Мешалки для узкогорлых сосудов

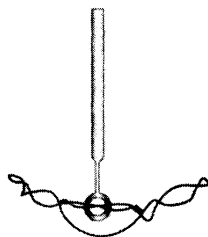


Рис. 14. Мешалка Хершберга

гом проволоочная мешалка (рис. 14). Ее делают обычно из хромоникелевой проволоки.

Во многих реакциях необходимо предотвратить утечку из сосудов паров летучих жидкостей или проникновение воздуха и водяных паров. Иногда необходимо поддерживать в сосуде слегка повышенное или пониженное давление. В этих случаях мешалку снабжают специальным уплотнителем (рис. 15). Простой способ герметизации состоит из уплотнения с помощью куска вакуумного шланга 2, надетого на направляющую трубку 3 и смазанного в месте прохождения оси мешалки 1 глицерином или силиконовой смазкой. Однако употребление резинового шланга недопустимо в тех случаях, когда резина взаимодействует с веществом в колбе.

Значительно эффективнее так называемый «ртутный затвор» (можно использовать и другую инертную жидкость) (рис. 16).

Самой совершенной формой герметизации является затвор, образуемый валом мешалки и точно пришлифованной к нему трубкой (рис. 17). Такие мешалки называют мешалками с цилиндрическим шлифом. Но они очень дороги. В качестве смазывающего средства для них употребляют касторовое или камфарное масло.

Центрирование мешалки требует внимания. Прежде всего надо, чтобы штатив был неподвижен, а стержень при вращении не колебался. Придать направление стержню мешалки может кусок стеклянной трубки подходящего диаметра или даже просверленные пробки, всегда имеющиеся в лаборатории.

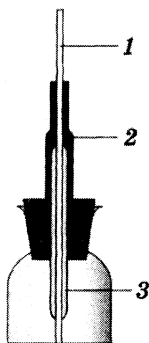


Рис. 15. Уплотнение мешалки с помощью вакуумного резинового шланга:

1 — ось мешалки; 2 — резиновый шланг; 3 — направляющая трубка

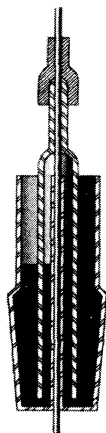


Рис. 16. Ртутный затвор

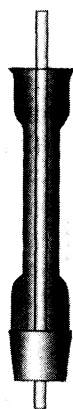


Рис. 17. Затвор с цилиндрическим шлифом

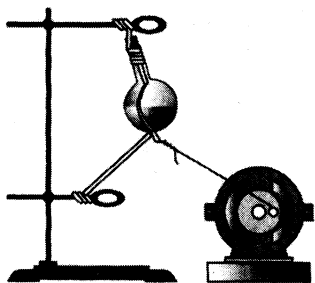


Рис. 18. Упрощенный прибор для встряхивания

Стержень мешалки должен быть совершенно прямым. Его соединяют с валом мотора или со шкивом посредством короткого вакуумного резинового шланга. Чтобы обойтись без трансмиссии, часто применяют легкие моторы (швейные), которые прочно укрепляют на штативах. Эти моторы достаточно удобны, но легко подвергаются действию вредных паров, что затрудняет их широкое применение.

Перед включением мешалку предварительно прокручивают рукой, чтобы удостовериться, что ее не «заедает» и что при движении она не касается стенок сосуда. Скорость перемешивания регулируют реостатом сопротивления или трансформатором.

Встряхивание. Встряхивание применяют в тех случаях, когда не требуется нагревания или охлаждения, а также если реакция идет без выделения газов или паров. Простое устройство для встряхивания приведено на рис. 18. Колба привязана к штативу и к мотору резиновыми шлангами. Скорость встряхивания можно регулировать, подключив к мотору реостат сопротивления. Для значительных объемов и длительных процессов используют специальные лабораторные качалки.

3. Нагревание и охлаждение

Нагревание и охлаждение (теплопередача) — важнейшие средства регулирования хода химических процессов. Температура влияет не только на скорость органических реакций, но часто и на их направление. Охлаждение необходимо при проведении некоторых реакций, выделении продуктов реакций, а также при хранении нестойких веществ.

Теплопередача может осуществляться посредством теплопроводности, конвекции или излучения. Теплопроводность — процесс передачи теплоты через твердое тело, например через стенку колбы. Конвекция возможна там, где частицы веществ не имеют фиксированного положения, т. е. в жидкостях и газах. В этом случае теплота переносится при помощи движущихся частиц. Излучение — это передача теплоты тепловыми лучами с длиной волны в пределах 0,8—300 мкм. Чаще всего теплопередача осуществляется одновременно всеми тремя способами, хотя, конечно, не в равной мере.

Нагревание. Нагревание используют для ускорения большинства органических реакций, при выделении и очистке веществ (перегонка, возгонка, растворение, плавление, сушка), при определении физических констант веществ (температура плавления, температура кипения и т. д.). Большинство органических реакций протекает сравнительно медленно. Чтобы иметь максимальный выход, увеличивают продолжительность или повышают температуру реакции. С повышением температуры на 10° скорость реакции увеличивается примерно в 2,5 раза.

Часто реакционную массу кипятят в колбе, снабженной обратным холодильником, при этом температура в процессе реакции остается приблизительно постоянной.

В лаборатории применяют различные нагревательные приборы. Электроплитки с закрытой спиралью предназначены для прямого нагревания круглодонных колб. Еще лучше мягкие колбонагреватели из стекловолокна с вплетенными электрическими спиралями.

Непосредственное нагревание стеклянных сосудов пламенем горелки Теклю или Бунзена применяют редко ввиду малой устойчивости стекла к резким изменениям температуры. Поэтому правилами техники безопасности запрещается нагревать горючие жидкости на открытом пламени. Кроме того, из-за местных перегревов возможно частичное разложение органических соединений. Обычно пользуются нагревательными банями, где теплопроводящей средой могут быть воздух, вода, органические жидкости, расплавы солей или металлов.

Для получения температуры не выше 100°C применяют водяные бани. Наиболее удобны медные или латунные бани, покрытые сверху кольцами. При длительном нагревании особенно удобна водяная баня с переливом и автоматической подачей воды, что обеспечивает постоянную температуру нагревания (рис. 19). Водяные бани нельзя использовать при работе с металлическим калием и натрием! ◀

Для температур от 100 до 200°C применяют масляные бани. Их до половины наполняют минеральным маслом. Темные технические масла,

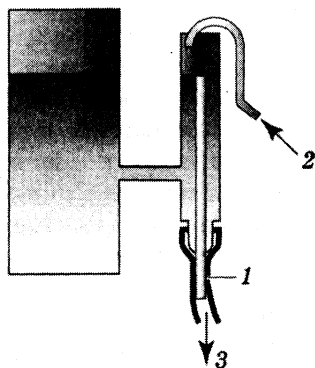


Рис. 19. Регулятор уровня воды для водяной бани:
1 — передвижная стеклянная трубка; 2 — приток воды;
3 — сток воды

получаемые при сухой перегонке угля, устойчивы до 240 °С. Парафиновое масло начинает разлагаться при температуре выше 220 °С. Особенно внимательно надо следить за тем, чтобы в такие бани не попадала вода, так как масло при нагревании начинает пениться и разбрызгиваться. Обратные холодильники поэтому всегда должны иметь около нижнего конца манжету из фильтровальной бумаги. После окончания работы сразу обтирают поверхность колбы, удаляя еще горячее масло. Нагревание выше 150 °С лучше проводить ► под тягой ◄, чтобы избежать запаха продуктов разложения масла.

Во многих случаях более удобны гликолевые бани (триэтиленгликоль, диэтиленгликоль, этиленгликоль). В зависимости от применяемого гликоля эти бани используют при нагревании до 150—200 °С. При более высоких температурах они сильно «дымят» и работать с ними следует только в вытяжном шкафу.

Для температур выше 100 °С универсальное применение имеют металлические бани, где используют легкоплавкие сплавы (сплав Вуда или Розе с т. пл. 71 и 94 °С). Высокая теплопроводность металлов способствует очень быстрой передаче теплоты от металлических бань. Их используют главным образом для нагревания небольших колб. Сосудом для бани может служить железная чашка. По окончании нагрева колбу вынимают из еще горячего сплава, прежде чем он затвердеет.

Для контроля за температурой в баню помещают термометр. При пользовании металлическими и парафиновыми банями необходимо удалить его из бани до начала затвердевания расплава.

Применяя специальные регулирующие приспособления, можно поддерживать постоянную температуру долгое время. В лабораториях обычно пользуются прибором, состоящим из контактного термометра и реле (рис. 20).

Охлаждение. Для охлаждения до комнатной температуры чаще всего применяют воду. Если не требуется быстрого охлаждения, достаточно погрузить реакционную колбу или стакан в большой сосуд, через который непрерывно протекает холодная вода. В случае сильно экзотермических реакций вода даже при перемешивании не в состоянии отобрать достаточное количество теплоты, поэтому ее следует заменить другим охлаждающим агентом.

Иногда температуру реакции регулируют многократным кратковременным охлаждением. Для этого используют закрытую с одного конца свинцовую трубку в виде почти замкнутого кольца (рис. 21, б), снабженную небольшими отверстиями.

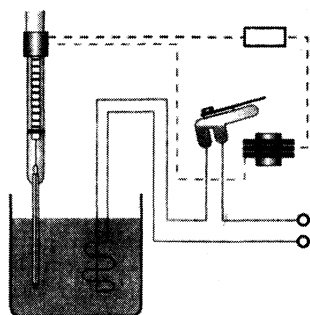


Рис. 20. Схема включения электромагнитного реле для поддержания постоянной температуры (нагрев включен)

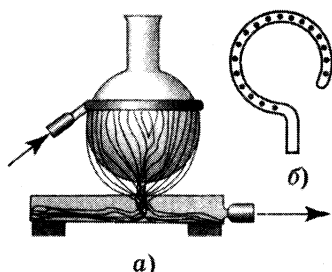


Рис. 21. Охлаждение поверхности колбы с помощью свинцовой кольцевой трубки

Вода из отверстий трубки равномерно стекает по поверхности колбы и отводится в слив (рис. 21, а).

Для охлаждения до 0°C пользуются льдом. Для хорошего охлаждения важен тесный контакт охлаждаемой поверхности с охлаждающим агентом, поэтому лед надо сильно измельчать.

При работе с некоторыми водными растворами, где небольшое разбавление допустимо, очень быстрого охлаждения можно достичь, добавляя кусочки льда непосредственно в реакционную смесь. Часто для охлаждения пользуются охлаждающими смесями. При смешивании одной части поваренной соли и трех частей мелкого льда получают температуру от -5 до -18°C .

Т а б л и ц а 1. Охлаждающие смеси

Соль	m^1	$t, ^{\circ}\text{C}$	Соль	m	$t, ^{\circ}\text{C}$
Соль и вода					
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	85	-4,7	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250	-12,4
NH_4Cl	30	-5,1	NH_4NO_3	60	-13,6
NaNO_3	75	-5,3	NH_4NCS	133	-18
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	110	-8,0			
Соль и лед (снег)					
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41	-9,0	NaNO_3	59	-18,5
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	67,5	-11	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	33	-21,2
KCl	30	-15,8	NaCl	125	-40,3
NH_4NO_3	60	-17,3	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	143	-55

¹ m — масса соли (г) на 100 г воды или льда.

Смесь пяти частей кристаллического хлорида кальция и четырех частей мелкого льда дает охлаждение от -40 до -50 °С. Другие варианты охлаждающих смесей приведены в табл. 1.

Для охлаждения до -80 °С берут твердый оксид углерода(IV) («сухой лед»). Однако сухой лед плохо проводит теплоту, поэтому применяют смесь его с различными органическими растворителями (например, с ацетоном).

Другой принцип достижения очень низких температур и интенсивного охлаждения основан на испарении низкокипящих жидкостей за счет теплоты окружающей среды. Так, при помощи жидкого воздуха или жидкого азота можно достичь охлаждения до -180 °С.

4. Кристаллизация

Кристаллизация — один из наиболее широко употребляемых методов разделения смеси твердых веществ и их очистки. Он основан на разной растворимости компонентов смеси. Процесс кристаллизации включает в себя: 1) приготовление нагретого насыщенного раствора вещества в подходящем растворителе; 2) фильтрование горячего раствора от нерастворившихся примесей; 3) охлаждение раствора, вызывающее кристаллизацию; 4) отделение кристаллов от маточного раствора; 5) сушку кристаллов.

Для рационального проведения кристаллизации требуется знать зависимость растворимости от состава смеси. На рис. 22 в качестве примера

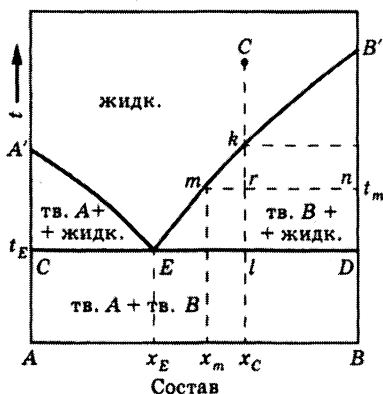


Рис. 22. Диаграмма двойной системы «твердое тело — жидкость» (компоненты неограниченно смешиваются в жидком состоянии)

приведена диаграмма двойной системы «твердое тело — жидкость», компоненты которой неограниченно смешиваются в жидком состоянии (т. е. взаимно растворяют друг друга) и совсем не смешиваются в твердом состоянии. Примерами таких смесей могут служить *o*-нитрофенол и *n*-толуидин, бензол и метилхлорид, камфора и нафталин. Имея смесь такого типа, можно выделить чистые компоненты А и В, но полностью разделить их не удастся даже многократной кристаллизацией.

Точки А' и В' на диаграмме соответствуют температуре плавления чистых компонентов А и В соответственно. Кривая А'Е характеризует температуру затвердевания смеси по мере увеличения содержания компо-

нента В в жидкости, богатой компонентом А, а кривая $B'E$ характеризует температуру затвердевания смеси, богатой компонентом В, при увеличении содержания компонента А. Если жидкость состава x_C (точка С) охлаждать, то в точке k выделится первый кристалл чистого вещества В. В дальнейшем температура понижается медленно из-за того, что выделяется теплота при затвердевании компонента В. Жидкость становится беднее компонентом В, состав ее изменяется соответственно ходу кривой kE . В точке E , называемой эвтектической, выделяется также и компонент А. Вплоть до полного застывания жидкости температура t_E и состав жидкой смеси, определяемый точкой x_E , остаются без изменения. Потеря теплоты при охлаждении компенсируется теплотой, выделяющейся при затвердевании компонентов.

Аналогично протекает процесс затвердевания жидкости, которая богаче компонентом А, чем эвтектическая смесь. Линии $A'E$ и $B'E$ — кривые затвердевания — характеризуют состав жидкости, находящейся в равновесии с выделившимися из нее чистыми кристаллами А и В. В эвтектической точке E находятся в равновесии с жидкостью (состава x_E) две твердые фазы: А и В. Линия $A'EB'$ как кривая плавления определяет состав твердого тела, которое находится в равновесии с жидкостью, образующейся из него при плавлении. Область выше кривой соответствует жидкой фазе, область ниже линии CD соответствует твердой фазе, а область между CD и $A'EB'$ — двухфазной системе «жидкость — кристаллы». Понижая температуру по вертикали Chl , доходим до некоторой точки g , в которой жидкость состава x_m при температуре t_m находится в равновесии с чистым веществом В.

Отношение массы оставшейся жидкой фазы к массе выделившегося из нее при температуре t_m твердого вещества В при исходной смеси состава x_C обратно пропорционально отношению отрезков gm и gn :

$$\frac{\text{Масса жидкости}}{\text{Масса твердого тела}} = \frac{gn}{gm}.$$

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

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

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

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

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

Применяя смесь растворителей, сначала растворяют вещество, нагревая в небольшом количестве «хорошего» раствори-

теля, затем медленно прибавляют второй растворитель до тех пор, пока осадок, образующийся в месте падения капли, еще будет растворяться. Надо следить за тем, чтобы количество второго растворителя не было слишком велико.

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

Горячий насыщенный раствор быстро фильтруют, чтобы во время фильтрования не выпали кристаллы. Для этого используют специальные воронки, изображенные на рис. 23. Они могут быть с паровым (а, б) или электрическим (в) обогревом. Сосуд с горячим фильтратом неплотно закрывают, чтобы предотвратить попадание пыли, и оставляют остывать. Чтобы образовались крупные кристаллы, раствор должен остывать медленно. Для более полного выделения кристаллов сосуд помещают в холодильный шкаф или в охлаждающую смесь. Очень часто органические вещества образуют пересыщенные растворы, поэтому для начала кристаллизации в раствор целесообразно внести «затравку» — кристаллик того же самого или изоморфного ему вещества. Кристаллизацию можно ускорить трением стеклянной палочкой о стенку сосуда. Скорость кристаллизации органических веществ колеблется в очень широких пределах (от нескольких минут до нескольких суток), поэтому никогда не надо преждевременно выбрасывать маточный раствор.

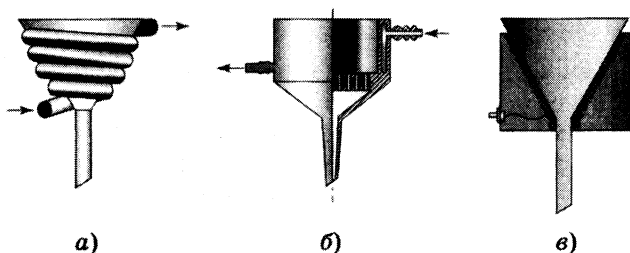


Рис. 23. Воронки для горячего фильтрования

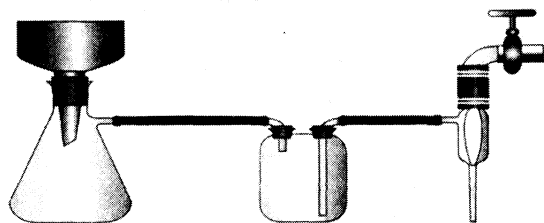


Рис. 24. Устройство для фильтрования под вакуумом

Выделившееся вещество отфильтровывают от маточного раствора обычно под вакуумом на воронке Бюхнера (рис. 24), используя в качестве приемника колбу Бунзена (если маточного раствора много) или маленькую пробирку с боковым отводом (если количество раствора невелико). Для фильтрования веществ, чувствительных к воздуху и влаге, пользуются специальными методами (см. часть 1, раздел 6). После отделения кристаллов проводят их сушку (см. часть 1, раздел 5).

Кристаллизация из расплава. Органические вещества легко образуют переохлажденные расплавы. Так, вещества с низкой температурой плавления часто выделяются из растворов в виде «масла», которое затвердевает только при продолжительном охлаждении. В этом случае раствор разбавляют чистым растворителем, нагревают до растворения «масла» и очень медленно охлаждают. Кристаллизацию можно ускорить, если внести в раствор 1—2 кристаллика кристаллизуемого вещества, или растереть каплю вещества на шероховатой поверхности матового стекла и затем внести выпавшие кристаллы в кристаллизуемый раствор, или просто потереть стеклянной палочкой по внутренней стенке сосуда.

При отгонке растворителя твердые органические вещества часто тоже выделяются в виде «масла» при температуре ниже их температуры плавления. Иногда кристаллы удается выделить лишь с очень большим трудом. Чаще всего кристаллизация затруднена из-за небольших примесей. В этих случаях помогает растирание расплава с растворителем, в котором данное вещество плохо растворимо. Если кристаллизация не удастся, то вещество следует очистить другим способом (возгонкой, хроматографией).

Дробная кристаллизация. Дробная кристаллизация обычно связана с большими потерями веществ и применяется в тех случаях, когда другим способом (разгонкой, экстракцией, возгонкой) не удастся разделить смесь веществ. При дробной кристаллизации отбирают первую фракцию кристаллов K_1 , оставшийся маточный раствор P_1 упаривают для удале-

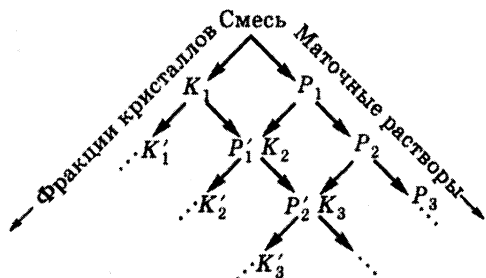


Рис. 25. Схема кристаллизации смеси двух веществ

ния части растворителя и оставляют для повторной кристаллизации. После отделения второй фракции K_2 раствор вновь упаривают и повторяют все операции столько раз, сколько позволяет объем растворителя.

Фракцию K_1 перекристаллизовывают из чистого растворителя, получают новую фракцию кристаллов K'_1 и маточный раствор P'_1 . Последний используют для кристаллизации фракции K_2 по схеме, приведенной на рис. 25. Кристаллизацию проводят до тех пор, пока не получают фракции с постоянной температурой плавления.

Если одно из веществ, подвергаемых дробной кристаллизации, хорошо растворимо только в данном растворителе и только при нагревании, а для второго вещества растворимость мало зависит от температуры, то дробную кристаллизацию можно провести путем ступенчатого охлаждения раствора. Нагретый раствор такой смеси охлаждают до определенной температуры, выделяют из него большую часть первого вещества, а после дальнейшего охлаждения маточного раствора получают фракцию, обогащенную вторым компонентом смеси, и т. д.

В настоящее время из-за широкого внедрения хроматографических методов дробная кристаллизация потеряла свое значение и используется крайне редко.

5. Упаривание, сушка и лиофильная сушка

Упаривание

Упариванием называется отделение растворителя (частичное или полное) от растворенного вещества путем перегонки. В результате увеличивается концентрация раствора, если, конечно, летучесть растворителя не оказывается близкой к летучести растворенного вещества. Чем больше разница в летучести, тем меньше потери растворенного вещества при упаривании.

Упаривание при нормальном давлении. В случае водных растворов нелетучих веществ упаривание ведут при кипячении в чашке или в стакане. Удаление паров воды можно ускорить, пропуская ток подогретого воздуха над поверхностью

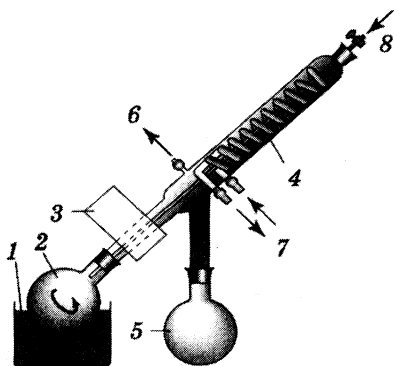


Рис. 26. Роторный испаритель:

1 — водяная баня; 2 — вращающаяся колба для упаривания; 3 — мотор и уплотнение; 4 — водяной холодильник с двойной циркуляцией воды; 5 — приемник дистиллята; 6 — к вакуумному насосу; 7 — вход и выход воды; 8 — подача упариваемой жидкости

жидкости или отсасывая пары. Для небольших количеств растворов удобно удалять растворитель, поглощая его пары адсорбентом (подробнее см. ниже). Наиболее употребительные поглотители:

для паров воды: H_2SO_4 (конц), гидроксид калия, P_2O_5 , силикагель, перхлорат магния;

для паров эфира, спирта: силикагель, H_2SO_4 (конц), парафин;

для паров бензина, бензола, хлороформа: парафин, силикагель;

для паров летучих оснований: H_2SO_4 (конц);

для паров летучих кислот: гидроксиды калия, натрия и Na_2CO_3 .

Упаривание в вакууме. Упаривание в вакууме протекает при более низкой температуре, чем при нормальном давлении, скорость упаривания выше, снижается вероятность загрязнения пылью и влагой из воздуха. Однако увеличивается опасность улетучивания нужного вещества.

Наиболее эффективный способ удаления воды и растворителей при низких температурах — упаривание с помощью роторных (пленочных) испарителей (рис. 26). Колба с упариваемой жидкостью, вращающаяся в наклонном положении вокруг своей оси, присоединена к водяному холодильнику или к охлаждаемой льдом ловушке и далее к источнику вакуума. При вращении колбы на ее внутренней поверхности постоянно образуется пленка жидкости, а внешняя поверхность равномерно нагревается на бане. В этих условиях перегрев и вскипание жидкости исключаются, а испарение, благодаря большой поверхности, протекает очень быстро. При хорошем уплотнении в испарителе можно работать с давлением до 1 мм рт. ст.¹

Скорость упаривания водных растворов в вакууме водоструйного насоса из колбы вместимостью 1 л составляет около 500 мл/ч.

¹ В СИ давление измеряется в паскалях; 1 мм рт. ст. = 133,322 Па; 1 атм = $1,01 \cdot 10^5$ Па = 0,1 МПа.

Сушка

Осушение, т. е. удаление следов влаги (или какого-либо другого растворителя), можно производить физическими методами, обычно используемыми для разделения и очистки органических веществ (вымораживание, экстракция, высаливание, фракционная и азеотропная перегонка, выпаривание, сублимация), а также с помощью осушающих реагентов, которые удаляют влагу вследствие адсорбции, образования гидратов или химической реакции с водой. Выбирая способ осушения, следует учитывать агрегатное состояние вещества и его химические свойства, количество воды (или любого другого удаляемого при сушке вещества) и требуемую степень осушения (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Основные осушители и их применение

Осушитель	Можно осушать	Нельзя осушать	Примечания
P_2O_5 (P_4O_{10}) (применяется в эксикаторах, сушильных «пистолетах»)	Нейтральные и кислые газы, C_2H_2 , CCl_4 , углеводороды и их галогенопроизводные, растворы кислот	Основания, спирты, простые эфиры, HCl , HF	Расплавляется. При высушивании газов необходимо смешивать с наполнителями (силикагелем)
Натронная известь, CaO , BaO	Нейтральные и основные газы, спирты, простые эфиры	Альдегиды, кетоны, вещества кислотного характера	Особенно удобны для осушения газов
H_2SO_4 (конц) (применяется в эксикаторах, промывных склянках)	Нейтральные и кислые газы	Ненасыщенные соединения, спирты, кетоны, основания, H_2S , HI	Не применяют при высушивании в вакууме и при высоких температурах
$NaOH$, KOH (применяются в эксикаторах)	Аммиак, амины, простые эфиры, углеводороды	Альдегиды, кетоны, вещества кислотного характера	Расплавляются
K_2CO_3	Ацетон, амины	Вещества кислотного характера	
Натрий	Простые эфиры, углеводороды, третичные амины	Хлорпроизводные углеводородов (осторожно; взрывоопасно!), спирты и другие вещества, реагирующие с натрием	

Продолжение

Осушитель	Можно осушать	Нельзя осушать	Примечания
CaCl_2 (применяется в эксикаторах)	Простые эфиры, парафиновые углеводороды, ацетон, нейтральные газы, HCl	Спирты, аммиак, амины	Дешевый осушитель. Содержит примеси основного характера — Ca(OH)Cl
$\text{Mg(ClO}_4)_2$ (применяется в эксикаторах)	Газы, в том числе аммиак	Легко окисляющиеся органические вещества	Особенно применим для аналитических целей. Сильные минеральные кислоты разлагают его с выделением хлорной кислоты (взрывоопасно!)
Na_2SO_4 , MgSO_4	Сложные эфиры, растворы веществ, чувствительных к различным воздействиям	Третичные спирты (отщепляют воду)	Следует проверять реакцию раствора прокаленного Na_2SO_4 ; MgSO_4 — более эффективен
Силикагель (применяется в эксикаторах)	Различные вещества	HF	Поглощает остатки растворителя
Молекулярные сита (алюмосиликаты натрия и кальция, применяются в эксикаторах)	Газы (до 100°C), органические растворители	Ненасыщенные углеводороды	

Осушающие реагенты. При осушении газов и жидкостей реагенты находятся в непосредственном контакте с осушаемым веществом. При осушении твердых веществ осушитель помещают вместе с веществом в закрытый сосуд (например, в эксикатор). Химические осушающие реагенты можно разделить на три основные группы:

1) гигроскопические вещества, образующие с водой гидраты; это безводные соли или низшие гидраты, переходящие при контакте с водой в более устойчивые высшие гидраты;

2) вещества, связывающие воду в результате химической реакции, например, некоторые металлы и оксиды;

3) вещества, поглощающие воду за счет физической адсорбции, например, оксид алюминия, силикагель, цеолит.

Осушающие вещества должны обладать достаточно высокими осушающей эффективностью и осушающей емкостью. Под

эффективностью осушителя понимают достижимую при его использовании степень высушивания данного вещества. Емкость определяется количеством влаги, связываемой единицей массы осушителя.

Необходимо также, чтобы осушитель был достаточно устойчив и инертен по отношению к осушаемому веществу, действовал достаточно быстро и имел удобную для избранного способа сушки форму.

Осушение газов. Вымораживание. Высокой степени высушивания газов можно достичь, охлаждая их до низкой температуры. Газ пропускают через трубку, погруженную почти до дна вымораживающего сосуда (рис. 27). Сосуд охлаждают смесью твердого оксида углерода(IV) с ацетоном или жидким азотом. Метод вымораживания незаменим в случае, когда осушитель может загрязнить газ или реагировать с ним.

Применение осушающих реагентов. Обычно в колонках (рис. 28) осушают газ с помощью хлорида кальция, оксида фосфора(V) P_2O_5 , гидроксида натрия и калия, перхлората магния и др. Чтобы предотвратить унос частиц осушителя током газа, в местах входа и выхода газа помещают тампоны стеклянной ваты. Для осушения газов жидкими реагентами, например, серной кислотой, употребляют различные типы промывных сосудов (рис. 29). Наиболее тщательно газы удается осушить в промывных склянках со стеклянной пористой плас-

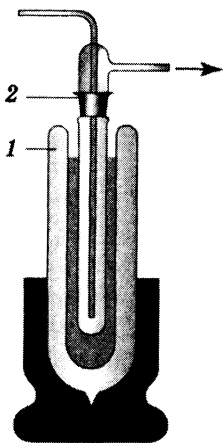


Рис. 27. Холодильная ловушка:

1 — ловушка; 2 — сосуд Дьюара

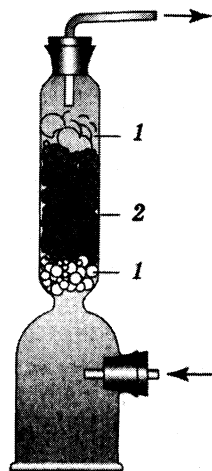


Рис. 28. Колонка с осушающим веществом:

1 — стеклянная вата; 2 — адсорбент

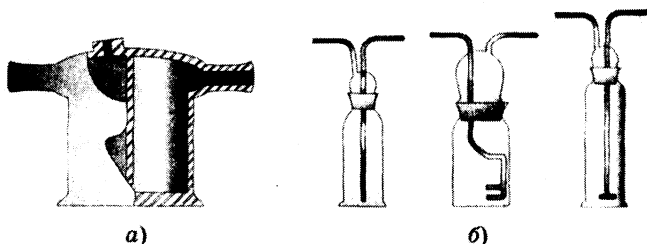


Рис. 29. Промывалки Дрекслея (а) и с пористыми пластинками (б)

тиной (рис. 29, б). При необходимости одновременно с осушкой газа провести его очистку от примесей используют поглотители, приведенные в табл. 3.

Осушение жидкостей. Фракционная перегонка. Условием успешного высушивания перегонкой на колонке является большая разница температур кипения осушаемой жидкости и воды (для жидкостей, не образующих с водой азеотропных смесей).

Азеотропная перегонка. Часто органические жидкости образуют с водой двойные или тройные азеотропные смеси с температурой кипения более низкой, чем температуры кипения отдельных компонентов. Так удается обезвоживать этиловый спирт, отгоняя воду с бензолом.

Экстракция. Этот способ применяют в сочетании с азеотропной перегонкой. К органической жидкости, содержащей воду, прибавляют такой объем несмешивающегося с водой растворителя, чтобы отделился водный слой. После этого остаток воды из органического слоя удаляют азеотропной перегонкой.

Высаливание. Некоторые органические вещества, содержащие воду, можно высушить, добавляя электролит, не растворяющийся в органическом растворителе, но растворяющийся в воде. При этом отслаивается органическая фаза, которую отделяют декантацией. Эффективность метода невелика.

Осушающие реагенты. Чаще всего органические жидкости осушают в условиях их непосредственного контакта с осушающим агентом. Осушители, образующие с водой концентрированные растворы, например хлорид кальция, поташ K_2CO_3 , гидроксид натрия, гидроксид калия, прибавляют к веществу частями, а образующийся раствор реагента в воде отделяют в делительной воронке. Слишком большое количество осушителя вызывает потерю вещества. Осушающие агенты должны быть инертны к осушаемому веществу, не должны в нем растворяться и должны иметь возможно большую осушающую эффективность.

Т а б л и ц а 3. Очистка газов из баллонов

Газ	Примеси	Поглотители (в последовательном порядке)
Азот	O_2 , H_2O , CO_2 , инертные газы ¹	Щелочной раствор пирогаллола или $Na_2S_2O_4$; накалинные (650—700 °C) медные стружки; твердый КОН; плавленный $CaCl_2$; H_2SO_4 ; P_2O_5
Аммиак	H_2O , N_2 ¹ , H_2 , CO_2 и др.	Твердый КОН; накалинная фарфоровая трубка
Аргон	N_2 , CO_2 , O_2	Накалинная трубка с Mg и Ca; P_2O_5
Водород	O_2 , AsH_3 , PH_3	Платинированный накалинный асбест; щелочной насыщенный раствор $KMnO_4$; плавленный $CaCl_2$; H_2SO_4 ; P_2O_5
Кислород	H_2O , N_2 ¹ , CO_2 , H_2	Платинированный накалинный асбест; твердый КОН; плавленный $CaCl_2$; H_2SO_4 , P_2O_5
Диоксид серы	H_2O , CO_2 ¹	H_2SO_4 ; P_2O_5
Диоксид углерода	O_2 , H_2O , N_2 ¹	Накалинные (650—700 °C) медные стружки; плавленный $CaCl_2$; H_2SO_4
Хлор	HCl , H_2O , H_2 , N_2 ¹	Накалинная фарфоровая трубка; H_2O ; плавленный $CaCl_2$; H_2SO_4 ; P_2O_5

¹ Приведенные поглотители эту примесь не поглощают.

Т а б л и ц а 4. Обезвоживание жидкостей

Жидкость	Обезвоживающие вещества
Альдегиды	$CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$
Амины	$NaOH$, KOH , K_2CO_3 (но не $CaCl_2$)
Гидразины	K_2CO_3
Кетоны	K_2CO_3 , $CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$
Кислоты	Na_2SO_4
Нитрилы	K_2CO_3 , P_2O_5
Нитросоединения	$CaCl_2$, Na_2SO_4 , $Mg(ClO_4)_2$
Основания	KOH , K_2CO_3 , BaO
Сероуглерод	$CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$
Спирты	K_2CO_3 , $CuSO_4$, CaO , Na_2SO_4 , BaO , $CuSO_4$
Углеводороды	$CaCl_2$, Na , CaC_2 , $Mg(ClO_4)_2$, P_2O_5
Фенолы	Na_2SO_4
Эфиры простые	$CaCl_2$, Na , CaC_2 , K_2CO_3 , $Mg(ClO_4)_2$, $CuSO_4$
Эфиры сложные	Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$
Галогенопроизводные	$CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$ (но не Na), P_2O_5 , H_2SO_4

Реагенты, употребляемые при сушке жидкостей, приведены в табл. 4. Во всех случаях можно употреблять сульфаты натрия, магния и кальция (хотя для третичных карбинолов они нежелательны, так как способствуют образованию олефина). Эффективна сушка газов и жидкостей цеолитами — кристаллическими пористыми алюмосиликатами.

Промышленность выпускает четыре типа цеолитов: А, X, Y, M, имеющих различное кристаллическое строение. В цеолиты могут быть включены различные катионы. Марки цеолитов в зависимости от катионов обозначаются так: КА, NaA, CaM, NaX, KY, CaY.

Цеолиты имеют поры различной величины (в зависимости от марки цеолита), в которые попадают небольшие молекулы и задерживаются там за счет адсорбционных сил. Размеры входных отверстий (в нм) NaA — 0,4, CaA — 0,5, CaX — 0,8, NaX — 0,9. Вода имеет размер молекулы около 0,3 нм и удерживается цеолитами всех марок. Необходимо подбирать цеолит такой марки, чтобы не задерживалось осушаемое вещество (размеры молекул вещества должны быть больше размера пор цеолита). Цеолиты при прокаливании теряют абсорбированную воду и восстанавливают свои осушающие свойства.

Для осушки газов и жидкостей применяют всегда свежепрокаленные цеолиты. Прокаливают цеолиты в муфельном шкафу несколько часов при 300—350 °С, охлаждают до 100—150 °С и помещают в банку с притертой пробкой.

Осушаемая жидкость медленно (2—3 капли в секунду) проходит снизу вверх через слой цеолита в колонке 2 (рис. 30) и собирается в приемнике 3.

Для сушки газов цеолиты используют как наполнители в обычных склянках. Сушка цеолитами, как правило, дает очень хорошие результаты, с их помощью содержание воды можно снизить до 0,01%. Но так как емкость цеолитов невысока (около 5 г воды на 100 г цеолита), то лучше использовать их для сушки растворителей с невысоким (до 1%) содержанием влаги.

Сушка твердых веществ. Осушение твердых веществ основано на испарении влаги при комнатной температуре, при нагревании или охлаждении ниже 0 °С.

Осушение воздухом. Кристаллические вещества сушат обычно на открытом воздухе. Для этого их рассыпают тонким слоем на стеклянной пластинке, лучше на пористой, либо сушат на стеклянном фильтре с просасыванием воздуха. При повышенной температуре можно сушить в сушильных шкафах. Для обезвоживания веществ воздухом, осушаемым химическими реагентами, используют эксикаторы.

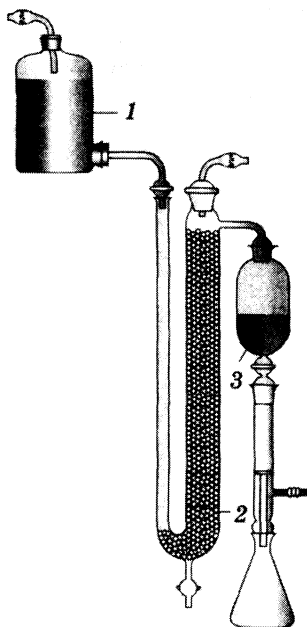


Рис. 30. Колонка для высушивания жидкостей с помощью цеолитов:

1 — емкость с осушаемой жидкостью; 2 — колонка с цеолитом; 3 — приемник для сухой жидкости

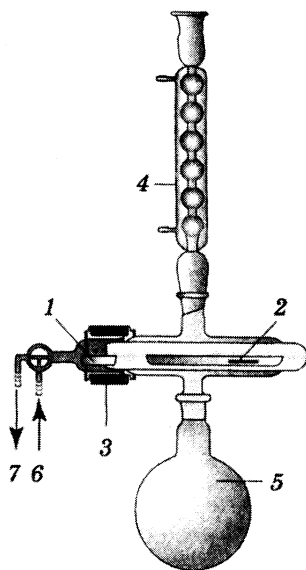


Рис. 31. Сушильный пистолет:

1 — лодочка с оксидом фосфора(V); 2 — лодочка с пробой; 3 — пружина; 4 — холодильник; 5 — колба; 6 — впуск воздуха; 7 — к вакууму

Сушка в вакууме. Сушка в вакуум-эксикаторах значительно эффективнее. В качестве осушителей берут P_2O_5 , безводный хлорид кальция, плавленый гидроксид калия, силикагель и т. п. Для вакуумной сушки небольших количеств при повышенной температуре удобно устройство, известное под названием «пистолет для сушки» (рис. 31): вещество нагревают парами кипящей жидкости, осушающий реагент помещают в специальную колбу в нагреваемой части прибора.

Ллиофильная сушка

Температура «испарения» воды при 4,6 мм рт. ст. равна $0^\circ C$, а при 0,034 мм рт. ст. — $50^\circ C$. При этой температуре вода находится в твердом состоянии, поэтому упаривание представляет собой обычную возгонку. При ллиофильной сушке водный раствор замораживают в тонком слое и выдерживают в вакууме 0,01—2 мм рт. ст. Благодаря быстрому испарению воды в результате возгонки замороженный слой постоянно охлаждается. Водяные пары улавливают в охлаждаемых ловушках или специальными поглотителями.

Основные преимущества лиофильной сушки:

1) вещество находится при низкой температуре, что особенно важно для обезвоживания природных соединений и нестабильных лекарственных веществ;

2) лиофилизация не сопровождается вспениванием;

3) благодаря низкой температуре удается обезвоживать вещества, которые при обычной перегонке уносятся с водяными парами;

4) в процессе упаривания образуются мелкокристаллические продукты, которые из-за исключительно большой поверхности легко растворяются при дальнейших операциях (например, лиофилизированный белок растворяется в воде за несколько секунд);

5) поскольку работают в относительно глубоком вакууме, нет опасности окисления кислородом воздуха;

6) полученные продукты содержат не более 0,5% влаги, благодаря чему их можно хранить длительное время, не опасаясь разрушения микроорганизмами. Поэтому лиофильную сушку используют при получении сушеных овощей, сушеного мяса, при сушке антибиотиков и др.

При ведении лиофильной сушки следует стремиться к тому, чтобы лиофилизируемый раствор замерз возможно быстрее. Наиболее простой способ состоит в следующем. Колбу, наполненную замораживаемым раствором примерно на одну пятую часть объема, вращают рукой в наклонном положении в бане со смесью твердого диоксида углерода (IV) и спирта или ацетона (около -70°C). После образования равномерного слоя замерзшего раствора на внутренней поверхности колбы содержимому дают полностью застыть при -40°C . Водяные пары улавливают при помощи ловушек, охлаждаемых твердым CO_2 в ацетоне (-80°C), или химическими поглотителями в специальных сосудах. В качестве поглотителя воды используется безводный хлорид кальция (90 г на 1 г воды), плавленый гидроксид натрия, P_2O_5 (3 г на 1 г воды), безводный сульфат кальция и т. п. В лабораторных условиях выгоднее приборы, основанные на связывании паров воды химическими поглотителями.

В процессе сушки, благодаря интенсивному испарению воды, вещество сильно охлаждается, в результате упаривание замедляется. Поэтому

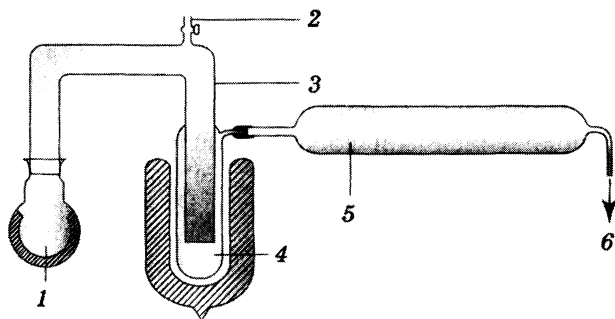


Рис. 32. Лабораторный прибор для лиофильной сушки:

1 — колба с высушиваемым веществом; 2 — кран для выпуска воздуха; 3 — охлаждаемая ловушка для паров воды; 4 — сосуд Дьюара; 5 — химический поглотитель; 6 — к высокому вакууму

рекомендуется погружать колбы в баню с температурой 20—30 °С. Приблизительно можно считать, что за 1 ч испаряется слой льда толщиной 1 мм. Скорость испарения зависит, однако, от типа прибора.

Удобный и доступный прибор для лиофильной сушки изображен на рис. 32. Охлаждение в нем производится смесью твердого CO_2 со спиртом или ацетоном.

6. Фильтрация и центрифугирование

Фильтрация

Для отделения частиц твердого вещества от жидкости в простейшем случае можно использовать сливание жидкости с осадка — *декантацию*. Однако при этом невозможно достичь полного разделения. Если необходимо получить чистое твердое вещество, проводят фильтрацию или центрифугирование.

Обычное фильтрация при нормальном давлении используют в органических лабораториях только тогда, когда отфильтрованные твердые вещества не нужны. Обычное фильтрация предпочтительнее вакуум-фильтрация в случае горячих концентрированных растворов кристаллических веществ или растворов кристаллических веществ в летучих растворителях, так как при фильтрации в вакууме фильтр забивается выделяющимися кристаллами. Помимо фильтровальной бумаги в качестве фильтрующего материала употребляют некоторые волокнистые массы. Так, летучие органические жидкости, которые на большой поверхности складчатого фильтра сильно испаряются и увлажняются (вследствие конденсации водяных паров из воздуха), целесообразно фильтровать через вату, стеклянную вату, асбест и т. п.

Такие агрессивные жидкости, как сильнощелочные растворы и растворы фтороводородной и бромоводородной кислот, можно фильтровать через слой порошкообразного полиэтилена в полиэтиленовой воронке. Еще лучше фильтровать через пористый полиэтилен, который легко получить в лаборатории и придать ему требуемую форму. Полиэтиленовый порошок смешивают с хлоридом натрия в соотношении по массе 1:4. Полученную смесь помещают между двумя чашками Петри так, чтобы образовался слой толщиной 1—2 мм, и в таком виде выдерживают в сушильном шкафу при 130—150 °С. После охлаждения спекшуюся массу промывают теплой водой для удаления хлорида натрия. Получается пористая пластина. Так же готовят воронки из пористого полиэтилена. В качестве формы используют две стеклянные воронки, из которых внешнюю

закрывают в месте сужения пробкой, а внутреннюю в том же месте заплавляют (рис. 33).

В аналитических лабораториях разбавленные растворы обычно фильтруют через гладкие бумажные фильтры. В лабораториях органической химии применяют складчатые фильтры, так как они имеют большую фильтрующую поверхность.

В воронках большого диаметра, особенно в случае горячих растворов, фильтровальная бумага может разорваться под воздействием фильтруемой смеси. Чтобы этого не произошло, в большую воронку вставляют маленькую воронку (рис. 34, а) или специальную дырчатую металлическую или фарфоровую вставку (рис. 34, б). Иногда основной фильтр укрепляют небольшим дополнительным квадратным куском фильтровальной бумаги (рис. 34, в).

Чрезвычайно важно правильно выбрать размер прибора: большая воронка и большой фильтр удобны для быстрого фильтрования, но в этом случае потери за счет вещества, которое остается на фильтрующем материале и на стенках воронки, довольно велики. Небольшая воронка и небольшой фильтр дают меньшие потери вещества, однако они не подходят для фильтрования больших объемов. Таким образом, следует выбирать размер фильтра в зависимости от целей фильтрования в каждом конкретном случае. Размер фильтра всегда должен соответствовать размерам воронки.

При работе с большими количествами жидкостей удобно наладить непрерывное автоматическое доливание жидкости на фильтр (рис. 35).

При фильтровании горячих растворов воронку предварительно подогревают, пропуская через фильтр небольшого объема чистого горячего растворителя. В случае водных растворов обогреть воронку можно также паром, если раствор в приемнике нагреть на бане до кипения (рис. 36). Непосредственно пе-

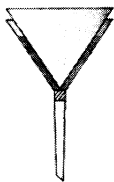
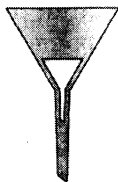
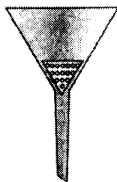


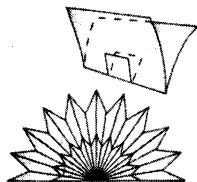
Рис. 33. Приготовление фильтра из пористого полиэтилена



а)



б)



в)

Рис. 34. Меры, предотвращающие прорывание кончика фильтра

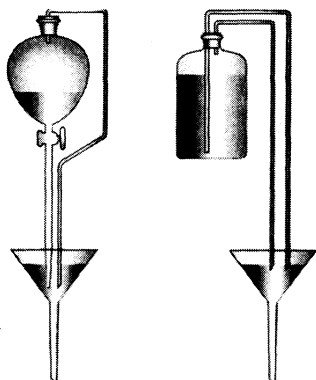


Рис. 35. Устройства для автоматического доливания жидкости на фильтр

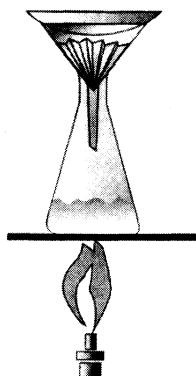


Рис. 36. Нагревание воронки с фильтром парами растворителя

ред наливанием раствора на фильтр воду из приемника выливают, чтобы она не разбавляла фильтрат.

Если фильтрование протекает медленно и фильтруемая жидкость на фильтре сильно охлаждается, применяют воронку для горячего фильтрования (см. рис. 23).

Для фильтрования при низких температурах можно применять специальную воронку (рис. 37, а), через «рубашку» которой пропускают охлаждающую жидкость. Простой прибор для фильтрования при охлаждении можно изготовить из склянки с отрезанным дном (рис. 37, б). Пространство между воронкой и стенками склянки заполняют льдом или охлаждающей смесью. Воронку накрывают чашкой или часовым стеклом со льдом или твердым оксидом углерода(IV).

Скорость фильтрования прямо пропорциональна разности давления по обе стороны фильтра. Поэтому в технике часто фильтруют под давлением. Эта разность может быть увеличена также снижением давления в колбе-приемнике (фильтрование при пониженном давлении — отсасывание). В лабораториях оно широко применяется и позволяет достичь хорошего отделения твердого вещества от жидкости. Отсасывание применяют в основном тогда, когда стремятся выделить твердое вещество, например на конечной стадии кристаллизации.

Аппаратура для фильтрования при пониженном давлении состоит из фильтрующего устройства и приемни-

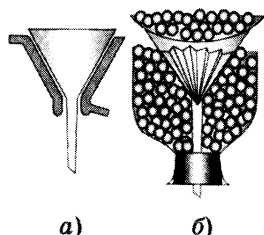


Рис. 37. Устройства для фильтрования при пониженной температуре

ка, рассчитанного на пониженное давление. При отсасывании фильтр укладывают так, чтобы он не мог прорваться с увеличением разности давлений. Фильтровальная воронка должна поэтому иметь либо твердую перегородку, на которую помещают фильтр, либо перегородку, изготовленную из твердого пористого фильтрующего материала. Чаще применяют воронку Бюхнера с дырчатой фарфоровой пластинкой (рис. 38, а), на которую помещают обычный круглый бумажный фильтр. Недостаток фарфоровой воронки Бюхнера — ее непрозрачность, затрудняющая проверку чистоты воронки при мытье. Поэтому изготовляют также стеклянные воронки Бюхнера (рис. 38, б). Диаметр фильтра должен быть немного меньше, чем диаметр перегородки. Если он больше, то у стенок воронки образуются загибы, под которые проникает фильтруемая смесь. Для фильтра надо выбирать достаточно прочный сорт бумаги.

Чтобы фильтр достаточно плотно прилегал к воронке, его смачивают растворителем, из которого кристаллизуют, и прижимают к перегородке. Если при фильтровании небольшое количество воды не имеет значения (например, при фильтровании водных растворов), то можно сейчас же начать фильтровать. В тех случаях, когда присутствие воды недопустимо, влагу с фильтра и капли воды, попавшие внутрь воронки, удаляют, включив насос на несколько минут или промыв фильтр спиртом, а затем таким раствором, присутствием которого не противопоказано.

В особых случаях вместо бумаги употребляют другие фильтрующие материалы, такие, как ткань, асбест, бумажная кашица, пластинки из пористого полиэтилена или стекловолокна. Очень удобны воронки, в которых в качестве фильтрующего материала используются пластинки из крупнозернистого пористого стекла. Некоторые типы воронок и фильтровальных тиглей с пористыми стеклянными пластинками показаны на рис. 39. Выпускаемые промышленностью воронки различаются сортами стекла и размерами зерен фильтровальных пластинок. Достоинством фильтров с пористой стеклянной

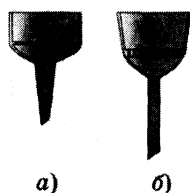


Рис. 38. Воронки Бюхнера

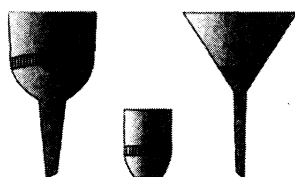


Рис. 39. Воронки и фильтровальные тигли с пластинками из пористого стекла

пластинкой по сравнению с фильтровальной бумагой является прежде всего их стойкость, позволяющая фильтровать горячие или сильноокислые растворы. Другое их достоинство — прозрачность, позволяющая следить за ходом отсасывания и контролировать очистку фильтра или тигля после употребления.

Стеклянные фильтры непригодны для фильтрования растворов с добавками мелкого активированного угля или других очень мелких твердых веществ. В этом случае следовало бы пользоваться мелкозернистым стеклянным фильтром, что, однако, резко замедляет фильтрование. При фильтровании же тонких взвесей через грубозернистые стеклянные фильтры твердое вещество может попасть в фильтр, и он постепенно забивается твердыми частицами. Фильтры из крупнозернистого стекла непригодны также для фильтрования концентрированных щелочных растворов, так как в этих условиях фильтры быстро разрушаются.

Очень удобен погружной фильтр, который состоит из пористой стеклянной пластинки, впаянной в расширенный конец стеклянной трубки (рис. 40, а). Фильтр погружают в смесь, и фильтрат всасывается в приемник, с которым фильтр соединен U-образной трубкой (рис. 40, б).

В качестве приемников при фильтровании в вакууме обычно применяют колбы Бунзена (рис. 41, б) из литого стекла, а в случае небольших количеств фильтрата — толстостенные пробирки для отсасывания (рис. 41, а).

Успешное фильтрование зависит прежде всего от правильного выбора типа и размера аппаратуры. Если необходимо собирать отфильтрованное твердое вещество, как, например, при кристаллизации, то размер фильтра выбирают исходя из ко-

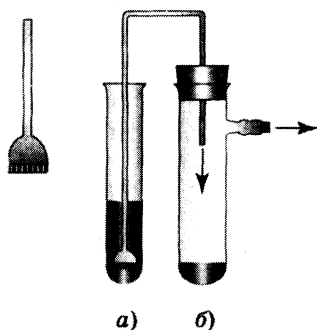


Рис. 40. Погружной фильтр с пластинкой из пористого стекла (а) и способ его употребления (б)

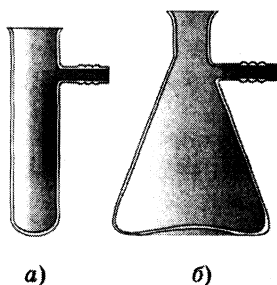


Рис. 41. Приемники для отсасывания

личества твердого вещества, а не из количества жидкости. Фильтруя, надо равномерно доливать жидкость на фильтр, чтобы осадок постоянно находился под слоем жидкости. В противном случае в слое осадка образуются трещины и дальнейшее фильтрование протекает неравномерно. После отсасывания жидкости осадок отжимают на фильтре стеклянной пробкой. Как указывалось выше, отсасывание обычно неприменимо для фильтрования насыщенных растворов твердых веществ в летучих растворителях.

Обычные способы фильтрования нельзя использовать в том случае, когда фильтруемая смесь или некоторые ее компоненты не выдерживают контакта с воздухом. Это относится к веществам, которые окисляются кислородом воздуха, а также к гигроскопическим веществам, поглощающим влагу из воздуха, и некоторым основаниям, реагирующим с двуокисью углерода в воздухе. В этих случаях следует фильтровать в атмосфере инертного газа.

Центрифугирование

Центрифугированием пользуются в лабораториях вместо фильтрования в тех случаях, когда необходимо без потерь разделить малые количества вещества, когда осадок забивает поры фильтра, когда осадок такой мелкий, что проходит через фильтр. Обычно в лабораториях для препаративной работы применяют седиментационные центрифуги с числом оборотов 2000—6000 в минуту. В большинстве случаев используют модели, имеющие четыре сосуда вместимостью не более 150 мл каждый. Суспензию помещают в центрифужные (но не в обычные лабораторные) пробирки, точно тарируют их до одинаковой массы и только после этого запускают центрифугу. Если после центрифугирования осадок прочно удерживается на дне пробирки, то находящуюся поверх него жидкость сливают, взмучивают осадок с небольшим объемом растворителя и повторно центрифугируют.

7. Экстракция и противоточное распределение

Экстракция

Экстракцию, т. е. извлечение вещества из смеси растворителем, применяют для концентрирования и очистки одного вещества либо для разделения и очистки всех компонентов данной смеси. Простейший вид экстракции заключается во встря-

живании раствора, взвеси или эмульсии (чаще всего водных) с другим растворителем, не смешивающимся с первым. В зависимости от особенностей проведения процесса различают следующие его разновидности:

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

дигерирование — твердое вещество экстрагируют отдельными порциями растворителя при нагревании;

перколяция — твердое вещество экстрагируют протекающим растворителем при комнатной температуре;

перфорация — вещество экстрагируют из раствора непрерывно циркулирующим растворителем; при использовании противотока процесс носит название противоточной перфорации;

противоточное распределение — вещество экстрагируют противоточным методом с перераспределением его между двумя жидкими фазами.

Экстракция в системе «твердое вещество — жидкость».

Эффективность экстрагирования твердого вещества жидкостью определяется прежде всего растворимостью и скоростью перехода из одной фазы в другую. Растворимость можно изменить, подбирая нужный растворитель. Для увеличения скорости перехода вещества из твердой фазы в жидкую необходимо увеличить поверхность соприкосновения фаз, что достигается тонким измельчением вещества перед экстракцией, перемешиванием, подачей свежего растворителя на границу фаз или при помощи противотока.

Мацерация (или, при нагревании, *дигерирование*) — это процесс, при котором измельченное твердое вещество размешивают с растворителем и затем фильтруют или декантируют. Для более полного извлечения операцию повторяют несколько раз, используя небольшие порции свежего растворителя.

Перколяцию (непрерывная экстракция) проводят в специальных приборах (рис. 42). Простейший перколятор представляет собой воронку, снабженную краном для регулирования скорости потока. Перед заполнением в суженную часть перколятора помещают комочек ваты или простую стеклянную пластинку. Затем перколятор заполняют веществом. Растворителю дают возможность просачиваться через него под действием собственного веса.

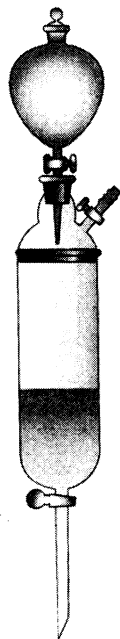


Рис. 42.
Перколятор

Выпускной кран открывают так, чтобы при подаче растворителя уровень жидкости в перколяторе оставался постоянным.

Значительную эффективность процесса обеспечивает противоточный принцип. Он заключается в том, что материал, содержащий больше всего экстрагируемого вещества, омывается наиболее концентрированным раствором, а экстрагированный материал в верхних слоях омывается чистым растворителем.

Целесообразнее всего использовать автоматически работающие приборы (например, экстрактор Сокслета, рис. 43), в которых применено сифонное сливное устройство и регенерирование растворителя.

Непрерывные экстракторы позволяют проводить длительную экстракцию со сравнительно небольшим объемом растворителя. Экстрагируемый материал помещают или непосредственно в экстракционный сосуд, или в специальный патрон из фильтровальной бумаги, который вставляют в экстракционный сосуд. Пары растворителя из перегонной колбы конденсируются в холодильнике, и растворитель капает на материал в патроне. Когда экстракционный сосуд наполнится до сгиба сливной трубки, экстракт сбрасывается по сифону в перегонную колбу, и весь процесс повторяется.

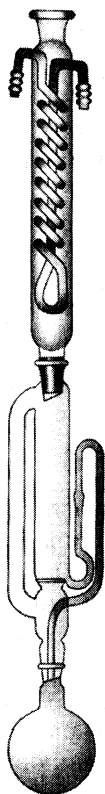


Рис. 43.
Экстрактор
Сокслета

Экстракция жидкостей. Распределение растворенного вещества между жидкими фазами определяется законом распределения Нернста: отношение равновесных концентраций вещества, которое растворено в двух несмешивающихся и равных по объему жидких фазах, при определенной температуре — величина постоянная, называемая *коэффициентом распределения*: $c_A : c_B = K$.

Растворитель, применяемый для экстракции, должен лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого это вещество экстрагируется. Следовательно, экстракция вещества легко осуществима в том случае, когда коэффициент распределения значительно отличается от 1 ($K > 100$). Два вещества с коэффициентами распределения K_1 и K_2 в идеальном случае распределяются между жидкими фазами независимо друг от друга. Если разность в их коэффициентах достаточно велика, то их можно разделить простой экстракцией. Трудность разделения определяется величиной β — фактором разделения: $\beta = K_1 : K_2 \geq 1$ (большой коэффициент распределения делят на меньший). Оба вещества можно удовлетворительно разделить простой экстракцией только в случае, если $\beta > 100$. Для разделения смесей с $\beta \leq 100$ следует применять методы дробной экстракции.

Выбор растворителей¹. Знание факторов, влияющих на растворимость данного химического соединения, существенно облегчает выбор оптимального экстрагента. Выбирая экстрагент, необходимо учитывать следующие факторы.

1. Взаимная растворимость фаз. Наиболее эффективны те растворители, которые лишь ограниченно растворимы друг в друге (например, бензол — вода, хлороформ — вода, петролейный эфир — метанол).

2. Растворимость данного вещества и селективность растворителя. Как правило, вещества, в которых преобладают гидрофобные группы (длинные алифатические цепи, бензольные ядра и т. д.), лучше растворимы в неполярных растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. Напротив, вещества с гидрофильными группами (гидроксилом, карбоксилом, сульфогруппой и т. д.) обычно хорошо растворимы в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью.

3. Устойчивость вещества в растворе.

4. Чистота и устойчивость растворителя.

5. Достаточное различие плотности обеих фаз (на 0,1—0,2). От этого в значительной степени зависит скорость расслаивания фаз.

6. Склонность к образованию эмульсий. Часто, особенно при экстрагировании щелочных растворов, образуются эмульсии, которые можно разрушить, добавляя небольшие количества противовспенивающих средств (спирт, ацетон, бензол), насыщая поваренной солью или фильтруя раствор.

7. Простота в обращении и безопасность. Следует помнить, что такие растворители, как эфир, сероуглерод и углеводороды, очень легко воспламеняются.

8. Легкость удаления растворителя из экстракта.

Наиболее распространенные экстрагирующие растворители:

а) легче воды — диэтиловый эфир (низкая температура кипения, легко воспламеняется, несколько — до 6% — растворим в воде), бензол (огнеопасен), петролейный эфир (огнеопасен);

б) тяжелее воды — метиленхлорид (низкая температура кипения: +41 °С), хлороформ, тетрагидрид углерода.

Экстрагирование. Водный раствор (реже суспензию) смешивают в делительной воронке с экстрагирующим растворителем (1/5—1/3 объема раствора). Делительную воронку заполняют не больше чем на 2/3 объема, закрывают пробкой и взбалтывают смесь. Периодически осторожно открывают

¹ Основные сведения о растворителях см. в разделе «Кристаллизация» и в приложении.

кран ► во избежание выброса раствора кран должен быть направлен вверх! ◄, чтобы выпустить образующиеся пары. Если растворитель огнеопасен, гасят все близко расположенные горелки. Работая с сильноокислыми, щелочными или раздражающими веществами, ► необходимо надевать защитные очки! ◄

После отстаивания разделяют образовавшиеся два слоя. Нижний слой сливают через кран делительной воронки, не забывая открыть пробку, а верхний ► всегда ◄ выливают через верхнее отверстие.

При однократной экстракции в экстракт переходит лишь определенное количество вещества в соответствии с законом Нернста. Оно зависит от объема экстрагирующего растворителя и концентрации экстрагируемого вещества в растворе. Поэтому вещества, даже плохо растворимые в воде, экстрагируют двумя-четырьмя небольшими порциями растворителя. Чтобы определить, закончена ли экстракция, немного последней порции экстракта высушивают, испаряют растворитель на часовом стекле и наблюдают, остается ли при этом экстрагируемое вещество. Окончание экстракции окрашенных веществ обыч-

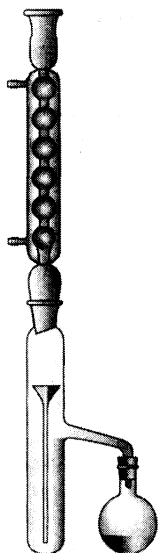


Рис. 44.
Перфоратор для
экстрагирова-
ния жидкостью
с низкой
плотностью

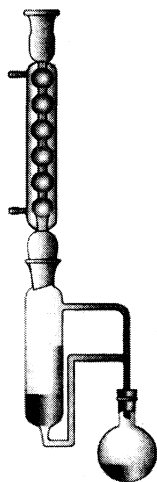


Рис. 45.
Перфоратор для
экстрагирова-
ния жидкостью
с высокой
плотностью

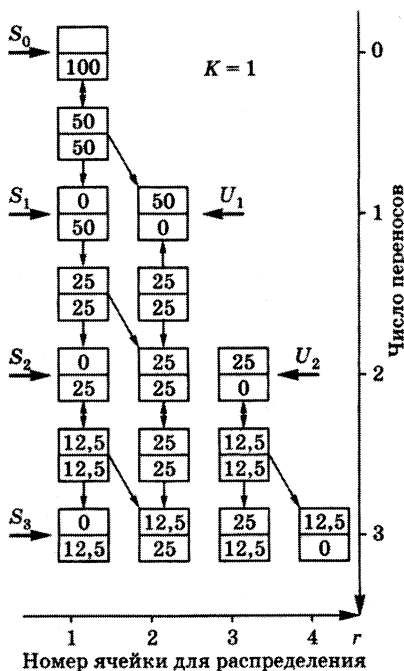


Рис. 46. Схема дробного
распределения

но определяют по прекращению окрашивания экстрагирующего растворителя.

Полученный экстракт очищают от посторонних веществ (чаще всего кислот и оснований), увлеченных с растворителем при экстракции. Для этого экстракт промывают: встряхивают несколько раз с разбавленным водным раствором щелочи (или гидрокарбоната натрия) либо кислоты и несколько раз промывают водой. После этого экстракт высушивают подходящими осушителями.

Непрерывная экстракция (перфорация). Если вещество хорошо растворимо в воде, то для его выделения применяют обычно непрерывную экстракцию. Ее осуществляют в экстракторах непрерывного действия (перфораторах). Этот способ позволяет извлекать вещество из жидкости небольшим количеством растворителя.

Перфорацию более легкими, чем вода, растворителями (например, эфиром или бензолом) осуществляют в приборах типа изображенных на рис. 44, более тяжелыми растворителями (CHCl_3 , CCl_4) — в приборах типа изображенных на рис. 45.

Растворитель испаряют в колбе и конденсируют его пары в обратном холодильнике. Конденсат в виде мелких капель, проходя через раствор, постепенно обогащается экстрагируемым веществом и стекает через перелив обратно в колбу. Таким образом, оказывается возможным экстрагировать вещества с коэффициентом распределения $K = 1,5$.

Противоточное распределение

Противоточным (дробным) распределением называют многоступенчатую экстракцию, при которой обе несмешивающиеся жидкости (экстрагируемая и экстрагирующая) движутся в противоположном направлении и постоянно приводятся в состояние равновесия. Экстракт, частично обогащенный экстрагируемым веществом, смешивается со свежим раствором, а раствор, уже частично проэкстрагированный, смешивается со свежим растворителем.

В отличие от других методов экстракции противоточное распределение позволяет разделять и идентифицировать вещества с очень близким коэффициентом распределения.

Схема противоточного (дробного) распределения представлена на рис. 46. В первом сосуде (например, в делительной воронке) 100 частей растворенного экстрагируемого вещества (нижняя фаза) обрабатывают равным объемом экстрагирующего растворителя (верхняя фаза¹ S_0). Затем смесь встряхивают (на схеме обозначено двойной стрелкой) до установления равновесия. Если коэффициент распределения $K = 1$, в верхней

¹ Фазы должны быть взаимно насыщены.

и нижней фазах после этого окажутся равные количества (по 50 частей) экстрагируемого вещества. Этим заканчивается первая ступень распределения. Верхнюю фазу переносят в следующий сосуд и экстрагируют ее свежей порцией нижней фазы U_1 , а нижнюю фазу, содержащую экстрагируемое вещество, экстрагируют свежей порцией верхней фазы S_1 . Этот процесс называют первым переносом. После того как равновесие установится, вновь разделяют и переносят фазы в следующие сосуды (второй перенос) и т. д. После трех переносов в первом и четвертом сосудах находится по 12,5 части вещества, а во втором и третьем — по 37,5 части. Таким образом вещество накапливается в средних сосудах. Если коэффициент распределения не равен 1, то максимальное количество вещества находится в сосуде с большим или меньшим номером.

Применяемые способы противоточной экстракции различаются тем, что обе фазы переносят из одного сосуда в другой либо непрерывно, либо отдельными порциями. Кроме того, подлежащее экстракции вещество может добавляться все сразу в начале процесса или постепенно, на каждой отдельной ступени. Разные способы отличаются еще и тем, куда подают вещество — в начало или в середину системы сосудов. Способ противоточной экстракции отдельными порциями позволяет гарантировать достижение равновесия на каждой ступени настолько, что можно достичь аналитической точности (распределение по Крейгу). Наиболее эффективно можно разделить смесь, если добавлять на каждой ступени распределения небольшие порции вещества в средние сосуды (распределение по О'Киффу).

На практике используют автоматические приборы для противоточного распределения с несколькими сотнями распределительных ячеек (ступеней). Особенно широкое применение метод противоточного распределения получил в химии природных соединений и в биохимии¹.

В последнее время в связи с широким распространением хроматографических методов метод противоточного распределения стал применяться в лабораторной практике очень редко.

8. Работа под давлением и с вакуумом

Работа под давлением

Многие органические реакции проводятся только в условиях повышенного давления, которое может достигать десятков и даже сотен атмосфер. Повышенное давление в реакционном пространстве создают различными путями:

1) давлением паров веществ, участвующих в реакции, или ее газообразных продуктов, образовавшихся в результате нагревания реакционного сосуда до высокой температуры при постоянном объеме;

2) искусственным увеличением давления с помощью специальных приспособлений (например, газом из баллона).

¹ Подробное описание метода см.: Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966.

Реакционную смесь помещают в стеклянную толстостенную ампулу с помощью особой воронки с длинным горлом. Ампулу заполняют на $1/4$ объема, оставляя пространство для паров и газов. Затем ее запаивают, применяя, если необходимо, охлаждение, и помещают в заполненную песком железную рубашку.

Реакционную смесь нагревают при температуре более высокой, чем температура кипения компонентов реакции. Избыточное давление должно быть не более 8 атм.

При запаивании стенки ампулы не оттягивают, а, наоборот, стараются сделать толще в местах спая. После окончания реакции ампуле дают полностью охладиться и вынимают ее вместе с рубашкой из печи.

Не извлекая ампулу из рубашки, напильником или специальным ножом для стекла делают на горле ампулы надпил ▶ работать в защитных очках! ◀ Затем нагревают на пламени паяльной горелки стеклянную палочку до красного каления, прикладывают ее к надпилу и держат до появления трещины ▶ ампулу держать горлом от себя! ◀

При большом избыточном давлении в ампуле этот способ мало пригоден, так как ампула обычно взрывается при надпиле. Удобнее, не вынимая ампулу из защитной рубашки, поднести к запаянному концу ее острое пламя паяльной горелки: после размягчения стекла газы сами прорывают отверстие (рис. 47, *д*), после чего верх ампулы отрезают обычным способом.

Реакции в запаянных ампулах проводят в специально отведенных местах. Ампулы не разрешается извлекать из защитной рубашки до вскрытия. Вскрывают их только в защитных очках.

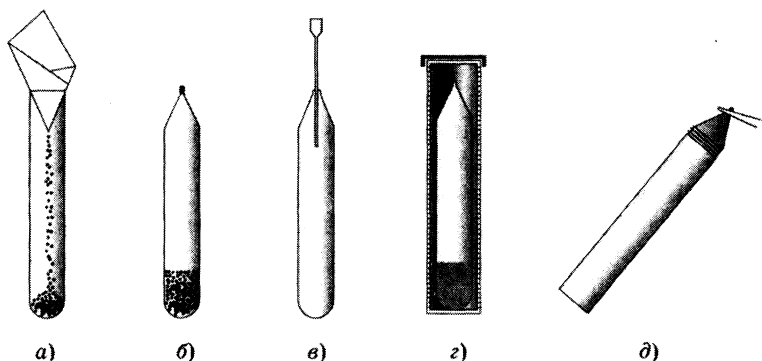


Рис. 47. Ампулы для работы под высоким давлением:

а — загрузка твердого вещества в ампулу; *б* — запаивающая ампула; *в* — ампула, подготовленная к заполнению летучей жидкостью; *г* — ампула, помещенная в стальную трубку; *д* — открывание ампулы

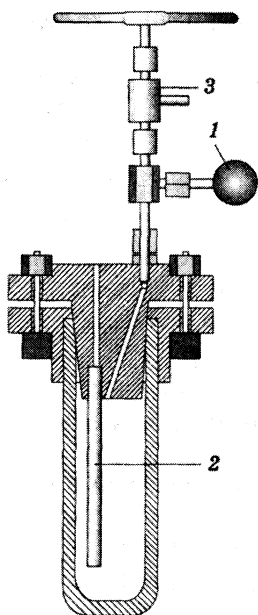


Рис. 48. Автоклав:

1 — манометр; 2 — гильза для термометра; 3 — вентиль для ввода газа

Для работы с большими давлениями и с большими объемами в лаборатории часто употребляется автоклав (рис. 48). Перемешивают содержимое автоклава либо специальной мешалкой, либо вращая автоклав вместе с вращающейся печью.

Перед началом работы рассчитывают ожидаемое давление по формуле

$$p = \frac{mRT}{MV},$$

где p — давление; m — масса вещества; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; M — молярная масса вещества; V — свободный объем автоклава.

Автоклав заполняют не более чем на 2/3, очищают уплотнение, закрывают крышку, завинчивают гайки, помещают в нагревательную печь и повышают температуру, следя за повышением давления.

Работают с автоклавом в специальных помещениях. Автоклавы периодически осматривают и испытывают. Не разрешается превышать указанные для данного автоклава значения давления и температуры. Перед началом реакции необходимо убедиться в том, что применяемые вещества не реагируют с металлом, из которого изготовлен корпус автоклава.

Стальные баллоны, в которых хранятся наиболее часто используемые газы, отличаются друг от друга окраской, маркировкой и нарезкой на штуцере для вентилля. Некоторые типы газов и их обозначения приведены в приложении. Вопросы техники безопасности при работе с баллонами со сжатыми и сжиженными газами см. в приложении.

Работа с вакуумом

Вакуум применяют в лаборатории для самых разнообразных целей (перегонка, возгонка, сушка, фильтрация и т. д.).

Приборы для создания вакуума. Различают следующие интервалы давлений (мм рт. ст.): 1) грубый вакуум — от 1 до 760; 2) средний вакуум — от 1 до 0,001; 3) высокий вакуум — менее 10^{-3} .

Для создания грубого и среднего вакуума применяют водоструйные и ротационные вакуумные насосы.

Водоструйные насосы (рис. 49), действие которых основывается на увлечении частиц газа сильной струей воды, требуют большого расхода воды, и вакуум, создаваемый ими, ограничен упругостью паров воды. В зависимости от температуры воды эти насосы могут создавать вакуум от 8 до 15 мм рт. ст.

Специальный масляный насос может создавать вакуум порядка 1—0,5 мм рт. ст. Пользуясь им, необходимо защищать масло от паров органических растворителей. Для этого между насосом и прибором ставят специальную ловушку, охлаждаемую либо сухим льдом, либо жидким азотом. В ней вымораживаются пары веществ, способных к конденсации. Масло в насосе меняют после 100 ч работы, а при значительном загрязнении — и раньше.

Высокого вакуума достигают с помощью диффузионных масляных или ртутных насосов.

Измерение вакуума. Для измерения давлений от 200 до 1 мм рт. ст. применяют укороченные вакуумметры (рис. 50). При уменьшенном давлении в правом колене ртуть за счет собственного веса стремится к выравниванию, и разность уровней в правом и левом коленях вакуумметра непосредственно указывает давление (в мм рт. ст.). Кран вакуумметра необходимо открывать медленно и только при измерении давления.

Высокий вакуум измеряют вакуумметром Мак-Леода либо электронным вакуумметром.

Работа под вакуумом. При вакуумной перегонке или возгонке применяют только круглодонные колбы, так как плос-

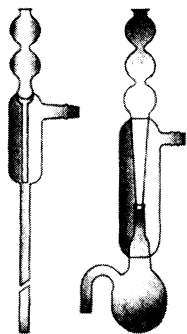


Рис. 49. Водоструйные насосы

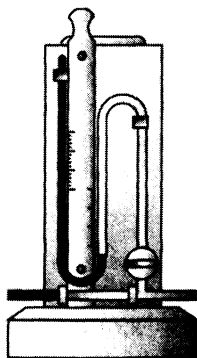


Рис. 50. Вакуумметр

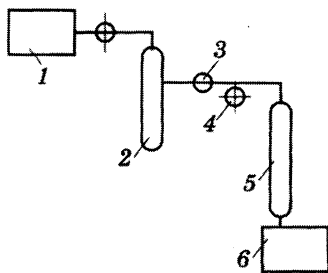


Рис. 51. Схема установки для работы под вакуумом:
1 — прибор; 2 — ловушка для вымораживания; 3 — вакуумметр; 4 — трехходовый кран для пуска воздуха в систему; 5 — форвакуумный баллон; 6 — масляный насос

кодонные могут под вакуумом лопнуть из-за неравномерного распределения напряжения в стекле. Схема простого устройства для создания среднего вакуума (порядка 0,01—1 мм рт. ст.) приведена на рис. 51.

► Внезапный выпуск воздуха в нагретый прибор может разорвать его. При всех работах под вакуумом следует пользоваться защитными очками. ◀

9. Перегонка

Перегонку чаще всего применяют для очистки веществ или для разделения смесей веществ с различной температурой кипения. При перегонке чистого вещества температура кипения постоянна (состав жидкости и пара одинаков). Это используется для характеристики вещества (определение температуры кипения) и для контроля за его чистотой.

При *простой перегонке* полного разделения удастся достичь лишь в том случае, когда примесь совершенно нелетуча или разница в температурах кипения разделяемых компонентов достаточно велика (не менее 100°). Для разделения компонентов смеси с меньшей разницей в температурах кипения применяют *фракционную перегонку*. Рекомбинацией фракций и повторной перегонкой можно увеличить эффективность разделения. Фракции отбирают по температуре кипения дистиллята, которая в течение процесса перегонки непрерывно повышается.

Трудоемкую и занимающую много времени операцию систематической разгонки фракций можно сократить, применяя эффективную аппаратуру (колонку), в которой пары вещества частично конденсируются по пути от перегонной колбы до холодильника. При такой фракционной перегонке — *ректификации* — достигается эффективный контакт потока паров вещества с жидкостью, возвращающейся обратно в перегонную колбу, вследствие чего дистиллят к моменту равновесия в колонке оказывается значительно обогащенным наиболее летучим компонентом.

Вещества, которые во время кипения при атмосферном давлении частично или полностью разлагаются, перегоняют при пониженном давлении (в вакууме). Одним из вариантов перегонки в вакууме является *молекулярная перегонка*. Ее применяют для очистки или выделения веществ с очень низкой упругостью паров.

Перегонку можно использовать также для очистки твердых веществ с низкой температурой плавления и сжиженных газов.

Свойства смесей жидкостей

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

1) жидкости взаимно нерастворимы (перегонка с водяным паром, см. далее);

2) жидкости ограниченно растворяются друг в друге и при определенном соотношении образуют две фазы; образование двух фаз особенно не желательно при фракционной перегонке; до тех пор, пока перегоняемые смеси состоят из двух фаз, их поведение совершенно аналогично поведению системы двух взаимно несмешивающихся жидкостей;

3) жидкости смешиваются в любом соотношении; состав паров такой смеси зависит от взаимодействия молекул отдельных компонентов.

Если смесь содержит химически родственные вещества, то их молекулы взаимодействуют друг с другом так же, как молекулы чистых компонентов. Такие растворы называются *идеальными*. Величина упругости паров каждого компонента определяется молярной концентрацией его в растворе. Эта зависимость выражается законом Рауля:

$$p_1 = p'_1 c_1; \quad p_2 = p'_2 c_2 \text{ и т. д.}, \quad (1)$$

где p_1, p_2 — парциальные давления рассматриваемых компонентов; p'_1, p'_2 — давления насыщенных паров этих веществ; c_1, c_2 — их молярные концентрации.

Основным фактором, определяющим возможность разделения смеси двух веществ, является так называемая *относительная летучесть* α :

$$\alpha = \frac{p'_1}{p'_2}, \quad (2)$$

т. е. отношение упругости паров компонентов при температуре перегонки. Это отношение представляет собой коэффициент, показывающий степень обогащения газовой фазы более летучим компонентом.

На практике чаще всего приходится иметь дело с растворами веществ, не являющихся химически близкими друг другу. Поведение таких смесей отличается от поведения идеальных растворов, и для них закон Рауля недействителен. Относительную летучесть этих смесей можно вычислить из соотношения

$$\frac{c'}{1-c} = \alpha \frac{c}{1-c}, \quad (3)$$

где c — молярная концентрация низкокипящего компонента в растворе; c' — молярная концентрация этого же вещества в парах (обе величины находятся опытным путем).

Уравнение (3) объясняет зависимость между относительной концентрацией легкокипящего компонента в парах и жидкости. Можно заметить, что состав пара и жидкости различен только при $\alpha > 1$. И только в этом случае можно разделить компоненты перегонкой. Обогащение паров легколетучим компонентом, с другой стороны, тем больше, чем больше α , т. е. чем больше различаются упругости паров чистых компонентов.

Рассматривая возможность разделения веществ перегонкой, можно использовать графические методы. Зависимость состава паров бинарной смеси от ее состава часто изображают в виде кривых, приведенных на рис. 52. Очень удобно пользоваться диаграммой, изображающей равновесные состояния пара и жидкой фазы для различных молярных концентраций бинарной смеси. Кривые равновесных состояний, приведен-

ные на рис. 53, можно построить на основе уравнения (3). Кривые такого типа применяют также для графического расчета числа теоретических тарелок колонки (см. ниже).

Кривая равновесных состояний каждой бинарной смеси имеет характерную форму. Чем больше отличаются друг от друга температуры кипения компонентов, т. е. чем больше α , тем более выпуклую форму имеет кривая. Наоборот, при низких значениях α кривая по форме приближается к прямой.

Некоторые растворы, сильно отличающиеся от идеальных, характеризуются кривыми особой формы. Такими растворами являются, например, бинарные смеси веществ, которые при определенном молярном соотношении имеют максимум или минимум упругости паров. В первом случае при перегонке отгоняется сначала смесь постоянного состава (при данном давлении) — так называемая *azeотропная смесь*, а затем тот компонент, который находился в первоначальной смеси в избытке. Во втором случае сначала отгоняется тот компонент, который по отношению к составу азеотропа присутствует в избытке, а азеотропная смесь ведет себя как высококипящий компонент.

В случае образования азеотропных смесей кривая равновесных состояний пересекает диагональ (см. рис. 52, кривая 3); точка пересечения отвечает составу азеотропной смеси (в этой точке $c = c'$). Образование азеотропной смеси тем вероятнее, чем ближе друг к другу температуры кипения рассматриваемых веществ и чем больше различие в их полярности. Как правило, возникновение азеотропной смеси мешает перегонке, препятствуя разделению веществ. Иногда удается преодолеть эти трудности, изменяя давление.

Зависимость температуры кипения от давления

Давление паров жидкости сильно возрастает с температурой. Когда давление пара становится равным внешнему давлению, оказываемому на поверхность жидкости, последняя начинает кипеть. Как правило, при этих условиях температура



Рис. 52. Состав жидкой и паровой фазы бинарной смеси:

1 — идеальный раствор; 2 — неидеальный раствор; 3 — раствор, сильно отличающийся от идеального и образующий азеотропную смесь



Рис. 53. Кривая равновесных состояний системы «жидкость — пар»

жидкости больше не повышается. С усилением нагревания кипящей жидкости повышается скорость парообразования.

Температурой кипения называется температура, при которой давление пара жидкости в каждой точке над ее поверхностью равно внешнему давлению. Внешнее давление на жидкость оказывают атмосферный воздух, другие газы, пары и т. д. Температура кипения при 760 мм рт. ст. называется нормальной температурой кипения. Чем ниже внешнее давление, тем ниже температура кипения жидкости.

Простая перегонка при атмосферном давлении

Простейший прибор для перегонки состоит из перегонной колбы, холодильника, алонжа и приемника (рис. 54). Термометр, показывающий температуру кипения перегоняемой жидкости, размещают так, чтобы шарик ртути находился чуть ниже боковой трубки и полностью омывался парами. Водяное охлаждение применяют при перегонке жидкостей, кипящих до 120 °С (для холодильников из иенского стекла — до 140—150 °С). При перегонке веществ с более высокой температурой кипения подачу холодной воды прекращают и охлаждают пары только нагретой водой, имеющейся в рубашке холодильника. При температуре кипения перегоняемой жидкости выше 160 °С пользуются воздушным холодильником.

Высокоплавящиеся вещества удобно перегонять в колбе с боковой трубкой саблевидной формы (рис. 55). Однако в такие колбы можно собрать только одну фракцию.

Чтобы перегоняемая жидкость не перегревалась, перед началом перегонки в колбу помещают несколько «кипятильников» — кусочков пористого материала (пористой глины, кирпича, пемзы и т. д.) величиной с пшеничное зерно. Для той же

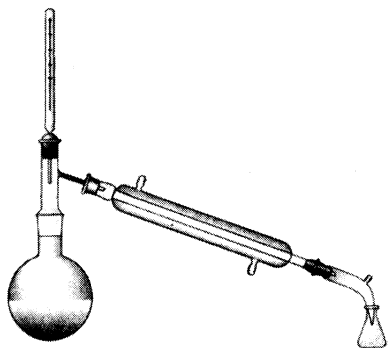


Рис. 54. Прибор для простой перегонки

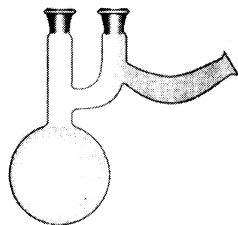


Рис. 55. Колба для перегонки твердых веществ

цели применяют заплавленные с одного конца капилляры, которые вставляют в колбу открытым концом вниз. «Кипятильники» являются источником мелких пузырьков воздуха, способствующих спокойному равномерному кипению. ► «Кипятильники» вносят в колбу до начала нагревания, иначе жидкость может выбросить. ◀

Перегонную колбу нагревают так, чтобы перегонка проходила постепенно. Только в этом случае по показанию термометра можно судить о температуре кипения отгоняемой фракции. Скорость перегонки выбирают обычно такую, чтобы в секунду стекало не больше 1—2 капель дистиллята. При слишком интенсивной перегонке 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 всего процесса остается постоянной, и только к концу перегонки, когда пары несколько перегреваются, она возрастает на 1—2°. Заметное повышение температуры в процессе перегонки свидетельствует о том, что отгоняется смесь веществ.

Фракционная перегонка

Чтобы простой перегонкой смеси двух веществ получить более или менее чистое вещество, отгоняемый дистиллят разделяют по температурам кипения на несколько фракций, чаще

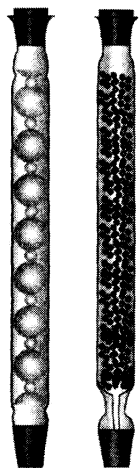


Рис. 56. Насадки для перегонки (дефлегматоры)

всего на три: головную, среднюю и остаток. Головную фракцию вновь перегоняют; при этом новая головная фракция обогащается низкокипящим компонентом. Остаток после второй перегонки первой головной фракции смешивают со средней фракцией от первой перегонки и продолжают разгонку. Снова отбирают три фракции (по температуре кипения). Остаток после этой перегонки обогащен высококипящим компонентом и по составу соответствует остатку от первой перегонки. Поэтому обе фракции соединяют вместе и снова разгоняют. Повторяя такие операции несколько раз, получают головную и остаточную фракции, кипящие при постоянной температуре, т. е. практически чистые вещества. Средняя фракция уменьшается с каждой перегонкой и обогащается компонентами с промежуточной температурой кипения, если они имеются.

Такой способ разгонки называется фракционной (или дробной) перегонкой. Однако она трудоемка, связана с большими потерями и позволяет разделять смеси веществ лишь с достаточной разницей в температуре кипения. Для разделения смеси жидкостей чаще всего применяют дефлегматоры (рис. 56).

Фракционная перегонка на колонках [ректификация]

Дефлегматоры и ректификационные колонки сконструированы так, чтобы обеспечить ряд частичных конденсаций пара и частичного испарения конденсата. Одна перегонка с дефлегматором заменяет серию последовательных перегонки из обычной перегонной колбы. Если температура пара понижается, то часть его конденсируется, превращаясь в жидкость, обогащенную сравнительно высококипящим веществом В, а оставшийся пар обогащается веществом А, кипящим при более низкой температуре. Пары, проходящие через колонку, содержат значительно больше вещества А, чем пар, находящийся непосредственно над жидкостью. Аналогично жидкость, возвращающаяся в колбу из дефлегматора, богаче компонентом В.

Прибор для ректификации (рис. 57) состоит из колбы для испарения жидкости (куб колонки) 1, колонки 2, головки колонки 3 (в ней измеряется температура, конденсируются пары, разделяется конденсат на флегму и дистиллят). При работе под уменьшенным давлением необходимо использовать устройство 4 для смены приемников под вакуумом.

Главная часть колонки — длинная вертикальная трубка, заполненная специальной насадкой, через которую проходят пары и частично конденсируются. Конденсат стекает обратно в колбу. В колонке стекающая вниз жидкость тесно соприкасается с поднимающимся вверх паром, при этом пары обогащаются более летучим компонентом А, а конденсат — менее летучим компонентом В. Таким образом, уже в самом дефлегматоре или колонке комбинируется повторная ректификация и дефлегмация в течение одной перегонки.

Для хорошего разделения смеси при такой перегонке необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) из дефлегматора или колонки все время должно возвращаться в колбу относительно большое количество жидкости;

- 2) жидкость и пар должны хорошо перемешиваться;

- 3) нужна большая активная поверхность соприкосновения жидкости и пара.

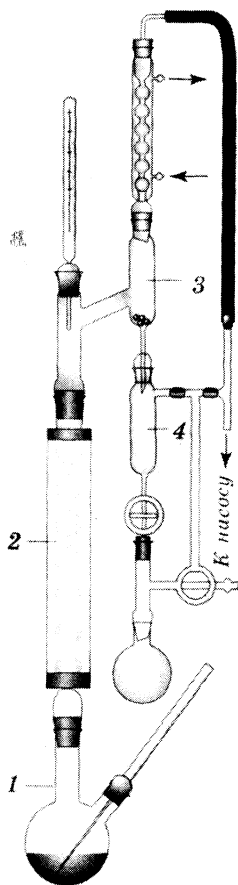


Рис. 57. Прибор для ректификации

Каждая колонка имеет так называемую рабочую мощность: определенное количество паров и жидкости, которое, проходя противотоком через колонку, не вызывает ее «захлебывания». Последнее явление нарушает равновесие в системе «жидкость — пар» и делает невозможным нормальное фракционирование. Эффективность колонки определяется способностью одного участка (тарелки) колонки к фракционированию.

Число теоретических тарелок колонки прямо пропорционально ее эффективности. Это число можно найти экспериментально с помощью эталонных смесей определенного состава, например: бензол — дихлорэтан, гептан — метилциклогексан, CCl_4 — бензол, для которых состав жидкой и паровой фаз известен.

Анализируя одновременно состав дистиллята и жидкости в перегонной колбе, например рефрактометрическим методом, можно при помощи соответствующих диаграмм или формул определить эффективность колонки, т. е. число теоретических тарелок. Эффективность перегонных колонок зависит от величины поверхности соприкосновения жидкости с паром, степени дефлегмации и скорости перегонки. Например, число теоретических тарелок (ЧТТ) обычной перегонной колбы — 1—3; колбы с дефлегматором длиной 10 см — до 5 ТТ; колонки длиной 50 см с металлической насадкой — 30—40 ТТ; колонки газожидкостной хроматографии — 700—4000 ТТ; капиллярных колонок в газожидкостной хроматографии — до 100 000 ТТ.

Перегонка в вакууме

В вакууме температура кипения вещества ниже, чем при атмосферном давлении. Значение вакуумной перегонки состоит прежде всего в том, что снижение температуры кипения позволяет перегонять без разложения такие вещества, которые в условиях атмосферного давления разлагаются при температуре кипения. При вакуумной перегонке вещества в меньшей степени подвержены действию кислорода. Например, вещества, кипящие с разложением при 350 °С и 760 мм рт. ст., можно перегнать без разложения приблизительно при 160—210 °С и 10 мм рт. ст., при 100—130 °С и 0,01 мм рт. ст., при 40—50 °С и 0,0001 мм рт. ст. (см. номограмму на рис. 81, с. 97). 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 азеотропных смесей.

В отношении аппаратуры и методики проведения процесса вакуумная перегонка несколько отличается от перегонки при атмосферном давлении. Чаще всего применяют колбы с насад-

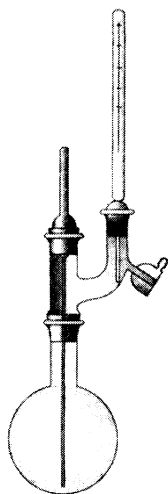


Рис. 58. Колба с насадкой Клайзена

кой Клайзена (рис. 58), имеющие круглую, а при меньших размерах аппаратуры — грушевидную форму. В прямое горло вставляют тонкооттянутый капилляр, в боковое горло — термометр, шарик которого должен находиться чуть-чуть ниже отводной трубки. Боковое горло колбы Клайзена препятствует перебрасыванию перегоняемой жидкости в приемник. Для предупреждения перегрева при вакуумной перегонке чаще всего применяют капилляры, почти касающиеся дна колбы. Эти капилляры пропускают в вакууме постепенный поток мелких пузырьков воздуха или инертного газа, чем обеспечивают непрерывное перемешивание перегоняемой жидкости и равномерность кипения.

Чтобы отбирать фракции, не отключая вакуума и не прерывая работы колонки, пользуются различными специальными устройствами. К наиболее простым из них относится так называемый «паук» — модификация алонжа, позволяющая простым поворотом сменить приемник, в который собирают дистиллят. Большое количество фракций любого объема позволяет отобрать алонж, изображенный на рис. 57.

Молекулярная перегонка

В лабораторной практике часто возникает необходимость очистить высококипящие вещества при температуре кипения, не прибегая к экстракции, кристаллизации или хроматографированию. Этого можно достичь молекулярной перегонкой, при которой температура кипения вещества понижается на 200—300°. Молекулярная перегонка — это разновидность перегонки под уменьшенным давлением — не выше 0,001 мм рт. ст. Характерная ее особенность — очень небольшое расстояние между поверхностью перегоняемого вещества и холодильником, которое должно быть меньше средней длины свободного пробега молекулы при данном разрежении (0,5—2 см). В отличие от обычной перегонки, молекулярная перегонка проходит не при определенной температуре, а в любом интервале температур, пока между поверхностью жидкости и холодильником существует температурный перепад.

Для молекулярной перегонки применяют различные приборы, имеющие развитую поверхность испарения (рис. 59). Достаточно низкое давление (0,001—0,0001 мм рт. ст.) может быть достигнуто с помощью масляного вакуум-насоса (для создания предварительного вакуума) совместно с диффузионным насосом — масляным или ртутным. Молекулярную перегонку можно применять во всех случаях, когда обычные методы перегонки сопровождаются разложением вещества. Особое значение этот метод имеет для очистки природных соединений,

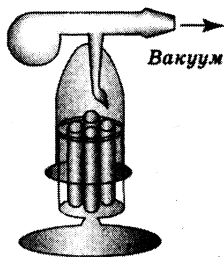


Рис. 59. Реторта с приемником для молекулярной перегонки высококипящих масел

главным образом витаминов (А, D, Е), стероидов и других неомыляемых компонентов жиров растительного и животного происхождения. Молекулярная перегонка широко применяется для выделения некоторых продуктов из нефти (апиозоны).

Однако молекулярной перегонкой, как правило, не удастся выделить химически индивидуальные вещества.

Перегонка с водяным паром

Упругость паров смеси двух растворимых друг в друге жидкостей определяется упругостью паров отдельных компонентов по закону Рауля. Упругость паров смеси, если только не образуется азеотропная смесь, лежит между значениями упругости паров чистых компонентов, а температура кипения смеси находится между температурами кипения отдельных веществ.

Если два вещества практически нерастворимы друг в друге, то они не оказывают никакого влияния на упругость паров смеси. Общая упругость P паров неомогенной смеси определяется суммой упругостей паров отдельных компонентов: $P = P_A + P_B$.

Таким образом, суммарная упругость паров такой смеси больше упругости паров каждого отдельного компонента и температура кипения смеси всегда ниже температуры кипения самого низкикипящего компонента.

Наиболее важным практическим случаем двухфазной перегонки является перегонка с водяным паром. Перегонку с паром применяют:

- 1) для разделения смесей веществ, из которых только одно летуче с водяным паром;
- 2) для очистки веществ от смолистых примесей;
- 3) если она обеспечивает более полное разделение летучих веществ, чем перегонка под уменьшенным давлением.

Перегонку с водяным паром можно делать как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Перегретый водяной пар

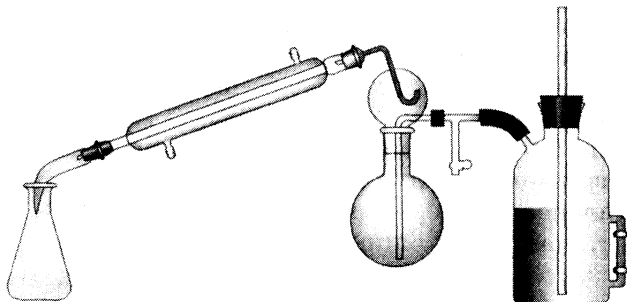


Рис. 60. Прибор для перегонки с водяным паром

позволяет отгонять вещества с довольно низкой упругостью паров.

Прибор для перегонки с водяным паром изображен на рис. 60. Водяной пар получают в металлическом паровике, который должен быть снабжен доходящей почти до самого дна предохранительной трубкой. Через трубку при охлаждении парообразователя может поступать воздух. Чтобы избежать значительного увеличения объема перегоняемой жидкости за счет конденсации водяных паров, между парообразователем и перегонной колбой иногда помещают водоотделитель. В большинстве случаев более целесообразно подогревать перегонную колбу, следя за тем, чтобы содержимое колбы имело постоянный объем. Трубка, по которой пар поступает в колбу, должна доходить до самого ее дна. Это позволяет наиболее экономно расходовать водяной пар. Для перегонки небольших количеств хорошо зарекомендовал себя прибор, изображенный на рис. 61. При перегонке с перегретым водяным паром между источником пара и перегонной колбой включают пароперегреватель — спиральную металлическую трубку, которую нагревают пламенем горелки.

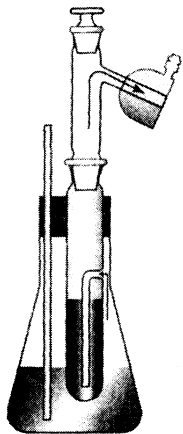


Рис. 61. Прибор для перегонки небольших количеств вещества с водяным паром

Азеотропная перегонка

Многие вещества, взятые в определенном соотношении, образуют друг с другом азеотропные (нераздельнокипящие) смеси. Азеотропная смесь не разделяется перегонкой на компоненты, так как жидкая смесь и пары над ней имеют одинаковый состав. К числу известных азеотропных смесей принадлежат, например, концентрированная бромоводородная кислота, имеющая постоянную температуру кипения 126°C — максимальная температура кипения по сравнению с обоими компонентами смеси (бромоводород и вода), и 96%-й этиловый спирт — т. кип. $78,15^{\circ}\text{C}$ — минимальная температура кипения.

При нагревании смеси двух веществ, образующих азеотроп с максимальной температурой кипения, сначала отгоняется компонент, присутствующий в избытке по отношению к составу смеси азеотропа. После этого отгоняется азеотроп с максимальной температурой кипения (имеющий минимальную упругость паров). При перегонке смеси, образующей азеотроп

с минимальной температурой кипения, сначала отгоняется азеотропная смесь, а потом компонент, имевшийся в избытке. Известно более 3000 двойных азеотропных смесей с минимумом температуры кипения и только около 250 с максимумом (как правило, это гомогенные смеси сильно полярного характера)¹.

Очень важное значение в практике имеет азеотропная сушка. Для этого к высушиваемому веществу добавляют соединение, образующее с водой азеотропную смесь и, желательно, не смешивающееся с водой на холоду (например, бензол). Затем смесь нагревают, отгон конденсируют в нисходящем холодильнике и собирают в градуированную емкость. Вода, образующая с бензолом азеотропную смесь (т. кип. смеси 69 °С, воды 100 °С, бензола 80 °С), разделяется в приемнике на два слоя. Таким способом можно не только высушить вещество, контролируя момент окончания выделения воды, но и наблюдать за течением реакций, при которых выделяется вода, а также отгонкой воды смещать равновесные реакции в желаемом направлении. Наиболее часто для отделения воды при азеотропной сушке используют бензол, ксилол, толуол, хлороформ и тетрахлорид углерода. При этом не надо забывать, что CHCl_3 и CCl_4 тяжелее воды.

10. Возгонка

Возгонкой (сублимацией) называют процесс, при котором кристаллическое вещество, нагретое до температуры ниже его температуры плавления, переходит в парообразное состояние, минуя жидкое, а затем оседает на холодной поверхности в виде кристаллов. Возгонка — превосходный способ очистки веществ в тех случаях, когда примеси обладают иной летучестью, чем само вещество, и заменяет длительную и трудоемкую кристаллизацию. Очищенное таким образом вещество свободно от примесей. Поэтому возгонку часто используют в качестве конечной операции при получении образцов для анализа. Этот метод особенно удобен для очистки веществ, образующих сольваты или гидраты.

Причина того, что твердое тело непосредственно возгоняется, не подвергаясь предварительно плавлению, становится понятной при рассмотрении рис. 62. Кривая возгонки MO отражает зависимость давления

¹ Известные азеотропные смеси приведены в кн.: Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.

насыщенного пара над кристаллами. Все три кривые — испарения (OK), плавления (OL) и возгонки (OM) — сходятся в тройной точке, единственной (согласно правилу фаз), в которой могут существовать три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Соответствующее этой точке давление самое низкое, при котором только может еще существовать жидкая фаза данного вещества. Если давление пара данного вещества (общее или парциальное) при данной температуре окажется ниже давления, соответствующего тройной точке, то пар не будет конденсироваться, а прямо превратится в кристаллы: кристаллы, в свою очередь, в этих условиях тоже непосредственно превратятся в пар. Для получения вещества в кристаллическом состоянии нужно охладить его пар ниже температуры тройной точки, а чтобы при этом не образовалась жидкость, процесс следует проводить под давлением меньшим, чем то, которое соответствует тройной точке. Этого можно достичь, уменьшив общее давление или разбавив пар данного вещества инертным газом (уменьшив тем самым парциальное давление пара).

Простейшее устройство для возгонки при атмосферном давлении — низкий стакан без носика (рис. 63) с тонким слоем предназначенного для сублимации вещества на дне. Стакан закрывают круглодонной колбой, через которую протекает вода. При высоких температурах возгонки вода в колбе может быть и не проточной. В процессе возгонки нагревать вещество нужно очень медленно, обычно для этой цели применяют бани различного типа.

Уже небольшое перегревание может способствовать быстрому термическому разложению сублимирующего вещества. Этой опасности можно избежать, проводя возгонку в вакууме.

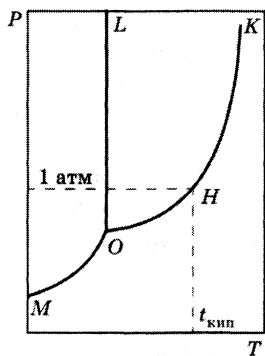


Рис. 62. Диаграмма зависимости давления насыщенного пара чистого вещества от температуры

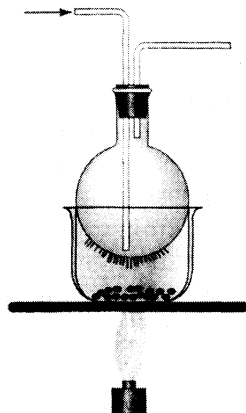


Рис. 63. Прибор для возгонки при атмосферном давлении

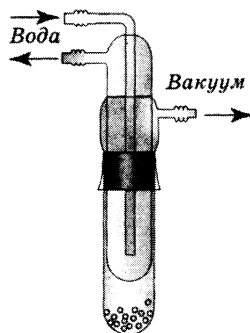


Рис. 64. Прибор для вакуумной возгонки

К возгонке в вакууме прибегают также и в тех случаях, когда возгоняемые вещества мало летучи. Для создания вакуума используют водоструйные, масляные, а в специальных случаях и диффузионные насосы. Прибор для возгонки в вакууме изображен на рис. 64. При открывании прибора необходимо избегать встряхивания ► прогреть шлиф! ◀, чтобы не вызвать опадения сублимата с охлаждающей поверхности. Охлаждающая поверхность должна быть по возможности незначительно (5—10 мм) удалена от нагреваемого пространства, где происходит возгонка. Возгонка происходит только с поверхности вещества, поэтому препарат нужно очень тонко измельчить.

11. Методы работы с полумикроколичествами

В препаративной химии к макрометоду относятся методы работы с количествами более 1 г, к полумикрометоду — методы работы с сотнями миллиграммов, 10—100 мг — это навески микрометода.

Микрометоды имеют ряд преимуществ перед макрометодами. Во-первых, существенно экономятся исходные вещества, уменьшаются затраты на аппаратуру и потребность в рабочей площади. Сокращается время работы. Важное значение имеют микрометоды в исследовании природных соединений, когда работу приходится вести с малыми количествами веществ.

Многие приборы, рекомендуемые для работы с микроколичествами, представляют собой лишь миниатюрные приборы классического типа. Однако такой подход не всегда возможен. Так, приборы для перегонки не могут быть использованы в том же виде, поскольку капиллярные силы или другие физические явления препятствуют нормальному течению процесса. Поэтому при работе с микроколичествами часто приходится принципиально изменять аппаратуру.

Работая с малыми количествами, необходимо проявлять особую осторожность, тщательность и, главное, соблюдать чистоту. Вся посуда моют хромовой смесью, затем водой. Высушенные стеклянные предметы хранят в чашках Петри или под стеклянным колоколом. Используют по возможности чистые реактивы. Потери, которые при обычных масштабах лабораторных работ не имеют существенного значения, при малых масштабах уже существенны.

Для переноса малых количеств веществ используются некорродирующие шпатели (например, из нержавеющей стали, никеля). Жидкости переносят с помощью обычных мерных

пипеток на 1—10 мл, микропипеток или медицинских шприцев. Для многих целей оказались удобными капиллярные трубки, в средней части которых выдут шарик. Твердые вещества взвешивают на сложенной пергаментной бумаге. Жидкость взвешивают либо в тарированных ампулах, либо берут навеску и определяют ее массу по разности масс ампулы до и после взятия навески.

Кристаллизация. Основным методом кристаллизации микроколичеств признан метод кристаллизации из ампул. Ампулу можно приготовить из пробирки (рис. 65). В качестве фильтрующего материала применяют ватный тампон, который помещают в кончик капилляра. В случае агрессивных растворов можно использовать волокнистый асбест.

Готовя ампулу к фильтрованию, в нее засасывают каплю растворителя и его парами при нагревании вытесняют воздух. Таким способом перед кристаллизацией можно фильтровать насыщенные растворы в горячем состоянии. Оттянутый конец ампулы, погружаемый в теплый раствор, должен быть достаточно коротким, чтобы предотвратить кристаллизацию вещества во время фильтрования. Колбу с фильтруемым раствором непрерывно подогревают до кипения на бане или на плитке с закрытой спиралью. Преимущество метода заключается в том, что кристаллизацию проводят сразу же после фильтрования и промывки фильтра каплей растворителя, повернув ампулу оттянутым концом вверх и поместив ее в баню для охлаждения. Фильтр служит пробкой от пыли. После кристаллизации ампулу вскрывают и отделяют выпавшие кристаллы от маточного раствора фильтрованием.

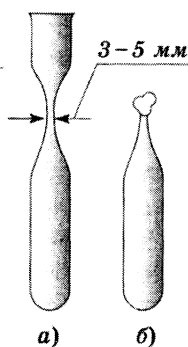


Рис. 65. Способ кристаллизации из ампул:
а — изготовление ампулы; б — ее приготовление к фильтрованию; в — вскрытие ампулы

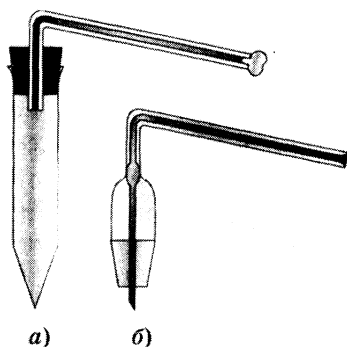


Рис. 66. Капилляр для фильтрования (а) и его вариант со шлифом (б)

Такая методика позволяет работать в инертной атмосфере: достаточно пропускать над фильтруемым раствором ток инертного газа. Неудобство состоит в том, что для каждой кристаллизации нужна новая ампула. Кроме того, возможно попадание осколков стекла в вещество при фильтровании. Эти недостатки устраняются, если применять изогнутый под прямым углом капилляр (рис. 66). Его соединяют через пробку или шлиф с кристаллизационной пробиркой. Для предотвращения кристаллизации в капилляре он должен быть из толстого стекла.

Перегонка. Для перегонки в полумикромасштабе применяют вороничковые колбы (рис. 67). Преимущество их в том, что перегоняемые пары преодолевают очень короткое расстояние. Это позволяет перегонять высококипящие вещества; перегоняемая жидкость не размазывается по стенкам, что предотвращает потери. В приборах, изображенных на рис. 67, можно перегонять от 50 мг до 2—3 г. Если объем перегоняемой жидкости слишком мал, то перегонку осуществляют из неподвижного слоя, т. е. испаряют молекулы жидкости с поверхности слоя при температуре, близкой к температуре кипения. При больших количествах смеси для предотвращения выброса в колбу помещают тонкую стеклянную вату. Чтобы вата не попала в вороничок, применяют вспомогательную стеклянную трубку, в которую предварительно вставляют кусок стеклянной ваты. Лишние волокна оплавливают. Трубку вносят в колбу, а волокна выталкивают стеклянной палочкой.

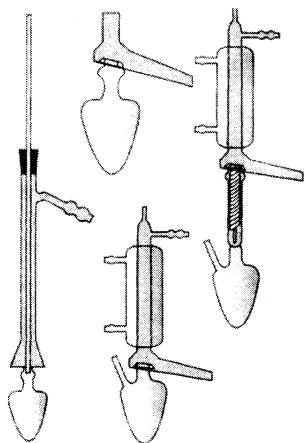


Рис. 67. Различные типы колб с вороничком

При перегонке колбу помещают в парафиновую или силиконовую баню, снабженную дополнительным термометром. Температура бани должна быть на 20—30° выше температуры кипения перегоняемой жидкости. Растворитель лучше отогнать без вакуума, а затем постепенно увеличивать вакуум, одновременно понижая температуру бани, так как при резком повышении вакуума может перебросить перегонную жидкость в вороничок. Если все же жидкость перебросится вместе с растворителем, ее собирают из вороничка баллончиком и опять переносят в колбу. По мере отгонки растворителя необходимо еще несколько раз отобрать его баллончиком из

воротничка, перенести в колбу и только после трех- или четырехкратной промывки воротничка перегонку можно возобновить.

Когда наступает спокойное равномерное кипение, температуру бани по возможности поддерживают постоянной, чтобы не отгонялись компоненты, кипящие при более высокой температуре. Для определения температуры кипения применяют термометр с возможно меньшим шариком. Если масса образца меньше 100 мг, перегоняют без термометра. В этих случаях указывают интервал перегонки с пометкой «температура бани».

Работая с высококипящими жидкостями, как правило, достаточно использовать воздушный холодильник. Его эффективность можно повысить, обложив влажной фильтровальной бумагой. Для веществ с температурой кипения ниже 80—100 °C (при 10—15 мм рт. ст.) используют колбы с водяным холодильником. Для лучшего фракционирования между колбой и воротничком следует иметь небольшой дефлегматор. Если перегоняют 1—2 г жидкости, пользуются колбой несколько видоизмененной формы со стоком жидкости.

Фильтрование. Небольшой объем жидкости или раствора можно фильтровать с помощью баллончика, объем которого несколько больше объема фильтруемой жидкости. Фильтром служит кусок ваты, который вводят в длинный конец баллончика. Для фильтрования веществ, разрушающих целлюлозу, берут волокнистый асбест. Первоначально и фильтр, и баллончик смачивают каплей растворителя, затем парами растворителя вытесняют воздух, и фильтруемая жидкость засасывается внутрь. Если раствор мутный, то в него вносят какой-нибудь адсорбент (уголь). Тогда процесс фильтрования сильно замедляется, но вещество очищается очень хорошо.

Фильтруют, пользуясь фильтровальными капиллярами (рис. 68). Пробирки подбирают в зависимости от формы и диаметра нижней части капилляра. Конец капилляра соединяют с вакуумной линией. По мере отсасывания жидкости капилляр опускают, налет кристаллов на стенках смывают небольшим количеством растворителя, промывку проводят несколько раз. Затем микрошпатель кристаллы осторожно счищают.

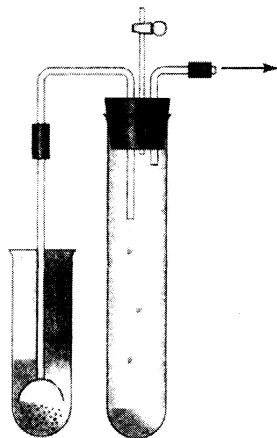


Рис. 68. Фильтрование с помощью фильтровального капилляра

Для отсасывания малых количеств кристаллов удобна воронка, изображенная на рис. 69. Воронку вставляют в колбу с нормальным шлифом и присоединяют к вакууму. Такая воронка позволяет концентрировать маточный раствор без переливания. Для смывания остатков вещества с фильтра боковой отвод закрывают пробкой и раствор нагревают до кипения. Пары растворителя обмывают фильтр.

Можно применять воронку со стеклянным гвоздиком, тогда в случае мелких кристаллов применяют бумажный фильтр, более крупные кристаллы фильтруют даже без фильтра (рис. 70).

Сушка. Вещество сушат на воздухе в том случае, если его больше нескольких миллиграммов и оно не изменяется на воздухе. При сушке на воздухе лучше поместить кристаллы на бумажный кружок; при медленном высушивании их прикрывают часовым стеклом. Для ускорения высушивания бумажку с веществом помещают на стекло и нагревают на пламени микророгорелки, все время перемешивая. Температура нагрева должна быть ниже температуры плавления кристаллов. Вещество считается сухим, если кристаллы не пристаю́т к шпателью. Для удаления растворителя или адсорбированной влаги пользуются микроэксикатором (рис. 71) или прибором для сушки в вакууме (рис. 72). Иногда вещества можно высушивать просто в сушильном или в вакуум-сушильном шкафу (при определенной температуре).

Экстракция. При экстракции количеств веществ порядка сотен миллиграммов наиболее удобны маленькие цилиндрические воронки со стеклянной пришлифованной пробкой. Однако такие воронки дают относительно большие потери и непри-

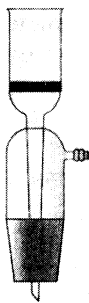


Рис. 69. Воронка для фильтрования со стеклянным фильтром

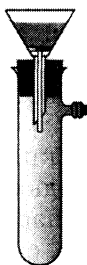


Рис. 70. Воронка со стеклянным гвоздиком



Рис. 71. Стеклянный микроэксикатор

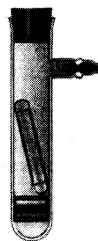


Рис. 72. Простой тип вакуумного микроэксикатора

годны при объеме жидкости меньше 5 мл. Если объем равен 1—2 мл, то при экстрагировании тяжелой фазы легкой жидкостью после встряхивания в закрытой пробирке верхний слой отбирают баллончиком.

Микроэкстракцию можно проводить вручную в приборе для непрерывной экстракции и при помощи прерывной противоточной экстракции. Для микроэкстракции 1 мл жидкости используют микроэкстрактор, изображенный на рис. 73. Вещество и растворитель помещают в левую часть прибора и при помощи вакуума переводят в центральную часть для экстракции.

Смесь перемешивают, просасывая воздух через центральный канал с помощью вакуума, дают ей отстояться и переливают с помощью резиновой груши в левую часть до тех пор, пока граница раздела фаз не окажется у нижнего края центральной пипетки. Затем левый кран перекрывают и верхний слой засасывают с помощью той же резиновой груши в центральную пипетку.

Для работы с микроколичествами пользуются также хроматографическими методами, основанными на различной скорости движения растворенных веществ в многофазных системах. Это хроматография колоночная (распределительная), бумажная, ионообменная. Эти методы удобны для разделения смесей органических соединений в количествах, измеряемых миллиграммами. Каждый из них прост и позволяет выделить ничтожно малые количества веществ. Широкое применение они нашли для разделения природных органических соединений, а также для микроаналитической работы (см. часть 1, раздел 12).

Возгонка. При возгонке органических веществ обычно бывает необходим вакуум, нередко порядка 0,001 мм рт. ст. (вакуум, создаваемый диффузионным насосом). Для возгонки образцов меньше 0,5 г служит прибор, снабженный холодильником типа «охлаждающий палец» (см. рис. 64). После окончания возгонки сублимат снимают шпателем или растворяют парами растворителя, кипящего в кристаллизационной пробирке. Второй способ используют в том случае, когда сочетают возгонку и перекристаллизацию.

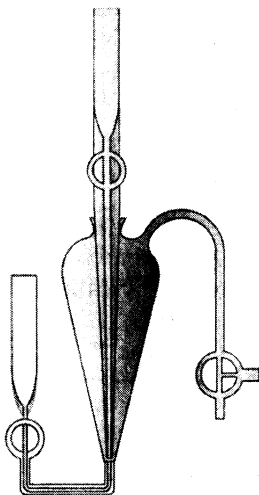


Рис. 73. Микроэкстрактор

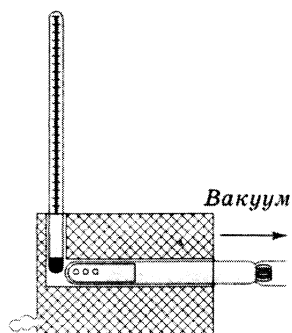


Рис. 74. Микровозгонка в трубке, помещенной в электрообогреваемый блок

Вакуумную возгонку 10—100 мг вещества удобно осуществлять в трубке, помещенной в блок с электрообогревом (рис. 74). Температуру блока регулируют в интервале до 250 °С. Образец для возгонки помещают в трубку в маленькой пробирке длиной 3 см. Наружную трубку на расстоянии 5 см до конца оттягивают так, чтобы можно было плотно вставить тампон из стеклянной ваты, препятствующий попаданию грязи. Трубку для возгонки вставляют в отверстие, проходящее почти через всю продольную ось блока.

Присоединив трубку к вакууму, начинают медленно нагревать ее. После появления первых кристаллов сублимата поддерживают постоянную температуру. Для извлечения вещества после возгонки отрезают дно трубки на 2—3 см ниже сублимата.

Применение специальных способов при очистке микровозгонкой определяется большей или меньшей летучестью примесей по сравнению с летучестью возгоняемого вещества. Если эти величины неизвестны, то около 10 мг тщательно измельченного образца помещают тонким слоем на дно прибора для вакуумной возгонки (см. рис. 64). Шлиф холодильника должен быть слегка смазан. Через рубашку холодильника пропускают слабый ток воды. Прибор нагревают в бане, погружая в нее на 5—6 мм. Как правило, достаточно вакуума 5—20 мм рт. ст. Температуру постепенно повышают до 45—50 °С и держат на этом уровне около 30 мин. Если на нижней части холодильника не образуется легкой пленки сублимата, то температуру повышают на 10—15° и опять выдерживают 30—60 мин. Эту операцию повторяют до начала сублимации.

После образования 1 мг сублимата вакуум отключают, часть кристаллов счищают острым шпателем на стеклянную пластинку для определения температуры плавления.

Если состав возгоняемой смеси известен, а температура плавления выделяемого вещества ниже 200 °С, то температуру поддерживают на 10—15° ниже температуры плавления и возгонку продолжают до тех пор, пока не будет получен сублимат с определенной температурой плавления. Для этого, получив 1—2 мг сублимата, определяют его температуру плавления. Если выделяемое вещество плавится при температуре выше 200 °С и данные о температуре и давлении, наиболее благоприят-

ятные для возгонки, отсутствуют, то лучше всего начинать возгонку при 10—15 мм рт. ст. и 100—150 °С. Если не удастся получить разрежение ниже 1—10 мм рт. ст., то температуру повышают до 150—180 °С и возгонку ведут 6—12 ч.

12. Хроматография

Хроматографический метод разделения и анализа сложных смесей был разработан в 1903—1906 гг. русским ботаником М. С. Цветом, впервые использовавшим его для разделения растительных пигментов. Характеризуя принцип своего метода, Цвет писал: «При фильтрации смешанного раствора через столб адсорбента пигменты... располагаются в виде отдельных, различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественному определению. Такой расцветенный препарат я назвал хроматограммой, а соответствующий метод анализа — хроматографическим методом».

Уже сам М. С. Цвет понимал, что метод хроматографии в принципе применим не только для разделения окрашенных веществ, но и для выделения и очистки всевозможных неокрашенных органических соединений. Однако широкое применение хроматографический метод разделения веществ получил лишь в 30-е годы XX столетия, после того как Кун и его сотрудники таким путем разделили α - и β -каротины, а также лутеин и зеаксантин яичного желтка.

В первоначальном варианте хроматографическое разделение было основано на различной степени адсорбции компонентов смеси и сводилось к многократному установлению равновесия между твердым неподвижным адсорбентом и перемещающимся по колонке раствором разделяемой смеси веществ. В настоящее время в хроматографии помимо адсорбции используют и другие явления.

Все виды хроматографического разделения основываются на различной подвижности растворенных веществ при прохождении их через многофазную, чаще через двухфазную систему. Для каждого вещества устанавливается характерное равновесие концентраций между фазами (в растворе и в сорбирующем материале). При протекании раствора через каждый тончайший слой колонки этот процесс многократно повторяется, так что даже при самой незначительной разнице в положениях равновесия отдельных компонентов он приводит к заметному их разделению.

Если смесь веществ вносят в верхний конец колонки и промывают ее растворителем, то все вещества перемещаются вниз, но с разной скоростью: те, которые имеют большее сродство к растворителю, перемещаются с большей скоростью, чем те, которые обладают большим сродством к неподвижной фазе. В результате каждый компонент займет в колонке определенные зоны.

В зависимости от типа физико-химического взаимодействия между активным адсорбентом и находящимся в растворе веществом различают следующие виды хроматографии: адсорбционную, распределительную, ионообменную, а также аффинную и гель-хроматографию. Адсорбционная хроматография основана на сорбции растворенного вещества поверхностью твердой фазы. В распределительной хроматографии вещество распределяется между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна. Ионообменная хроматография основана на образовании ионных соединений между растворенными веществами и заряженными группами сорбента. На практике эти процессы чаще всего протекают совместно. Например: адсорбционная хроматография сопровождается распределительной, если разделяют вещества на слабоактивных сорбентах в системах, содержащих воду; распределительная хроматография сопровождается адсорбционной, если разделяемые вещества имеют сродство к сорбенту-носителю; ионообменная хроматография почти всегда сопровождается адсорбцией.

По технике выполнения и типу аппаратуры различают хроматографию тонкослойную, бумажную, колоночную.

Области применения хроматографии. Применение хроматографии привело к значительному прогрессу в органической химии, особенно в химии природных соединений, которые часто невозможно разделить старыми методами фракционной кристаллизации и перегонки.

Кроме главного своего применения — качественного и количественного анализа сложных смесей, — хроматографические методы позволяют решать другие не менее важные задачи, например:

- а) идентификация веществ и установление различий между ними;
- б) разделение сложной смеси на отдельные компоненты с препаративными целями;
- в) испытание вещества на однородность, на чистоту;
- г) очистка веществ от примесей;
- д) концентрирование вещества и его выделение из разбавленных растворов или смесей.

В последнее время хроматографический метод начали применять для определения ряда физических и физико-химических свойств индивидуальных веществ, например: относительной скорости движения хроматографических полос, положения вещества в сорбционном ряду, теплоты сорбции, изотермы сорбции. Многие из этих свойств связаны с другими важными физическими характеристиками вещества и структурой молекул, поэтому могут быть использованы для определения этих характеристик.

Особо важное значение в последние годы получили газовая хроматография, жидкостная хроматография высокого давления и аффинная хроматография¹.

Краткие теоретические основы хроматографического разделения смеси веществ

Адсорбционная хроматография. Адсорбционная хроматография основана на различии в адсорбционных свойствах компонентов разделяемой смеси.

На поверхности твердого адсорбента имеются активные участки, свободное силовое поле которых способно фиксировать молекулы посторонних веществ. Во время хроматографирования происходит непрерывный процесс сорбции и десорбции растворенного вещества на поверхности сорбента. Когда число частиц, адсорбирующихся на поверхности в единицу времени, становится равным числу частиц, покидающих поверхность (скорость сорбции равна скорости десорбции), наступает состояние адсорбционного равновесия. В состоянии равновесия каждой концентрации адсорбируемого вещества в подвижной фазе отвечает определенное количество его на адсорбенте. Зависимость количества адсорбированного вещества от его концентрации в момент равновесия при постоянной температуре выражается изотермой адсорбции Фрейндлиха и Лангмюра (рис. 75), которая описывается уравнением $n = ac^b$, где n — количество вещества, адсорбированное единицей поверхности, a и b — величины, постоянные для данной системы (адсорбируемое вещество — адсорбент). Из формы кривой изотермы адсорбции следует, что увеличение концентрации раствора выше определенного значения не вызывает увеличения количества адсорбированного вещества. Поэтому наибольшая эффективность метода достигается при пропускании через сорбент разбавленных растворов.

Чем лучше адсорбируется вещество, тем круче адсорбционная кривая, тем меньше скорость продвижения вещества по колонке или слою

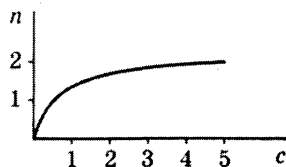


Рис. 75. Изотерма адсорбции

¹ Детально с этими и другими методами хроматографии можно познакомиться в кн.: *Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам* / Под ред. О. М и к е ш а. М.: Мир, 1982.

адсорбента. Поэтому отдельные компоненты смеси движутся через адсорбент с различной скоростью. Чем хуже адсорбируется вещество, тем быстрее оно продвигается по колонке в процессе хроматографирования.

Выбор адсорбента и растворителя. Главное требование, предъявляемое к адсорбенту для хроматографии, — отсутствие химического взаимодействия между адсорбентом и анализируемыми веществами. Адсорбент не должен также оказывать каталитического действия как на растворитель, так и на вещества разделяемой смеси. Одно из средств уменьшения каталитического действия адсорбентов — тщательная очистка адсорбента от примесей, нейтрализация кислотных или основных его свойств. Каталитическое окисление можно устранить, проводя процесс в атмосфере инертного газа. Второе важнейшее требование к адсорбенту — его избирательность, т. е. возможно большее различие в адсорбируемости веществ разделяемой смеси. Адсорбенты разделяют на полярные и неполярные. Адсорбционное сродство полярных веществ к полярным адсорбентам значительно выше, чем неполярных к полярным. Немалое значение имеет степень дисперсности адсорбента. Наконец, чрезвычайно важна стандартность свойств адсорбента, что обуславливает воспроизводимость и возможность сопоставления результатов эксперимента.

В настоящее время в хроматографических работах применяются почти исключительно адсорбенты заводского производства.

Один из наиболее часто применяемых адсорбентов — оксид алюминия, на котором удастся хроматографировать весьма широкий круг смесей веществ как в полярных, так и в неполярных растворителях благодаря ее амфотерному характеру. Технический оксид алюминия имеет слабощелочную реакцию (рН9—10). Нейтральный оксид алюминия можно приготовить, промывая технический продукт разбавленной азотной или соляной кислотой. Активность оксида алюминия зависит от ее влагосодержания. Увлажняя наиболее активную форму оксида алюминия (1-я степень активности) различным объемом воды, можно получить набор адсорбентов с различной активностью¹. Широко применяются в хроматографии силикагели различных марок для хроматографического разделения смесей нефтепродуктов, высших жирных кислот и их сложных эфиров, нитро- и нитрозопроизводных, ароматических аминов и других органических соединений. Нейтральный си-

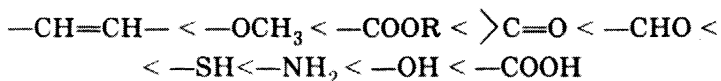
¹ Стандартизацию активного оксида алюминия по Брокману см.: часть 2, работа 4.

ликагель, который получают промыванием дистиллированной водой промышленного силикагеля, используют при хроматографировании нестабильных веществ. Несколько меньшее применение находят активированные угли, гидроксид кальция, силикаты кальция и магния, оксид магния, гипс, сульфат магния, кизельгур, целлюлоза и др.

К числу особенно интересных сорбентов относятся природные и синтетические вещества, получившие название *молекулярных сит*. Это мелкие пористые кристаллы природных и синтетических минералов — *цеолитов*. Поры таких кристаллов имеют размеры, близкие к размерам молекул жидких или газообразных веществ (0,8—0,2 нм). Те вещества, молекулы которых по своим размерам могут проникнуть в эти поры, сорбируются в кристаллах цеолитов, а более крупные молекулы остаются несорбированными. Использование цеолитов с различными размерами пор дает возможность очень четко разделить на цеолитах смеси различных веществ. Природные цеолиты — довольно большая группа минералов, являющихся водными алюмосиликатами кальция, натрия и некоторых других металлов (см. с. 34).

Цеолиты значительно превосходят по величине внутренней удельной поверхности некоторые широко применяемые адсорбенты, например оксид алюминия.

В какой-то мере выбор сорбента может быть предсказан заранее. На практике в первую очередь нужно исходить из свойств разделяемых соединений: их растворимости (гидрофильность, гидрофобность), содержания и характера функциональных групп. Насыщенные углеводороды адсорбируются слабо или совсем не адсорбируются. Введение двойных связей, особенно сопряженных, увеличивает адсорбционную способность соединений. Функциональные группы еще в большей степени усиливают способность вещества к адсорбции. Адсорбционная способность функциональных групп увеличивается в следующем порядке:



Если присутствует несколько заместителей, то эта закономерность может изменяться.

Правильный выбор растворителя в адсорбционной хроматографии имеет существенное значение и тесно связан как с природой выбранного адсорбента, так и со свойствами компонентов анализируемой смеси. В связи с этим представляет

Т а б л и ц а 5. Элюотропный ряд растворителей

Растворитель	Диэлектри- ческая про- ницаемость	Растворитель	Диэлектри- ческая про- ницаемость
Вода	80,0	Диоксан	8,9
Метиловый спирт	31,2	Хлороформ	5,2
Этиловый спирт	25,8	Метиленхлорид	2,2
n-Пропиловый спирт	22,8	Бензол	2,3
Ацетон	21,5	Толуол	2,3
Дихлорэтан	10,4	Трихлорэтилен	3,4
Этилацетат	6,1	Тетрахлорид углерода	2,2
Амилацетат	5,1	Циклогексан	2,0
Этиловый эфир	4,4	Петролейный эфир (фракция 35—50 °С)	1,9

интерес элюотропный ряд Траппе (табл. 5), в котором наиболее часто применяемые в хроматографии растворители расположены в порядке убывания десорбирующей способности с полярных адсорбентов. Десорбирующая способность растворителей хотя и не строго, но зависит от их диэлектрической проницаемости (диэлектрическая постоянная). Для неполярных адсорбентов десорбирующая способность приведенных в таблице растворителей изменяется в обратном порядке.

В табл. 6 приведен список растворителей и адсорбентов, наиболее часто применяемых для разделения растворов смесей веществ методом адсорбционной хроматографии.

Распределительная хроматография. Распределительная хроматография основана на различии в коэффициентах распределения компонентов разделяемой смеси между двумя несмешивающимися жидкостями, в которых компоненты растворяются, причем одна из жидкостей (неподвижная фаза) удерживается твердым носителем (по возможности инертным).

Растворители должны прежде всего хорошо растворять все компоненты анализируемой смеси, минимально адсорбироваться на выбранном адсорбенте, не взаимодействовать химически ни с анализируемым веществом, ни с адсорбентом. Выбор растворителей определяется тем, что они в значительной степени влияют на прочность адсорбции. Чем больше полярность адсорбируемого вещества по сравнению с растворителем, тем прочнее оно связывается с адсорбентом. Наоборот, если степени адсорбции вещества и растворителя близки, то адсор-

Т а б л и ц а 6. Растворители и адсорбенты, наиболее часто применяемые в жидкостной адсорбционной хроматографии

Разделяемые смеси	Растворители	Адсорбенты
Угле- водороды	Пентан, петролейный эфир, бензин, изооктан, хлороформ, тетрахлорид углерода, хлорбензол, этиловый спирт, ацетон	Активированный оксид алюминия, силикагели различных марок, алюмосиликатный катализатор
Галогенопро- изводные угле- водородов	Пентан, изооктан, петролейный эфир, тетрахлорид углерода	Силикагели различных марок, активированный оксид алюминия
Спирты	Изопропиловый спирт, <i>n</i> -бутиловый спирт, диэтиловый эфир, хлороформ, диоксан, бензол, петролейный эфир	Активированный уголь, оксид алюминия, силикагели
Фенолы	Петролейный эфир, бензол, диэтиловый эфир, этиловый спирт	Оксид алюминия, оксид кальция
Альдегиды и кетоны	Петролейный эфир, бензол, диэтиловый эфир, тетрахлорид углерода, сероуглерод	Оксид алюминия, оксид магния, тальк, силикагели
Карбоновые кислоты	Бензол, петролейный эфир, этиловый спирт, <i>n</i> -гептан, нитропропан, вода (для низших кислот)	Тальк, активированный уголь, оксид алюминия, силикагели
Сложные эфиры	Петролейный эфир, бензол, диэтиловый эфир, тетрахлорид углерода, хлороформ, <i>n</i> -гексан	Оксид алюминия, силикагели, активированный уголь
Хиноны	Бензол, <i>n</i> -гексан, этиловый спирт, ацетон, метиловый спирт	Оксид алюминия, кизельгур
Амины, амиды	Петролейный эфир, бензол, тетрахлорид углерода, диэтиловый эфир	Силикагели, оксид алюминия

Продолжение

Разделяемые смеси	Растворители	Адсорбенты
Нитро- и нитрозосоединения	Бензол, петролейный эфир, хлористый метилен	Тальк, гидроксид кальция, карбонат кальция, силикагели, оксид алюминия
Сульфокислоты	Вода	Оксид алюминия
Сахара	Вода, изопропиловый спирт, этиловый спирт, <i>n</i> -бутиловый спирт, диоксан, петролейный эфир, бензол, хлороформ	Боксит, активированный уголь, силикагели, оксид алюминия
Аминокислоты	Вода, метиловый спирт, водный раствор формальдегида, диэтиловый эфир, раствор фенола, <i>m</i> -крезол, хлороформ	Активированный уголь, силикагели, оксид алюминия, диоксид титана, крахмал
Гетероциклические соединения	Бутиловый спирт, диэтиловый эфир, хлороформ, петролейный эфир, бензол, этиловый спирт, ацетон, 0,004 М раствор соляной кислоты, вода, уксусная кислота	Оксид алюминия, гидроксид кальция, крахмал, силикагели, кизельгур, карбонат кальция, сахар, тальк
Алкалоиды	Вода, бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, этиловый спирт, ацетон, раствор фенола	Оксид алюминия, силикагели, фуллерова земля
Витамины	Петролейный эфир, бензол, вода, этилацетат, этиловый спирт	Оксид алюминия, гидроксид кальция, оксид магния
Терпены	Тетрахлорид углерода, петролейный эфир, гексан, бензол, этиловый спирт, ацетон, метиловый спирт, этилацетат, хлороформ	Оксид алюминия
Сероорганические соединения	Петролейный эфир, изоктан, спиртобензольная смесь, этиловый спирт, ацетон	Силикагели, оксид алюминия

бированное вещество вытесняется молекулами растворителя, и степень адсорбции вещества понижается.

Часто практикуется последовательное вымывание веществ рядом растворителей с постепенно увеличивающейся десорбционной способностью. В результате отдельные компоненты смеси десорбируются и вымываются из колонки последовательно.

Растворитель (так называемая подвижная фаза) продвигается через неподвижную фазу и увлекает разделяемые вещества, находящиеся на носителе. В процессе хроматографирования происходит распределение каждого вещества между подвижной и неподвижной фазами до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия. Константа равновесия зависит от выбранных растворителей и от природы хроматографируемого вещества. Эту величину K называют *коэффициентом распределения Нернста*:

$$K = \frac{c_1}{c_2},$$

где c_1 и c_2 — молярные концентрации вещества в обеих фазах.

Согласно закону Нернста для определенного вещества и определенной системы фаз коэффициент распределения есть величина постоянная, не зависящая от концентрации вещества. Изотерма, отвечающая закону Нернста, представляет собой прямую линию, поэтому полоса вещества на распределительной хроматограмме имеет симметричную форму.

Из-за различия в значении K индивидуальные вещества перемещаются по колонке с разной скоростью, и благодаря этому достигается их разделение. В зависимости от природы твердого носителя и свойств жидкой неподвижной фазы, а также способа проведения эксперимента распределительная хроматография делится на колоночную, бумажную и тонкослойную. В колоночной и тонкослойной распределительной хроматографии может быть применен любой твердый носитель, который прочно удерживает неподвижную фазу, легко пропуская подвижную жидкую фазу, и не вызывает побочных явлений (каталитического воздействия на компоненты смеси и т. п.). В качестве таких носителей чаще всего применяют силикагель, кизельгур, гипс, цеолиты, крахмал, целлюлозу, диатомит.

В распределительной хроматографии полярных соединений неподвижной фазой обычно служит вода, а подвижной фазой — не смешивающийся с ней менее полярный органический растворитель, к которому добавляют воду или насыщают его водой. Для разделения неполярных (гидрофобных) веществ применя-

ют обращенную распределительную хроматографию. В этом случае носитель пропитывают неполярными органическими веществами (парафиновое масло, силиконовые масла различной вязкости, тетрадекан и т. п.). Полярной фазой служат полярные органические растворители, которые обычно насыщают неподвижной фазой. Для разделения веществ со средней полярностью в качестве неподвижной фазы применяют некоторые нелетучие полярные жидкости, такие, как формамид, полиэтиленгликоль. Подвижной фазой служат малополярные и неполярные жидкости, в частности хлороформ и гептан, насыщенные неподвижной фазой. Объем растворителя (неподвижной фазы), необходимый для пропитки, должен быть точно определен экспериментально. В качестве носителя неподвижной жидкой фазы в бумажной хроматографии применяют специальную бумагу, способную удерживать в порах много жидкости, являющейся неподвижной фазой.

В распределительной колоночной хроматографии движение зон компонентов разделяемой смеси может быть количественно охарактеризовано величиной R_F , называемой *подвижностью*,

$$R_F = \frac{S}{S_n + K_p S_n},$$

где S — поперечное сечение колонки; S_n — поперечное сечение подвижной жидкой фазы; S_n — поперечное сечение неподвижной жидкой фазы; K_p — коэффициент распределения.

Так как в случае бумажной хроматографии или хроматографии в тонком слое величину R_F измерить невозможно, то для характеристики поведения зон в этих случаях вводят величину R_I :

$$\begin{aligned} R_I &= \frac{\text{скорость продвижения зоны одного компонента}}{\text{скорость движения фронта подвижной фазы}} = \\ &= \frac{R_F S_n}{S} = \frac{S_n}{S_n + K_p S_n}. \end{aligned}$$

Величину R_I можно выразить также через смещение зоны при промывании чистым растворителем. В самом деле, смещение зоны x при промывании колонки чистым растворителем, объем которого равен V , может быть определено из уравнения

$$x = \frac{V}{S_n + K_p S_n},$$

откуда

$$R_I = \frac{xS}{V} \text{ и } x = \frac{R_I V}{S}.$$

Если смещение фронта растворителя обозначить x_f , то x_f определится равенством

$$x_f = \frac{V}{S_n}.$$

Тогда $R_f = x/x_f$, т. е. R_f равно отношению смещения зоны к смещению фронта растворителя. На рис. 76 дано пояснение этого соотношения. Здесь x_1 и x_2 — пути, пройденные соответственно первым и вторым компонентами разделяемой смеси от начального положения; x_f — путь, пройденный фронтом растворителя. Если $x_1 \neq x_2$, то и $R'_f \neq R''_f$, следовательно, зоны

компонентов разделятся. Величина R_f в идеальном случае характеризует скорость продвижения зоны компонента по бумаге и зависит от природы выбранных жидких подвижных и неподвижных фаз. Следовательно, R_f определяется только коэффициентом распределения (который зависит от температуры) и свойствами бумаги или тонкого слоя носителя.

Однако вследствие взаимодействия веществ смеси с носителем, отклонения процесса от равновесия и по другим причинам R_f зависит от природы носителя, техники эксперимента и других факторов и поэтому не является строгой константой.

Коэффициент распределения рассчитывают из экспериментальных данных по уравнению

$$K_p = \frac{S_n}{S_n} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right),$$

где S_n/S_n равно отношению объемов жидких фаз.

Значения R_f для компонентов разделяемой смеси должны быть не очень большими, но и не слишком малыми. В первом случае смесь не разделится, а во втором разделение будет идти очень медленно.

Гель-хроматография. С 1960 г. начал развиваться новый метод хроматографии, получивший название *гель-хроматографии*.

Некоторые полимеры обладают способностью содержать значительное количество прочно связанного растворителя. Если это неполярный растворитель, то гель называется гидрофоб-

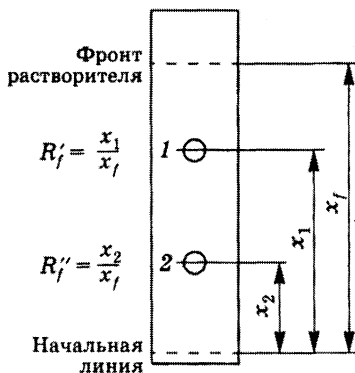


Рис. 76. Схема определения R_f компонентов смеси по результатам хроматографирования на бумаге

ным, а если вода — гидрофильным. Хотя при этом мелкие частицы геля и выглядят сухими, масса содержащегося в них растворителя часто во много раз превышает массу самого геля. Так, например, в сефадексе G-20 на 1 г сухого геля содержится 20 г связанной воды. В качестве гидрофильных гелей используют чаще всего гели из полиакриламида, агар-агара и декстрана, в качестве гидрофобных — гели, которые набухают в органических растворителях. Обычно это этерифицированные декстрановые гели.

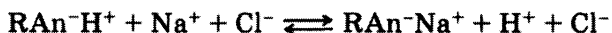
Разделение на гелях основано на том, что растворенные вещества распределяются в зависимости от размеров их молекул и размеров пор геля между растворителем, играющим роль подвижной фазы, и тем же самым растворителем, содержащимся в геле (стационарная фаза). Таким образом, разделение обусловлено способностью растворенных частиц проникать в поры геля, т. е. различной способностью их к диффузии. Разделяемые вещества должны иметь очень малое сродство к гелю, чтобы не накладывались адсорбционные взаимодействия.

Гели используются для отделения крупных органических молекул от мелких — *гель-фильтрация*; для разделения молекул с разной молекулярной массой (отличие должно быть не меньше чем несколько сот единиц атомной массы) — *гель-хроматография*; для определения молекулярной массы полимеров (обычно групповой анализ). Хроматография на гелях широко используется в биохимических исследованиях.

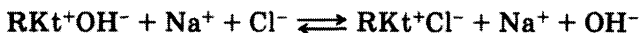
Ионообменная хроматография. В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый обмен ионов, содержащихся в растворе, на подвижные ионы веществ, называемых *ионитами* или *ионообменниками*. Разделение смеси содержащихся в растворе ионов основано на неодинаковой способности их к обмену с ионами ионита. Ионообменники — это нерастворимые высокомолекулярные соединения, содержащие способные к ионизации функциональные группы и дающие с ионами противоположного заряда нерастворимые соли. В зависимости от характера ионизирующих групп иониты подразделяют на катиониты и аниониты. Существуют также амфотерные иониты, способные осуществлять одновременный обмен катионов и анионов. Такие ионообменники носят название *амфолитов*.

Можно представить, что ионит состоит из каркаса, обладающего положительным или отрицательным зарядом, который компенсируется зарядами ионов противоположного знака (противоионов), так что в целом ионит нейтрален. Способность ионита к обмену обуславливается тем, что противоионы обладают определенной подвижностью в пределах каркаса. Если

ионит, содержащий противоионы А, поместить в раствор, в котором находятся ионы В того же заряда, то ионы А будут покидать ионит и переходить в раствор, а ионы В будут в строго эквивалентном количестве связываться с ионитом:

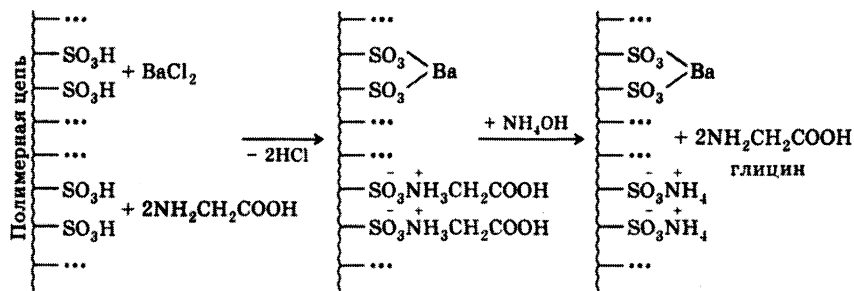


Анионный обмен:



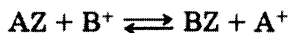
Здесь R — полимерный радикал, образующий вместе с ионогенной группой каркас ионита, а An^- и Kt^+ — ионогенные группы или фиксированные ионы, обуславливающие заряд каркаса.

Так, например, если через катионит пропускать глицин, загрязненный хлоридом бария, то катионы, вытесняя ионы H^+ , будут «садиться» на катионит. Если затем через колонку с этим катионитом пропускать водный раствор аммиака, то аммиак вытеснит глицин, а ионы Ba^{2+} останутся связанными с катионитом. В выходящем из колонки аммиачном растворе будет находиться очищенный от ионов Ba^{2+} глицин:



К числу важнейших свойств ионообменников относится их *объемная емкость* — величина постоянная, определяемая в первую очередь числом фиксированных ионов, т. е. ионов, определяющих заряд каркаса. Объемную емкость обычно выражают в моль-эквивалентах или в миллиграмм-эквивалентах сорбируемого иона на грамм отмытого от сорбированного вещества сухого ионита, находящегося в водородной (для катионита) и хлоридной (для анионита) форме.

Равновесие, устанавливающееся при ионообменных процессах, в первом приближении может быть выражено законом действующих масс. Из уравнения обмена двух одновалентных ионов А и В



Согласно закону действующих масс, следует

$$\frac{[BZ][A^+]}{[AZ][B^+]} = K_{A, B} \quad \text{или} \quad \frac{[BZ]}{[AZ]} = K_{A, B} \frac{[B^+]}{[A^+]}.$$

Это уравнение можно написать иначе:

$$\frac{[\bar{B}^+]}{[\bar{A}^+]} = K_{A, B} \frac{[B^+]}{[A^+]},$$

где $[\bar{A}^+]$ и $[\bar{B}^+]$ — концентрации ионов в твердой фазе, а $[A^+]$ и $[B^+]$ — в подвижной фазе; $K_{A, B}$ — коэффициент избирательности, или константа ионного обмена.

Аналогично для реакции обмена двухвалентного иона на одновалентный



применение закона действующих масс дает соотношение

$$\frac{[\bar{B}^{2+}]}{[\bar{A}^+]^2} = K_{A, B} \frac{[B^{2+}]}{[A^+]^2}.$$

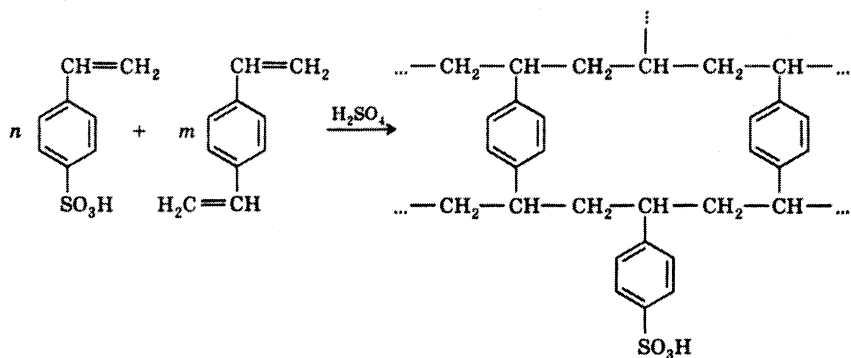
Из приведенных уравнений следует: равновесное отношение концентраций или активностей ионов в твердой фазе является линейной функцией соответствующего отношения в жидкой фазе, разумеется, с учетом заряда ионов.

Откладывая по оси ординат равновесные отношения в твердой фазе, а по оси абсцисс равновесные отношения в растворе, можно получить *изотермы ионного обмена*. Константа ионного обмена равна тангенсу угла наклона изотермы к оси абсцисс.

Физический смысл константы ионного обмена заключается в том, что она позволяет дать количественную характеристику способности ионита к обмену с различными ионами из раствора. Если $K_{A, B} > 1$, ион раствора имеет большее сродство к иониту, чем ион, первоначально соединенный с ионитом. Обмен из раствора будет протекать достаточно полно. Если $K_{A, B} < 1$, ион раствора имеет меньшее сродство, чем ион ионита. Обмен незначителен. Если $K_{A, B} = 1$, сродство обоих ионов одинаково.

Иониты. Свойствами ионитов обладают многие природные и синтетические вещества. Важнейшие из них — синтетические смолы, угли и некоторые минеральные иониты. Наибольшее практическое значение имеют синтетические органические иониты, получаемые на основе полимерных веществ — синтетических смол. Например, в случае катионита Дауэкс

структура полимерной молекулы образована цепями сульфированного полистирола, соединенными поперечными мостиками дивинилбензола:



В качестве ионизирующих групп (фиксированных ионов) в катионите присутствуют группы SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , AsO_3^{2-} ;

у анионитов — группы $\text{---}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$; $\text{>}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$; $\text{>}\overset{+}{\text{N}}\text{H}$; $\text{---}\overset{+}{\text{N}}\text{---}$; $\text{>}\overset{+}{\text{S}}$.

Синтетические ионообменные смолы являются гелями полиэлектролитов, способными к ограниченному набуханию.

Существует классификация ионитов по их отношению к водородным (для катионитов) и гидроксильным (для анионитов) ионам. Первый тип — иониты, проявляющие свойства сильных кислот или сильных оснований. Для катионитов этого типа (КУ-2, КУ-3, СДВ-2, СДВ-3, АР) характерна легкость вытеснения из них ионов водорода другими катионами раствора. Фиксированными ионами в катионитах этого типа чаще всего являются группы $\text{---SO}_3\text{H}$, которые легко диссоциируют на ион SO_3^- , остающийся в каркасе, и протон. Аниониты первого типа (АВ-16, АВ-17) легко обменивают ионы гидроксила на анионы из раствора. Такие аниониты содержат четвертичные аммониевые основания, легко диссоциирующие на ионы гидроксила и ионы $\text{---}\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$, входящие в каркас ионита.

Второй тип — иониты, проявляющие свойства слабых кислот или слабых оснований. Катиониты этого типа содержат группы, характерные для слабых кислот: ---COOH , $\text{---SiO}_3\text{H}$, фенольный гидроксил и др. Аниониты второго типа имеют в качестве фиксированных ионов группы $\text{---}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{>}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{>}\overset{+}{\text{N}}\text{H}$.

Третий тип — иониты смешанного типа, содержащие функции ионитов первого и второго типов.

Хроматографические методы

Тонкослойная хроматография (ТСХ). Тонкослойная хроматография — эффективный метод анализа сложных смесей веществ различных классов — углеводов, спиртов, кислот, белков, стероидов и т. д. Она заключается в следующем. На одну сторону небольшой стеклянной пластинки с помощью специального валика наносят тонкий слой сорбента. На стартовую линию слоя сорбента наносят пробы веществ и их смесей; край пластинки ниже стартовой линии погружают в систему растворителей, налитую в широкий сосуд с пришлифованной крышкой. За счет капиллярных сил растворитель продвигается по пластинке. По мере продвижения жидкости по пластинке смесь веществ разделяется. Границу подъема жидкости, или линию фронта, отмечают, пластинку сушат и проявляют. Отмечают, как указано на рис. 77, положение пятен, соответствующих исследуемым веществам и находящихся между линией старта и линией фронта жидкости. Для этого измеряют расстояние от центра пятна до стартовой линии (отрезок a). Далее определяют расстояние от линии фронта жидкости до стартовой точки (отрезок b). Отношение отрезка a к отрезку b обозначают через константу R_f , характеризующую положение веществ на хроматограмме.

Таким образом, величина $R_f = a : b$ характерна для данного соединения на данном сорбенте и в данной системе растворителей, но зависит от ряда условий: качества и активности сорбента, толщины слоя, качества растворителей, количества нанесенного вещества, длины пробега растворителей, положения стартовой линии и температуры. Для более надежной идентификации веществ, определяя R_f , часто применяют вещества-свидетели. На пластинке рядом с разделяемой смесью веществ хроматографируют известное вещество («свидетель») и сравнивают положение пятен на хроматограмме.

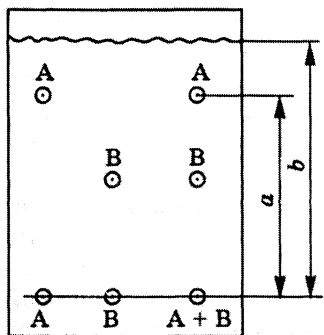


Рис. 77. Схема распределения смеси веществ на пластинке с тонким слоем сорбента (A, B — индивидуальные вещества, A + B — смесь веществ)

Для разделения смесей веществ в тонком слое применяют как адсорбционную, так и распределительную и ионообменную хроматографии.

Приготовление пластинок с тонким слоем сорбента. Готовят тонкий слой сорбента, для аналитических целей используют стеклянные плас-

тинки длиной 15—20 см и шириной 4—20 см. Для препаративного разделения смеси веществ берут стекла шириной 30—40 см и длиной 40—50 см.

При хроматографировании применяют закрепленный и незакрепленный слои сорбента. Для получения закрепленного слоя сорбент закрепляют на стекле одним из фиксаторов: гипсом, крахмалом. На поверхность пластинки наносят сорбционную массу в виде суспензии из сорбента, фиксатора и воды, выравнивают ее на поверхности пластинки. Затем сушат пластинки на воздухе при комнатной температуре 15—20 мин и активируют, нагревая в сушильном шкафу или выдерживая 24 ч на воздухе при 20 °С.

В настоящее время выпускают готовые хроматографические пластинки с закрепленным слоем, например «Силуфол» (Чехия), очень удобные в работе.

Метод получения незакрепленного слоя более прост. Сорбент нужной активности насыпают на стекло, лучше матовое, и разравнивают стальным валиком, на концах которого имеются утолщения 0,5—1 мм, или стеклянной трубкой, на концы которой надеты резиновые кольца (см. рис. 90, с. 115).

Нанесение проб испытуемых веществ на пластинку. Объем пробы играет существенную роль при разделении веществ с помощью хроматографии. Если нанести очень много вещества, то получатся чересчур большие и плохой формы пятна, которые сливаются с пятнами соединений, имеющих близкое значение R_f . Пробы испытуемых веществ (обычно от 0,1 до 50 мкг) наносят на пластинку в виде растворов в эфире, хлороформе или другом подходящем растворителе точечными каплями при помощи стеклянного капилляра или пипетки вместимостью 0,1 мл. Для препаративного разделения смесей веществ пробы наносят в виде сплошной линии. Расстояние между отдельными пробами при стандартной величине пластинки должно быть не менее 2 см.

Разделение веществ на пластинке. Хроматография называется восходящей, если растворитель поступает на пластинку снизу вверх под действием капиллярных сил. Для этого в стеклянный сосуд с плоским дном и пришлифованной крышкой (камера для хроматографирования) наливают растворитель в таком количестве, чтобы пластинка с нанесенным веществом погружалась в растворитель на 5 мм. Пластинки с закрепленным слоем сорбента устанавливают в камере вертикально, а с незакрепленным слоем — наклонно, под углом 15—20°.

Если растворитель поступает на пластинку сверху вниз, то хроматография называется нисходящей. Приборы для

такого вида хроматографии построены по типу приборов для бумажной нисходящей хроматографии, рассматриваемой ниже.

Обнаружение веществ на хроматограмме (проявление пятен). Многие вещества способны флуоресцировать в УФ-свете. Получаемые при УФ-облучении пятна имеют различный оттенок. Чтобы обнаружить вещества, поглощающие в УФ-области спектра, часто применяют слои сорбента с флуоресцирующим веществом или опрыскивают хроматограмму после разделения смеси раствором флуоресцирующего вещества. При УФ-облучении пластинки вещества, поглощающие в этой области спектра, обнаруживаются в виде темных пятен. Если хроматограмму невозможно проявить оптическими методами, применяют химические, чаще всего проявление парами иода. Высушенную пластинку помещают в эксикатор с кристаллами иода и несколькими миллилитрами воды. Через 10—15 мин пластинку вынимают и оставляют на воздухе до испарения избытка иода. На светлом фоне образуются окрашенные пятна веществ. Проявлять пятна можно, опрыскивая из пульверизатора реагентами, дающими цветные реакции с разделенными веществами. После опрыскивания иногда приходится нагревать пластинку до 80—100 °С и выше.

Препаративное разделение смеси веществ в тонком слое сорбента. На тонком слое оксида алюминия или силикагеля удобно проводить препаративное разделение смеси веществ от 0,1 до 0,5 г и даже более. При слое толщиной около 1,5 мм наносят на 1 см длины стартовой линии примерно 20—25 мг смеси веществ в виде сплошной линии; подвижной фазой служит подходящая система растворителей. Соединения, флуоресцирующие или поглощающие УФ-излучение, обнаруживают УФ-светом. Некоторые вещества обнаруживают парами иода. Для этой цели в нижнюю часть воронки с пористым фильтром помещают кристаллы иода. Осторожно продувая через воронку наружу воздух, проводят верхним концом воронки над слоем с двух сторон пластинки. Окрашенные участки отмечают с обеих сторон пластинки, а ограничивающие зоны соединяют друг с другом.

Сорбент с веществом снимают с пластинки, вещество вымывают из сорбента подходящим растворителем, после чего растворитель упаривают.

Колоночная хроматография. Наиболее распространенные типы колонок для хроматографического анализа представлены на рис. 78. Ими пользуются как для адсорбционной, так и для распределительной и ионообменной хроматографии.

Чаще всего применяют колонки диаметром 0,5—10 см и высотой 10—150 см.

Заполнение колонок адсорбентом или носителем и регулирование потока жидкости. Адсорбент помещают в колонку так, чтобы он образовал столбик равномерной плотности. Тяжелые сыпучие адсорбенты просто насыпают в колонку, уплотняя постукиванием по колонке стеклянной палочкой с резиновым наконечником.

Оксид алюминия рекомендуется загружать непосредственно в колонку, наполненную растворителем. Адсорбент можно загружать в колонку и в виде суспензии в растворителе. Столбик адсорбента удерживается в колонке с помощью тампона из стеклянной ваты или пористой пластинки, расположенных в нижней части колонки.

Для распределительной хроматографии твердый носитель растирают с растворителем, являющимся неподвижной фазой, затем суспендируют во втором растворителе (подвижная фаза). Полученную жидкую кашицу равномерно вводят в колонку. Поверхность слоя носителя должна быть все время покрыта растворителем. Если растворитель очень медленно проходит

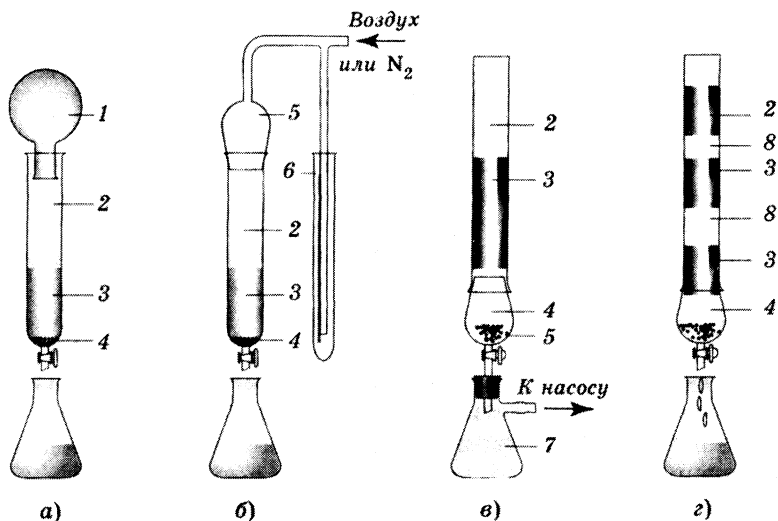


Рис. 78. Хроматографические колонки:

а — с приспособлением для автоматической подачи растворителя; *б* — для работы под давлением; *в* — для работы при пониженном давлении; *г* — колонка с проявленными зонами; 1 — колба для автоматической подачи растворителя; 2 — растворитель; 3 — столбик сорбента; 4 — стеклянная вата; 5 — шлиф; 6 — маностат; 7 — колба Бунзена; 8 — зоны компонентов смеси

через колонку с адсорбентом, лучше работать под давлением, которое создают специальным насосом или прибором для создания повышенного давления (не более 1 атм) (рис. 78, б). Можно также создавать некоторое разрежение в колонке с помощью водоструйного насоса (рис. 78, в). Но так, ускоряя прохождение растворителя через колонку, можно удалить и растворитель из нижней части колонки.

Скорость потока растворителя регулируют с помощью крана на выходе из колонки или уменьшая скорость поступления жидкости на колонку.

Пропускание раствора и проявление хроматограммы. В подготовленную воронку осторожно вносят раствор исследуемого вещества. При адсорбционной и распределительной хроматографии раствор должен быть возможно более концентрированным и занимать объем, не превышающий $1/10$ объема колонки. Если вещество недостаточно растворяется в выбранной подвижной фазе, его растворяют в другом растворителе, растирают с частью носителя и высушивают в вакууме. Пропитанный таким образом носитель суспендируют в небольшом количестве подвижной фазы и вносят в верхнюю часть готовой колонки.

При ионообменной хроматографии можно добавить в колонку больше растворителя, так как чистые неионизированные растворители не вызывают расширения зон. По этой же причине можно вводить также разбавленные исследуемые растворы и концентрировать их на сорбенте. Для проявления хроматограммы применяют растворитель, под действием которого зоны перемещаются вниз по слою сорбента с небольшой скоростью.

Как и в адсорбционной хроматографии, в распределительной подбирают смесь растворителей, в которой и малоподвижные зоны тоже приходят в движение. Например, органические кислоты разделяют смесью бутилового спирта и хлороформа, непрерывно увеличивая содержание бутилового спирта в смеси.

При разделении неокрашенных и нефлуоресцирующих веществ результат разделения определяют, исследуя вытекающий из колонки раствор (элюат). Очень удобен автоматический прибор (коллектор) для отбора фракций элюата порциями по 0,5—10 мл. Фракции отбирают одинакового объема или одинаковой массы или через равные промежутки времени. Разделяя простые смеси, можно отбирать фракции элюата вручную.

Обнаружение при хроматографировании на колонках. Методы обнаружения можно разделить на три основные группы:

- 1) наблюдение вещества непосредственно на колонке; 2) регистрация веществ непосредственно после выхода из колонки; 3) обнаружение веществ в отобранных фракциях элюата.

Обнаружение вещества непосредственно на колонке — наиболее простой и удобный метод. Если разделяемые вещества окрашены (например, динитрофенильные производные аминокислот), то по мере разделения смеси веществ в колонке появляются окрашенные зоны. Обнаружить вещество на колонке можно в УФ-свете. Вещества кислотного характера легко обнаружить, если перед хроматографированием носитель пропитать небольшим количеством подходящего индикатора.

Для регистрации вещества в момент выхода из колонки существует несколько способов. Для веществ кислотного характера можно использовать цветную реакцию с индикатором. Более эффективен и не вызывает загрязнения элюата метод, при котором элюат по выходе из колонки направляют в микрокювету. Там его непрерывно анализируют потенциометрическим, рефрактометрическим, спектрофотометрическим или колориметрическим методом. Наиболее распространен метод обнаружения веществ анализом каждой из точно отмеренных фракций элюата. Чаще всего хроматографируют в тонком слое каждую фракцию элюата или используют химические превращения с последующим исследованием продуктов реакции.

Хроматография на бумаге. В настоящее время получили развитие следующие виды хроматографии на бумаге: одномерная, двумерная, круговая и электрофоретическая. Одномерную и двумерную выполняют в двух вариантах (рис. 79): восходящим и нисходящим потоком растворителя.

Одномерная восходящая хроматография (рис. 79, а). 1—5 мкл исследуемого раствора капилляром наносят на полосу хроматографической бумаги в 2 см от нижнего края. Если неподвижная фаза — вода, то бумагу специально не обрабатывают, так как воздушно-сухая бумага содержит до 20—22% влаги. Подвижную фазу, насыщенную неподвижной, наливают на дно сосуда для хроматографирования (в цилиндр или пробирку). Полосу бумаги нижним краем опускают в жидкость, а верхний край закрепляют так, чтобы бумага свободно свисала вниз, не касаясь стенок сосуда. Под действием капиллярных сил подвижная жидкость поднимается вверх по бумаге и разделяет

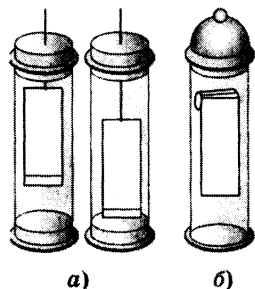


Рис. 79. Бумажная хроматография:
а — восходящая;
б — нисходящая

компоненты смеси, которые при различных значениях R_f движутся по слою бумаги с неодинаковыми скоростями. Опыт считается законченным, когда фронт подвижной фазы почти достигнет верхнего края бумажной полосы. После этого хроматограмму извлекают из сосуда, отмечают линию фронта, высушивают и проявляют.

Ширина полосы обычно 2—5 см в случае нанесения одной пробы. Длина ее определяется условиями разделения. При одновременном хроматографировании ряда растворов берут широкую полосу бумаги; вдоль ее нижнего края проводят линию старта, на которую наносят капилляром исследуемые растворы на расстоянии 2—3 см друг от друга.

Одномерная нисходящая хроматография. В верхней части цилиндра (см. рис. 79, б) укрепляют небольшую ванночку, в которую наливают подвижный растворитель, насыщенный неподвижным. На дно цилиндра помещают бюкс с неподвижным растворителем, насыщенным подвижным. Это создает в цилиндре атмосферу насыщенных паров, предотвращающих испарение растворителя с бумаги.

На полосу бумаги на расстоянии 5 см от верхнего края наносят каплю исследуемого раствора; край полоски погружают в ванну с подвижной фазой. Растворитель из ванны стекает под действием капиллярных сил и силы тяжести вниз по бумаге. Опыт считается законченным, когда фронт растворителя достигнет 3—5 см от нижнего края бумаги.

Круговая хроматография. Для получения круговой хроматограммы в центр круга хроматографической бумаги вносят каплю исследуемого раствора. Работу удобно проводить в эксикаторе. Диаметр бумажного круга должен быть на 2—3 см больше диаметра нижней узкой части эксикатора. Круг укладывают над узкой частью эксикатора, в которую налита смесь неподвижного и подвижного растворителей. Для подачи растворителя в круге вырезают полосу от края до центра («фитиль»), отгибают и опускают в растворитель. На хроматограмме разделяемые вещества образуют концентрические круги.

Двумерная хроматография. Если одним растворителем разделить сложную смесь не удастся, применяют последовательно два растворителя с разными коэффициентами распределения.

Для двумерной хроматографии применяют квадратные листы бумаги размером 20 × 20, 30 × 30, 40 × 40 см. В начале опыта исследуемый раствор наносят на бумагу в ее левом углу на расстоянии 5 см от левого и от нижнего краев. После высушивания пятна бумагу помещают в сосуд для хроматографирования, опускают нижний край в один из выбранных растворите-

лей и хроматографируют по восходящему методу. После высушивания бумагу, повернув на 90° против часовой стрелки, помещают в новый сосуд для хроматографирования, содержащий второй растворитель, и хроматографируют по восходящему методу. После проявления получают двумерную хроматограмму.

Бумага для хроматографирования. В распределительной хроматографии к бумаге предъявляются следующие требования: она должна быть химически чистой, химически и адсорбционно нейтральной, однородной по плотности, обеспечивать определенную скорость движения растворителя. В России выпускают четыре сорта хроматографической бумаги: № 1, 2, 3, 4. Каждый номер отличается от другого по плотности, а следовательно, и по скорости движения растворителя. Бумага № 1 и 2 называется «быстрой», а № 3 и 4 — «медленной». Хроматографическая бумага должна содержать достаточное количество неподвижной фазы. Обычные сорта бумаги гидрофильны, поэтому в случае применения воды в качестве неподвижной фазы не требуется специально увлажнять бумагу.

Для разделения некоторых смесей нерастворимых в воде органических соединений целесообразно гидрофильную бумагу превратить в гидрофобную. Для этого бумагу ацетируют, обрабатывая 10 г бумаги смесью 9 мл уксусного ангидрида, 100 мл петролейного эфира и 8—10 капель концентрированной серной кислоты. После ацетилирования бумагу пропитывают различными гидрофобными веществами (1%-й раствор парафина в петролейном эфире, 0,5%-й раствор каучука в бензоле и т. п.). Первостепенное значение для разделения смеси хроматографическим путем на бумаге имеет правильный выбор растворителей. В табл. 7 приведены подвижные фазы, наиболее часто применяемые в бумажной хроматографии для разделения смесей (неподвижная фаза — вода).

Проявление бумажных хроматограмм. В большинстве случаев хроматограмма на бумаге после высушивания остается бесцветной. Поэтому полученные хроматограммы проявляют. Для этой цели служат растворы различных веществ, при взаимодействии которых с компонентами анализируемой смеси образуются окрашенные соединения. Качественно обнаружить вещества в проявленной хроматограмме можно и по люминесценции в ультрафиолетовом свете.

Идентификация компонентов смеси. Для идентификации компонентов смеси на хроматограмме применяют метод «свидетелей». Этот метод основан на том, что коэффициент распределения R_f практически не зависит от присутствия посторон-

них веществ. Поэтому, если параллельно с каплей анализируемой смеси нанести на бумагу каплю смеси с известными веществами, то после проявления можно, сравнивая положение пятен на хроматограмме, идентифицировать вещества неизвестной смеси.

Т а б л и ц а 7. Подвижные фазы, наиболее часто применяемые в бумажной хроматографии для разделения смесей (неподвижная фаза — вода)

Растворители	Соотношение растворителей и способ их приготовления	Разделяемые смеси веществ
<i>n</i> -Бутиловый спирт, уксусная кислота, вода	4:1:5 по объему. После расслаивания смеси применяется ее верхний слой	Аминокислоты, углеводы и другие органические вещества
<i>n</i> -Бутиловый спирт, муравьиная кислота (20% -й раствор), вода	5:1:1 по объему	Аминокислоты
<i>n</i> -Бутиловый спирт, <i>n</i> -пропиловый спирт, вода	12:5:3 по объему	
<i>n</i> -Амиловый спирт, пиридин	9:1 по массе	α -Аминокислоты
Фенол, вода	100 мл дистиллированной воды при легком нагревании растворяют в 400 мл фенола	Аминокислоты, сахара
Этилацетат, пиридин, вода	2:1:2 по объему	Сахара
Этилацетат, уксусная кислота, вода	3:1:3 по объему	
Водонасыщенный <i>n</i> -бутиловый спирт, уксусная кислота	Концентрация уксусной кислоты 1—2 моль/л	Органические оксикислоты
<i>n</i> -Бутиловый спирт, насыщенный аммиаком	Равные объемы <i>n</i> -бутилового спирта и 1,5 М водного раствора аммиака	Жирные кислоты
Этиловый спирт, концентрированный водный раствор аммиака	99:1 по массе	Первые восемь гомологов жирных кислот
Тетрахлорид углерода, уксусная кислота, вода	5:1:1 по объему	Жирные кислоты и их натриевые соли

13. Определение основных физических констант

Каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими свойствами в определенных условиях (температура и давление). Из этих физических свойств 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.

Наиболее просто установить тождество неизвестного соединения с известным (идентификация), а также доказать его чистоту — 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. Интерес к чистым веществам обусловлен потребностями современной науки и техники в материалах с особыми механическими, электрическими, полупроводниковыми, оптическими и другими физико-химическими свойствами. Особенно возросли требования к чистоте технических материалов с развитием атомной энергетики, полупроводниковой электро- и радиотехники, лазерной техники. Например, минимальная примесь может вызвать остановку ядерного реактора. В полупроводниковых материалах ничтожные следы посторонних примесей меняют величину и тип проводимости, а в отдельных случаях вообще лишают материал его полупроводниковых свойств. Получить особо чистое вещество — чрезвычайно сложная и важная технологическая задача, решенная пока для немногих веществ. Проверить чистоту вещества можно по его химическому составу и по физическим свойствам.

Температура плавления

При обычных простых способах определения температуры плавления, которые описаны ниже, наблюдают плавление вещества в интервале от нескольких десятых долей градуса до одного градуса. Незначительное загрязнение вещества обычно сильно понижает температуру его плавления. У загрязненного вещества наблюдается больший (более 1°) интервал плавления. Это явление используют, устанавливая идентичность двух веществ (из которых одно известно) с одинаковой темпе-

ратурой плавления. Для этого тщательно смешивают вещества в двух разных соотношениях. Если температура плавления смеси в обоих случаях остается неизменной и равной температуре плавления известного вещества, то делают вывод об идентичности веществ. Однако в некоторых редких случаях примесь не вызывает ожидаемой депрессии точки плавления и температура плавления может быть равной или даже выше температуры плавления компонентов смеси. Таким образом, отсутствие понижения точки плавления для смесей еще не является абсолютным доказательством идентичности известного и неизвестного веществ. С другой стороны, следует помнить, что большой интервал плавления может быть не только у сильно загрязненных, но и у разлагающихся веществ. Таким образом, температура плавления не всегда является достаточной характеристикой чистоты исследуемого вещества.

Определение температуры плавления в капилляре. Температура плавления вещества не выше 300 °С. Если в распоряжении исследователя имеется мало вещества, то нельзя непосредственно измерить температуру расплава. В этом случае с помощью лупы наблюдают плавление твердого вещества, помещенного в запаянный с одного конца капилляр, а для возгоняющихся и разлагающихся веществ определяют температуру плавления в запаянном с обоих концов капилляре.

Определение температуры плавления состоит в постепенном нагревании около 1 мг вещества в капилляре, помещенном вместе с термометром в нагревательную баню, до полного расплавления пробы. Температурой плавления вещества считают интервал температуры с момента появления жидкой фазы в капилляре до момента полного исчезновения твердой фазы.

Предложено большое число конструкций приборов, цель которых — нагреть заполненный веществом капилляр. Одна из конструкций приведена на рис. 89, с. 112.

В качестве нагревательной жидкости в приборах для определения температуры плавления чаще всего применяют прозрачное парафиновое масло (температура разложения 220 °С), концентрированную серную кислоту (до 230 °С), смесь 70 ч. концентрированной серной кислоты и 30 ч. сульфата калия (до 350 °С), высококипящую силиконовую жидкость. Устанавливают такую скорость нагревания бани, чтобы вблизи точки плавления температура повышалась примерно на 1° в минуту. В условиях равновесия температура, при которой плавится чистое вещество, совпадает с температурой, при которой расплавленное вещество затвердевает (или замерзает). Поэтому температура плавления вещества есть в то же время и температура

его замерзания (если оно, конечно, плавится без разложения).

Температура плавления вещества выше 300 °С. При температуре выше 300 °С неудобно работать с жидкостными банями. В этом случае применяют металлические приборы, называемые *блоками*. На рис. 80 изображен один из них. Блок изготовлен из литого алюминиевого цилиндра длиной 11 см и диаметром 9 см. Цилиндр просверлен по оси на глубину, точно соответствующую уровню погружения термометра. Рядом с отверстием под небольшим углом к нему просверлено второе отверстие равного диаметра с таким расчетом, чтобы оба канала либо сошлись, либо находились совсем рядом у дна блока. Второе отверстие закрывают сверху алюминиевой пробкой с просверленными в трех местах маленькими каналами для капилляров.

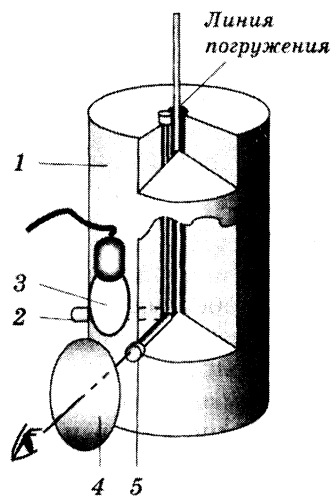


Рис. 80. Алюминиевый блок для определения температуры плавления:

1 — алюминиевый блок; 2 — стеклянная пробка; 3 — источник света; 4 — линза; 5 — глазок из слюды

Наблюдение ведут через горизонтальный вырез, доходящий точно до канала с термометром. Отверстие выреза закрыто навинчивающейся пробкой с глазком, затянутым слюдой. Образец освещают через другой горизонтальный канал, просверленный под углом 60° к первому. Блок обогревают электричеством или горелкой; передача теплоты через металл теоретически идеальна.

Если температура плавления веществ ниже 0 °С, ее обычно определяют также в капилляре, но вместо описанного выше нагревательного блока применяют охлаждающий блок¹.

Определение температуры плавления под микроскопом. Наблюдение плавления под микроскопом имеет определенные преимущества по сравнению с визуальным определением температуры плавления в капилляре. Под микроскопом можно проследить поведение каждого отдельного кристалла и по равномерности плавления сделать вывод об однородности

¹ См.: Шрайнер Р. и др. Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983.

и степени чистоты исследуемого вещества. Кроме того, требуется меньше вещества, чем в капиллярном методе.

По методу Кофлера несколько кристалликов вещества на предметном стекле помещают в обогревательный блок и устанавливают на столике микроскопа, через который наблюдают плавление. Температуру измеряют термопарой или термометром, нагревание регулируют реостатом, который устанавливают так, чтобы в интервале температуры плавления она возрастала на $2-4^\circ$ в минуту. Определение проводят быстро и с большой точностью. Особенно эффективен (вследствие быстрого нагревания) этот метод для веществ, плавящихся с разложением.

Существуют автоматические приборы для определения температуры плавления и кипения органических соединений. В капилляр помещают $2-3$ мг вещества, и фотоэлемент фиксирует образование прозрачного плава, при этом специальный счетчик фиксирует температуру плавления с точностью до $0,1^\circ$. Приборы очень удобны, хотя определение температуры плавления окрашенных веществ в них затруднено.

Температура кипения

Температура кипения вещества в отличие от температуры плавления очень сильно зависит от давления. Зависимость давления паров от температуры выражается уравнением Клаузиуса—Клапейрона:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L_v}{RT^2},$$

где p — давление паров; L_v — молярная теплота испарения; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная.

Определяя температуру кипения, необходимо знать давление, при котором она определялась. Если хотят знать ориентировочную температуру кипения в вакууме, основываясь на температуре кипения вещества при атмосферном давлении (и наоборот), пользуются готовыми номограммами (рис. 81). Например, чтобы определить температуру кипения вещества при 10 мм рт. ст., зная, что оно в нормальных условиях кипит при 300°C , поступают следующим образом. Через точки на линиях B или C , соответствующие этим данным, проводят прямую $1-1$. Точка пересечения прямых $1-1$ и A соответствует искомой температуре кипения вещества при 10 мм рт. ст. (155°C).

Влияние загрязнений на температуру кипения в большой степени зависит от характера примесей. Легколетучие вещества понижают температуру кипения, а примесь с той же самой

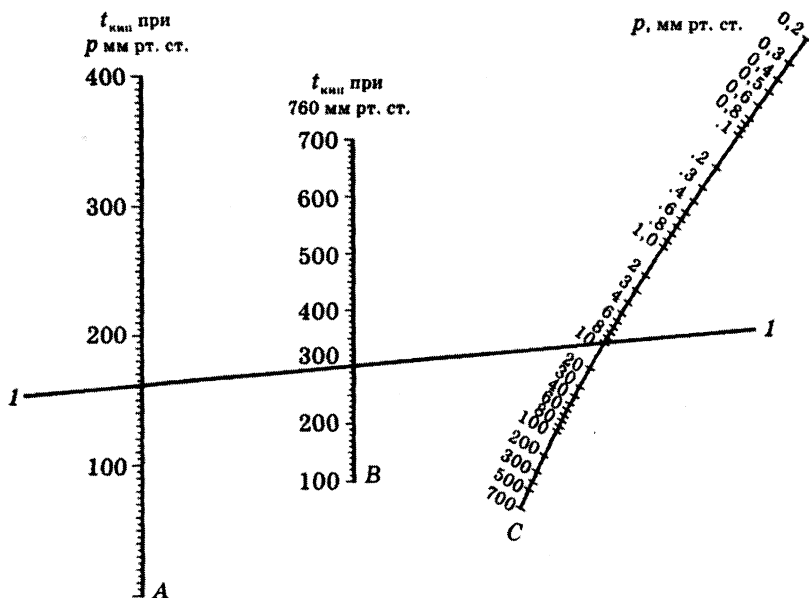


Рис. 81. Номограмма для пересчета температуры кипения при различном давлении

температурой кипения, что и основное вещество, не изменяет температуру его кипения. Незначительные загрязнения оказывают на температуру кипения гораздо меньшее влияние, чем на температуру плавления. Итак, температура кипения не имеет такого значения в качестве критерия чистоты вещества, какое имеет температура плавления.

Температуру кипения можно определять как в паровой, так и в жидкой фазе. Определение температуры кипения в парах дает более точные результаты, так как температура пара практически не зависит от некоторых колебаний температуры внутри жидкости, неизбежных при ее нагревании.

Точную температуру кипения определяют эбулиометрами (эбулиоскопами). Принцип их действия основан на следующем. Жидкость нагревают до кипения в приборе с обратным холодильником и отмечают температуру. При соответствующей конструкции исключаются тепловые потери и перегрев паров.

Плотность

Плотностью вещества (г/см^3) называют отношение массы m тела к его объему V :

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

Относительная плотность — отношение плотности данного вещества к плотности другого вещества при определенных условиях. Относительную плотность d жидких и твердых веществ обычно принято определять по отношению к плотности дистиллированной воды ρ_v при 4 °С:

$$d = \frac{\rho}{\rho_v}.$$

Величину d можно также выражать отношением массы взятого вещества к массе дистиллированной воды в том же объеме и при одинаковой температуре.

Относительная плотность зависит от температуры, при которой ее определяют. Поэтому всегда указывают температуру, при которой делали определение, и температуру воды, объем которой взят за единицу. Это показывают при помощи соответствующих индексов. Например, d_4^{20} означает, что плотность вещества определена при 20 °С и за единицу для сравнения взята плотность воды при 4 °С. В России принята стандартная температура 20 °С; все российские стандарты основаны на измерениях при этой температуре.

Относительная плотность, как правило, с повышением температуры уменьшается, с понижением — увеличивается. Этот показатель — величина постоянная для каждого химически однородного вещества и для растворов при данной температуре. Поэтому по относительной плотности во многих случаях можно судить о концентрации вещества в растворе.

Приборы для определения плотности. Плотность определяют, применяя весы Мора или Вестфалья, ареометр либо пикнометр. Определение плотности с помощью весов Мора или Вестфалья основано на законе Архимеда. Согласно этому закону, сила, выталкивающая погруженное в жидкость тело, равна весу вытесненной им жидкости. Измерение проводят, сравнивая плотность данной жидкости с плотностью дистиллированной воды или другой жидкости, принимаемой за эталон.

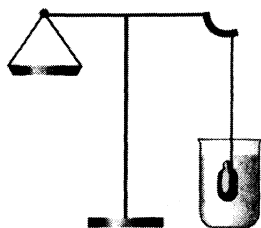


Рис. 82. Схема весов Мора

Весы Мора (рис. 82) состоят из коромысла с десятью делениями. К одному концу коромысла подвешена чашка, к другому — поплавок. Массу поплавка подбирают так, чтобы на воздухе весы находились в равновесии. Весы снабжены набором рейтеров. Для определения относительной плотности какого-либо твердого тела его подвешивают вместо поплавка, точно уравновешивают и погружают в воду. Уравновесив весы, находят вес вытесненной телом воды. Если тело на воздухе уравновешивают грузом P , а при погружении в воду — грузом p , то отно-

сительная плотность тела равна $P/(P - p)$, т. е. весу тела, деленному на вес вытесняемой им воды. Если определяют относительную плотность жидкости, то погружают уравновешенный поплавок в эту жидкость, находящуюся в цилиндре. После погружения поплавок весы снова приводят в равновесие, помещая на их правое коромысло рейтеры. Если, например, первый рейтер встал на 9-е деление правого плеча коромысла, второй — на 7-е и третий — на 5-е, то относительная плотность жидкости равна 0,975.

Измерение плотности с помощью набора ареометров (рис. 83) основано на том же принципе, что и с помощью весов Мора. В продаже имеются готовые комплекты ареометров, градуированных при определенной температуре. Сухой ареометр свободно помещают в исследуемую жидкость при температуре, указанной на ареометре; плотность отсчитывают непосредственно по шкале ареометра.

Способ определения плотности в пикнометрах основан на измерении массы известного объема жидкости. Вначале взвешивают пустой пикнометр, потом с водой, а затем с исследуемой жидкостью. Находят массу равных объемов исследуемой жидкости и воды. Вычислив отношение этих масс, получают относительную плотность. Измерение относительной плотности с помощью пикнометров см. далее (часть 2, раздел 9).



Рис. 83.
Ареометр

Показатель преломления

Для идентификации жидких веществ и проверки их чистоты можно использовать наряду с другими физическими константами показатель преломления n .

Когда луч монохроматического света переходит из одной среды в другую, его скорость изменяется, а на границе раздела между средами изменяется также и его направление (если луч проходит границу раздела не перпендикулярно, рис. 84). Отклонение луча происходит по закону Снеллиуса:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2},$$

где c_1 и c_2 — скорость света в первой и второй средах соответственно; α и β — угол падения и преломления луча света соответственно при переходе из первой среды во вторую.

Показателем преломления волны определенной длины называется постоянное отно-

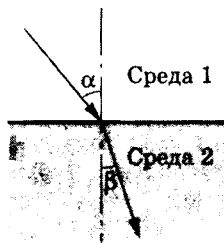


Рис. 84. Преломление света на границе двух сред

шение $\sin \alpha : \sin \beta = n$. Показатель преломления сильно зависит от температуры. Кроме того, он резко меняется с изменением длины волны света (дисперсия). Обычно показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени (*D*-линия, 589,3 нм). Температуру и длину волны (или спектральную линию) отмечают индексами, например n_D^{20} (по ГОСТу показатель преломления определяют при 20 °C).

Показатели преломления определяют рефрактометрами. Стандартный прибор для органических лабораторий — рефрактометр ИРФ (описание см. часть 2, раздел 10), измеряющий предельный угол полного внутреннего отражения. Он сконструирован так, что и при полихроматическом (например, дневном) свете отмечает показатель преломления для *D*-линии. Для измерения нужно лишь несколько капель жидкости; точность измерения $\pm 0,0001$. Добиваясь этого, во время измерения поддерживают постоянную температуру с точностью до $\pm 0,2^\circ$ (термостат).

Обычно повышение температуры на 1° уменьшает показатель преломления на 0,0005, соответственно понижение температуры на 1° увеличивает показатель преломления на 0,0005. Этим правилом можно пользоваться в большинстве случаев.

Показатель преломления зависит от концентрации раствора. Таким способом определяют концентрацию, проверяют чистоту вещества и контролируют процесс разделения, например аналитическую перегонку.

Молекулярная масса

Молекулярная масса есть сумма атомных масс элементов в молекуле. Вычисленную таким образом молекулярную массу часто называют истинной или физической. Однако при этом не учитывается, что вещества, полностью идентичные по химическому составу, могут иметь различную молекулярную массу из-за различия в изотопном составе. Для определения молекулярной массы низкомолекулярных веществ распространен метод В. Мейера. Он заключается в том, что взвешенную пробу вещества быстро испаряют в предварительно нагретом сосуде. Вследствие испарения вещества из сосуда вытесняется определенное количество воздуха, который собирают над водой в градуированный газометр. По объему вытесненного воздуха судят об объеме паров исследуемого вещества. А зная навеску вещества и его объем в газообразном состоянии при определенной температуре, рассчитывают молекулярную массу, используя закон Авогадро. Подобным методом можно определить молекулярную массу только таких веществ, которые переходят в пар без разложения.

Для органической химии весьма интересен метод определения молекулярной массы вещества в растворенном виде. Обычно измеряют повы-

шение точки кипения (эбулиоскопический метод), понижение точки заморзания растворов (криоскопический метод).

Определяя молекулярную массу вещества эбулиоскопическим и криоскопическим методами, применяют особо чувствительный термометр — термометр Бекмана, позволяющий отсчитывать температуру с точностью не менее $0,005^\circ$. Молекулярную массу и в том, и в другом случае рассчитывают по формуле

$$M = \frac{100pA}{m\Delta t},$$

где M — молекулярная масса вещества; p — навеска исследуемого вещества; A — молярное понижение температуры заморзания (молярная депрессия) или молярное повышение температуры кипения, которое наблюдается при растворении одного моля вещества в 1000 г растворителя (значение A для наиболее часто применяемых растворителей приводится в таблицах); m — масса растворителя; Δt — наблюдаемое понижение температуры заморзания или повышение температуры кипения. Криоскопия для малых количеств вещества неприменима. В этом случае определяют молекулярную массу по понижению температуры плавления камфоры или, реже, других веществ — так называемый *метод Раства*, представляющий собой, по существу, видоизменение криоскопического метода. Метод Раства позволяет работать с малыми количествами вещества. Температуру можно отсчитывать обычным термометром с точностью до $0,5^\circ$.

Определение молекулярной массы эбулиоскопическим методом. Наиболее прост эбулиоскопический метод определения молекулярной массы с помощью дифференциального эбулиометра (рис. 85). Эбулиометр наполняют растворителем и измеряют разность между температурой кипения, измеренной в патроне 2, и температурой конденсации, измеренной в патроне 3. Через отвод 1 вводят исследуемое вещество в виде таблетки и измеряют повышение температуры кипения Δt . Поправку на атмосферное давление определяют непосредственно по изменению температуры конденсации пара чистого растворителя в патроне 3. Точность определения молекулярной массы зависит от той точности, с которой измеряют прирост температуры. Употребляя вместо термометра Бекмана термометр сопротивления, точность отсчета температуры можно значительно повысить. Молекулярную массу M рассчитывают по формуле

$$M = \frac{1000mK}{G\Delta t},$$

где m — масса растворенного вещества; K — эбулиоскопическая константа растворителя; G — масса растворителя; Δt — прирост температуры.

Значение K можно найти экспериментально или вычислить по формуле

$$K = \frac{RT^2}{l},$$

где R — универсальная газовая константа; T — абсолютная температура кипения; l — теплота испарения 1 г растворителя.

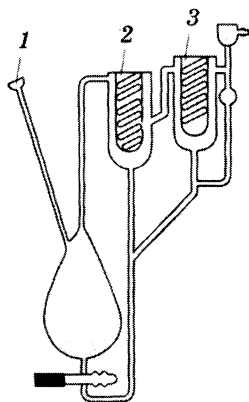


Рис. 85. Дифференциальный эбулиометр

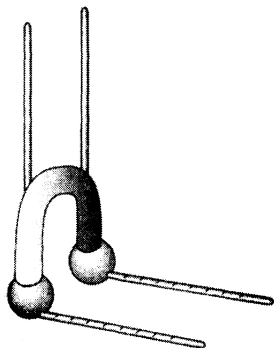


Рис. 86. Прибор для определения молекулярной массы

Определение молекулярной массы путем сравнения осмотических давлений. Определение молекулярной массы сравнением осмотических давлений основано на том, что в замкнутой системе растворитель переходит из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией благодаря изотермической перегонке (перегонке при постоянной температуре).

Прибор для определения молекулярной массы изображен на рис. 86. Взвешенное эталонное вещество вносят в сосуд через открытый боковой отвод. Навеску неизвестного вещества помещают в другой сосуд. Отводные трубки оттягивают около основания, чтобы облегчить последующее запаивание. В каждую колбу вносят 2 мл растворителя. Одну отводную трубку запаивают. Систему откачивают через вакуумную линию, в которую вставлен капилляр длиной 1 м и диаметром 1 мм. Таким образом, из каждого сосуда испаряется около 0,3 мл растворителя. Не прекращая откачивания, суженную часть отводной трубки запаивают на небольшом пламени кислородно-газовой горелки.

Прибор помещают в массивный металлический контейнер, обеспечивающий изотермические условия. Растворитель перегоняется из раствора с более высокой упругостью пара в раствор с меньшей упругостью пара до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие.

Для измерения объемов каждый сосуд наклоняют так, чтобы раствор стек в его градуированную часть, и через 5 мин производят отсчет. Эти объемы измеряют каждые 1—2 дня до тех пор, пока результаты не перестанут меняться. Продолжительность опыта зависит от давления пара растворителя и концентрации растворов. В качестве растворителей используют эфир, ацетон, метилацетат, метилформиат, этилбромид и хлороформ. Молекулярную массу рассчитывают по закону Рауля:

$$M_1 = \frac{m_1 M V}{m V_1},$$

где M , V и m — соответственно молекулярная масса, объем раствора и масса эталонного вещества; M_1 , V_1 и m_1 — то же для исследуемого вещества.

Все перечисленные выше методы дают точность 5—10%, а иногда и значительно хуже. Для точного измерения молекулярной массы необходимо использовать масс-спектрометр, с помощью которого молекулярная масса (правда, при наличии молекулярного пика) может быть измерена практически с любой точностью (например, до 0,00001).

Электрический дипольный момент

Электрический дипольный момент служит главным образом для выяснения геометрической структуры молекулы. Если центры тяжести положительных и отрицательных зарядов молекулы не совпадают, молеку-

ла обладает постоянным электрическим дипольным моментом μ , т. е. она полярна. Дипольный момент равен произведению заряда q (в кулонах) на расстояние между центрами зарядов l (в метрах):

$$\mu = ql.$$

Значение μ указывает на суммарную электрическую асимметрию молекулы. Обычно дипольный момент бывает от 0 до $26,6 \cdot 10^{-30}$ Кл \cdot м¹.

Дипольный момент — векторная величина, направленная от «+» к «-». Например, в молекуле HCl атом хлора более электроотрицателен, чем атом водорода, и дипольный момент направлен от водорода к хлору. Из всех методов определения дипольных моментов наиболее распространены методы, основанные на измерении диэлектрической проницаемости в парах или разбавленных растворах.

Молекулярная рефракция

Молекулярная рефракция — непосредственная мера поляризуемости молекулы, т. е. подвижности зарядов под влиянием электрического поля. Поляризация связана со смещением (деформацией) электронных оболочек атома относительно его положительно заряженного ядра. В результате смещений электрические центры тяжести положительного и отрицательного электричества не совпадают в одной точке и атом становится полярным. Полярной становится и составленная из таких атомов молекула. Поляризуется, следовательно, и вещество в целом. В связи с тем что поляризация молекулы есть суммарный эффект поляризации входящих в ее состав атомов, молекулярная рефракция является аддитивным свойством.

Молекулярная и удельная рефракции смеси веществ также аддитивны и складываются из соответствующих рефракций компонентов с учетом их количеств в смеси. Основываясь на аддитивности рефракции, можно определить рефракцию растворенного вещества по найденной рефракции раствора и известной или также установленной опытным путем рефракции растворителя. Такая методика часто применяется для определения рефракции твердых веществ (неорганических солей и твердых органических соединений). Молекулярная рефракция позволяет сделать ряд выводов о строении молекулы.

Зная показатель преломления вещества, его плотность и молекулярную массу, по уравнению Лоренца — Лорентца можно рассчитать молекулярную рефракцию R вещества, которая является константой, не зависящей от температуры, давления и агрегатного состояния вещества:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{3}{4} \pi N \alpha,$$

где M — молекулярная масса; α — поляризуемость; ρ — плотность; N — число Лоренца; n — показатель преломления.

Молекулярную рефракцию, вычисленную по формуле Лоренца — Лорентца, можно сравнить с молекулярной рефракцией, найденной как

¹ В литературе часто встречается единица измерения дипольного момента *дебай* (D), $1D = 3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл \cdot м.

сумма атомных рефракций связей по табличным данным в соответствии с гипотетической формулой исследуемого вещества. Достаточно удовлетворительное совпадение служит подтверждением правильности представлений о составе и строении исследуемого вещества, составленных на основании данных химического анализа и изучения химических свойств.

14. Хранение препаратов

Применяемые в лабораторной практике реактивы обычно хранят в склянках с пришлифованными (притертыми) стеклянными пробками. Твердые вещества и вязкие жидкости, как правило, хранят в склянках с широким горлом. Стеклянные пробки иногда заменяют корковыми пробками или завинчивающимися пластмассовыми крышками. Жидкости преимущественно хранят в узкогорлых сосудах, а легколетучие жидкости и жидкости, разъедающие пробки, помещают в запаянные стеклянные ампулы. Тара, изготовленная из полиэтилена, полипропилена и других синтетических материалов, не всегда пригодна для длительного хранения органических препаратов из-за неустойчивости к действию органических соединений (частичное растворение). Кроме того, органические вещества иногда диффундируют через стенки пластиковых сосудов.

Чувствительные к действию света вещества обычно хранят в посуде из темного стекла, в прозрачных склянках, покрытых черным лаком или обернутых черной бумагой. Если препараты под действием света образуют пероксиды, например диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, а также кетоны, тетралин, то при хранении и использовании их следует проявлять особую осторожность ▶ произойти взрыв! ◀ Рекомендуется хранить подобные вещества над твердым плавленым гидроксидом калия (образуются нерастворимые в жидкости соли), а непосредственно перед употреблением проверять на присутствие пероксидов (качественная реакция — желтое окрашивание иодкрахмальной бумаги, предварительно смоченной уксусной кислотой). При хранении гигроскопических веществ следует заливать пробки слоем парафина.

Вещества, взаимодействующие со стеклом, например плавиковую кислоту, гидразин, обычно хранят в пластмассовой посуде, в крайнем случае в склянках, покрытых внутри тонким слоем парафина. Агрессивные вещества, которые выделяют ядовитые и раздражающие пары (бром, олеум, трихлорид фосфора, оксид-трихлорид фосфора), рекомендуется хранить в специально отведенном месте вытяжного шкафа, щелочные

металлы — под слоем керосина в отдельном металлическом шкафу. Сильно ядовитые вещества (соли синильной кислоты и мышьяка, алкалоиды, некоторые эфиры фосфористой кислоты) хранят в сейфах.

Общелaborаторные запасы огнеопасных жидкостей и других веществ, опасных в случае пожара, хранят в специальных металлических шкафах и в таких местах, откуда их можно легко транспортировать. Вещества с активными функциональными группами, способными к полимеризации или окислительно-восстановительным процессам, хранят в холодильниках и желателно в атмосфере инертного газа в склянке или ампуле (рис. 87).

Как правило, химики стремятся сохранять образцы синтезированных веществ, получаемых даже в относительно малых количествах (500—50 мг), для их дальнейшего использования как стандартов. Малые количества веществ обычно хранят в условиях, абсолютно исключающих любые внешние воздействия. Их запаивают в ампулы из тонкостенных трубок, причем ампулу заполняют веществом не более чем наполовину. Чтобы вещество не попадало на запаиваемое горло ампулы, его вводят через специальную воронку с длинной тонкой трубкой или тщательно протирают запаиваемую часть ампулы. Запаивая ампулу с легкокипящим веществом, предварительно охлаждают ее жидким азотом или твердым диоксидом углерода(IV). Если вещество окисляется кислородом воздуха, то ампулу продувают инертным газом (азот, аргон) с целью вытеснения остатков воздуха и лишь затем запаивают.

На всех сосудах с полученными химическими препаратами обязательно наклеивать этикетки с отчетливыми надписями, сделанными тушью или карандашом (но не чернилами): название препарата; его масса; физико-химические константы (т. пл., n_D^{20} , d_4^{20} , т. кип.); дата синтеза; исполнитель работы. Для лучшей сохранности этикетки ее покрывают бесцветным лаком, заклеивают прозрачной клейкой лентой или натирают парафином.

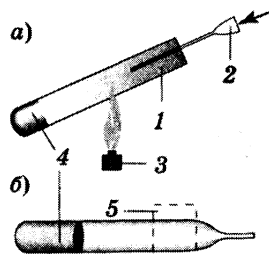


Рис. 87. Стеклоанная ампула для жидких образцов:

а — запаивание ампулы в токе азота; б — запаиванная ампула; 1 — трубка длиной 10 см; 2 — закрепленная трубка; 3 — горелка; 4 — образец; 5 — этикетка

АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ЧАСТЬ

РАБОТА В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Прежде чем приступить к выполнению опытов, необходимо подробно ознакомиться с разделом «Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии» (приложение) и сдать зачет преподавателю, получив отметку об этом в специальном журнале по технике безопасности.

Работа в лаборатории органической химии требует ведения специального рабочего журнала; это необходимо как для синтетических работ, так и для аналитической части практикума. Для рабочего журнала лучше всего использовать крупноформатную общую тетрадь. Все записи в нем выполняются чернилами и только на правых страницах, левые страницы используются для расчетов, заметок преподавателя, вспомогательных вычислений и т. п. Никаких черновиков вести не следует.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

1. Перекристаллизация бензойной кислоты из воды

В колбе Эрленмейера вместимостью 35—50 мл нагревают 0,5 г загрязненной бензойной кислоты и 25 мл воды. После растворения проводят горячее фильтрование. Для этого в другую колбу Эрленмейера вместимостью 35 мл наливают 2—3 мл воды так, чтобы она полностью покрывала дно колбы, неплотно вставляют коническую воронку со складчатым фильтром и нагревают воду до кипения (см. рис. 36). После того как пары воды нагреют воронку, на фильтр наливают горячий раствор кислоты.

Фильтрат охлаждают. Выпавшую бензойную кислоту отсасывают на воронке с гвоздиком (см. рис. 70), помещают на часовое стекло и сушат на воздухе. Получают 0,43—0,45 г чистой бензойной кислоты с т. пл. 120 °С. Технику определения температуры плавления см. ниже.

2. Перекристаллизация полумикроколичеств ацетанилида с применением ампулы

Берут готовую или изготавливают из легкоплавкой пробирки или трубки ампулу диаметром 10—12 мм и длиной 70—80 мм. Диаметр оттянутого конца ампулы 2—3 мм. В него вставляют кусочек ваты и уплотняют проволокой. Выступающий наружу остаток ваты обрезают ножницами по краю ампулы (рис. 88, а).

В стаканчик вместимостью 7—10 мл помещают смесь 100 мг загрязненного ацетанилида с 3 мл воды. Нагревают до кипения. Если вещество не растворяется полностью, то добавляют еще 0,2—0,3 мл воды, чтобы растворение было полным. Если раствор окажется окрашенным, его охлаждают, добавляют на кончике шпателя порошкообразный активный уголь и кипятят 3—4 мин.

Для отделения раствора от угля и примесей его фильтруют в ампулу. Для этого приготовленную ампулу с ватной пробкой нагревают на пламени горелки и погружают открытым концом в чистый растворитель (воду). При охлаждении в ампулу втягивается 0,2—0,3 мл воды. Перевертывают ампулу, нагревают воду в ней до кипения примерно минуту; воздух из ампулы вытесняется парами воды. Горячую ампулу перевертывают и быстро погружают открытый конец до дна стакана с горячим раствором ацетанилида (рис. 88, б), при этом раствор ацетанилида фильтруется через ватную пробку в ампулу. Когда весь раствор перейдет в ампулу, в стаканчик вливают 0,2—0,3 мл горячей воды (для промывки стаканчика и ватной пробки), которую также засасывают в ампулу.

Перевернув ампулу, ее ставят в стакан с ледяной водой. После охлаждения делают надрез, отламывают верхнюю часть ампулы (рис. 88, в) и отсасывают выпавшие кристаллы на

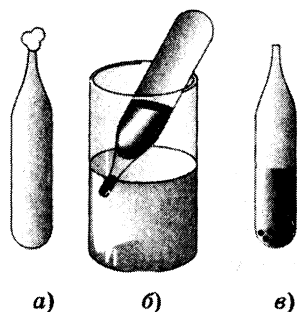


Рис. 88. Применение ампулы для фильтрования и кристаллизации

микроворонке с гвоздиком (см. рис. 70). Кристаллы помещают на часовое стекло, сушат на воздухе, взвешивают и определяют температуру плавления. Выход чистого ацетанилида 65—70 мг; т. пл. 115 °С.

Аналогично можно перекристаллизовать 500 мг бензойной кислоты из 3 мл толуола (выход 350 мг) или 500 мг нафталина из 2,5 мл этанола (выход 350 мг).

3. Определение температуры плавления

Для экономии времени вначале определяют приблизительную температуру плавления. Несколько мелких кристаллов вещества помещают на шарик термометра, находящегося в горизонтальном положении. Термометр медленно нагревают на сетке или на закрытой электроплитке. В момент начала плавления кристаллов отмечают показание термометра. Обычно эти данные бывают несколько завышены. Прибор для точного определения температуры плавления от 40 до 210 °С изображен на рис. 89. Это колба с серной кислотой или силиконовым маслом. В колбу вставляется специальная пробирка, в которой закреплен термометр. Отверстия на внешнем и внутреннем шлифе должны совпадать, чтобы в колбе не создавалось давления при нагревании.

Вещество, температуру плавления которого определяют, помещают в капилляр, запаиванный с нижнего конца. Капилляр для определения температуры плавления вытягивают из нетугоплавкой тщательно вымытой трубки диаметром 5—10 мм. Полученная капиллярная нить имеет внутренний диаметр 0,8—1,0 мм. Ее разрезают острым напильником на куски по 40—50 мм, обращая внимание на то, чтобы линия отреза была ровной, иначе наполнение капилляра будет затруднено. Отрезок капилляра нужного диаметра запаивают с одного конца, осторожно внося его сбоку в пламя горелки. Капилляр наполняют веществом так, чтобы плотный слой его имел длину 0,5 см. Для этого 5—10 мг перекристаллизованного сухого вещества тонко измельчают на плотной гладкой бумаге или на часовом стекле, собирают в кучку и погружают в нее открытый конец капилляра. Неболь-

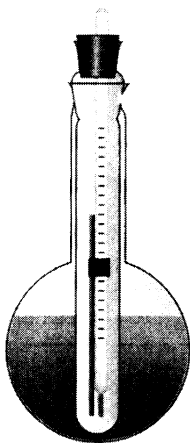


Рис. 89. Прибор для определения температуры плавления

шое количество вещества попадает внутрь капилляра. Сместить это вещество вниз, к запаянному концу капилляра, и уплотнить его можно, бросая капилляр с веществом запаянным концом вниз в стеклянную трубку длиной 60—80 см, поставленную вертикально на пластинку из стекла или на часовое стекло. Капилляр, наполненный веществом, прикрепляют резиновым колечком к термометру так, чтобы столбик вещества находился на уровне шарика термометра (см. рис. 89).

Для определения температуры плавления прибор нагревают на горелке. Сначала быстро, а последние 15—20° до предварительно определенной приблизительной температуры плавления пламя горелки регулируют так, чтобы температура поднималась со скоростью не более 1° в минуту. В противном случае шарик термометра не успевает нагреться и температура плавления окажется заниженной. Следует иметь в виду, что внешний вид вещества перед плавлением обычно несколько изменяется: оно уплотняется и между отдельными частицами его могут появиться пузырьки воздуха. Затем вещество «сжеживается». Этот момент считают началом плавления. Когда все вещество превращается в прозрачную жидкость, плавление считают законченным. Интервал температур между началом плавления и его окончанием называют температурой плавления данного вещества. Этот интервал тем меньше, чем чище вещество. На практике обычно считают допустимым, когда вещество плавится в пределах 1—2°.

В старой зарубежной литературе температуры приводятся иногда в других шкалах: Реомюра (°R) и Фаренгейта (°F). Для взаимного пересчета температур можно воспользоваться табл. 8.

Т а б л и ц а 8. Таблица пересчета температур с различных шкал

Дано в шкале	Пересчет производят по формуле в шкалу		
	Цельсия	Реомюра	Фаренгейта
Цельсия, °C	—	$\frac{^{\circ}\text{C} \cdot 8}{10}$	$\frac{^{\circ}\text{C} \cdot 18}{10} + 32$
Реомюра, °R	$\frac{^{\circ}\text{R} \cdot 10}{8}$	—	$\frac{^{\circ}\text{R} \cdot 18}{8} + 32$
Фаренгейта, °F	$\frac{(^{\circ}\text{F} - 32)^1 \cdot 10}{18}$	$\frac{(^{\circ}\text{F} - 32)8}{18}$	—

¹ Для отрицательных температур берется знак «+».

4. Хроматографическое разделение 2,4-динитрофенилгидразонов в тонком незакрепленном слое оксида алюминия¹

2,4-Динитрофенилгидразоны (ДНФГ) альдегидов и кетонов легко получают при взаимодействии их с 2,4-динитрофенилгидразином в кислой среде.

Большинство ДНФГ обладают четкой температурой плавления, хорошо кристаллизуются и поэтому часто используются для идентификации альдегидов и кетонов. Разные ДНФГ отличаются подвижностью (R_f) на оксиде алюминия. Они интенсивно окрашены в красный или желтый цвет и не требуют проявления. Поэтому хроматографию этих соединений в тонком слое часто применяют для анализа их смесей.

Производя хроматографическое разделение ДНФГ, студент получает у преподавателя раствор смеси ДНФГ, определяет активность оксида алюминия по Брокману или получает готовый оксид алюминия III степени активности и анализирует полученную смесь методом тонкослойной хроматографии, пользуясь как свидетелями имеющимся набором чистых ДНФГ.

Примечание. Растворы ДНФГ готовят, растворяя 0,4 г соединения в 50 мл хлороформа. Контрольные смеси готовят, смешивая равные количества растворов индивидуальных соединений.

Определение активности оксида алюминия по Брокману. Вставляют чистую, тщательно вымытую стеклянную пластинку 13×18 см в станок (рис. 90). Насыпают на нее слой оксида алюминия для хроматографии. Разравнивают слой с помощью хроматографического валика. Оксид алюминия поглощает влагу воздуха, поэтому его следует хранить в банке с притертой пробкой и перед работой просеивать через сито (или капроновый чулок, сложенный в два слоя).

На расстоянии 1,5—2 см от нижнего края пластинки наносят пробы стандартных азокрасителей, растворенных в бензоле (табл. 9). Точки нанесения должны находиться строго на одной прямой на расстоянии 2 см друг от друга. Каждый из красителей следует наносить своим капилляром, лишь слегка касаясь слоя адсорбента. Подготовленную пластинку помещают в кювету с сухим тетрахлоридом углерода так, чтобы нижний край пластинки был погружен в растворитель (рис. 91). После того как растворитель поднимется почти до верха пластинки, ее вынимают.

Отмечают положение фронта растворителя, для чего слегка постукивают по только что вынутой наклоненной пластинке. Оксид алюминия, не смоченный растворителем, осыпается. Измеряют длину пробега пятен и фронта и определяют их соотношение (R_f). Из полученных данных находят активность оксида алюминия по Брокману в соответствии с табл. 9. Для выполнения работ необходим оксид алюминия не менее чем III степени активности.

¹ См. часть 1, раздел 12.

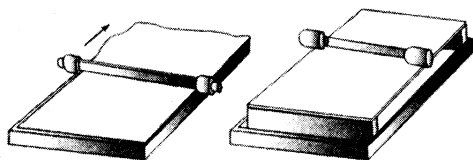


Рис. 90. Станок для нанесения тонкого незакрепленного слоя сорбента

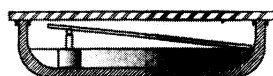


Рис. 91. Хроматографическая камера с пластинкой

Понижение активности оксида алюминия вызывается слишком большим содержанием воды в ней. Поэтому для увеличения активности оксид алюминия помещают в фарфоровую чашку и прокаливают при 300—400 °С, а затем охлаждают до 100 °С и еще горячим просеивают и пересыпают в банку с хорошо притертой пробкой. После такого прокаливания еще раз определяют активность оксида алюминия.

Т а б л и ц а 9. Активность Al_2O_3 по Брокману

Краситель	Степень активности			
	II	III	IV	V
Азобензол	0,59	0,74	0,85	0,95
<i>n</i> -Метоксиазобензол	0,16	0,49	0,69	0,89
Судан желтый	0,01	0,25	0,57	0,78
Судан красный	0,001	0,10	0,33	0,56
<i>n</i> -Аминоазобензол	0,000	0,03	0,08	0,19

Анализ смеси. Готовят пластинку с оксидом алюминия III степени активности. Капилляром наносят на стартовую линию образцы стандартных ДНФГ (растворы в хлороформе) и смесь ДНФГ, полученную от преподавателя. Для нанесения каждого раствора пользуются отдельным капилляром. Площадь пятна должна быть минимальной. Пластику помещают в кювету. Наливают в нее указанную смесь растворителей так, чтобы конец пластинки был погружен на 1 см. После того как растворитель поднимется почти до верха пластинки, ее вынимают¹, стряхивают лишний оксид алюминия и отмечают положение пятен на хроматограмме, обводя их иглой.

Если пятна видны плохо, то пластинку высушивают на воздухе 15 мин и затем помещают в эксикатор с парами иода. Там пятна приобретают более темную окраску. Рассчитывают R_f для стандартных ДНФГ и компонентов смеси. Температуры плавления ДНФГ и примерные значения R_f на оксиде алюми-

¹ Растворитель по окончании хроматографирования сливают в специальную банку. Его повторное использование недопустимо, так как состав смеси сильно меняется из-за различной летучести ее компонентов.

**Т а б л и ц а 10. R_f 2,4-динитрофенилгидразонов в смеси
циклогексан — хлороформ — нитробензол (12:3:1)
на оксиде алюминия III степени активности**

Карбонильное соединение	R_f	Т. пл. ДНФГ, °С
Бензальдегид	0,20	237
Циклогексанон	0,36	162
Ацетофенон	0,42	249
Дипропилкетон	0,56	75

ния III степени активности приведены в табл. 10. Значения R_f могут заметно меняться в зависимости от активности оксида алюминия, температуры и качества растворителей. Поэтому по полученным данным можно сделать лишь приблизительный вывод о составе смеси (см. часть 1, раздел 12).

5. Препаративное хроматографическое разделение на колонках (красители, пигменты зеленых листьев)

Обычно для хроматографического разделения смеси веществ на оксиде алюминия применяют стеклянные колонки диаметром 8—10 мм и длиной 25—30 см. Применяют также бюретки соответствующих размеров, снабженные резиновой трубкой, винтовым зажимом и стеклянным наконечником или краном. Перед сборкой колонку тщательно моют, сушат, помещают в нижнюю часть тампон из стеклянной ваты и закрепляют в штативе так, чтобы под ней мог поместиться приемник — коническая колба на 25—30 мм (рис. 92).

Оксид алюминия для набивки колонки имеет марку «для хроматографии». Степень ее активности не должна быть ниже III. Ее предварительно просеивают через сито с отверстиями 0,25 мм (или через сложенный вдвое капроновый чулок), помещают в коническую колбу и взмучивают в растворителе, который применяется при последующем разделении двух конкретных веществ. Полученную суспензию оксида алюминия вливают небольшими порциями в закрепленную в штативе колонку, непрерывно постукивая по ней куском толстостенного вакуумного каучука, чтобы обеспечить равномерное оседание адсорбента. Когда наполнение колонки окончено, с верхней части ее стенок смывают тем же растворителем оставшийся на них оксид алюминия. Верхний слой адсорбента должен быть достаточно плотным и ровным, иначе движущийся фронт вещества при разделении будет сильно искажен.

Когда оксид алюминия окончательно осядет, в верхнюю часть колонки (на 0,5 см выше поверхности оксида алюминия) помещают второй тампон из стеклянной ваты¹. Растворитель должен вытекать из колонки

¹ При последующем добавлении в колонку растворов хроматографируемых веществ этот тампон предохраняет оксид алюминия от взмучивания.

со скоростью 30—40 капель в минуту. Если слой оксида алюминия получается слишком плотным и нужная скорость прохождения раствора через колонку не будет достигаться, то ее увеличивают давлением воздуха на верхнюю часть колонки. Для этого верх колонки снабжают резиновой пробкой с трубкой, подключенной к системе со сжатым воздухом (давление не выше 0,5 атм). Когда уровень растворителя в колонке опустится до верхнего тампона из стеклянной ваты, в колонку вливают заранее приготовленный раствор смеси разделяемых веществ. Следует помнить, что во время работы оксид алюминия всегда должен быть покрыт растворителем.

Разделение смеси флуоресцеина и метиленового синего. В колонку ($d = 1$ см) помещают описанным выше влажным способом наполнения 15 г оксида алюминия, суспендированного в 10 мл этанола. Когда уровень спирта достигнет верхнего тампона, в колонку сразу заливают раствор 20 мг смеси флуоресцеина и метиленового синего (в отношении приблизительно 1:1) в 10 мл этанола. По мере прохождения раствора по колонке появляется полоса метиленового синего, которая спустя некоторое время полностью отделяется от зеленовато-желтого слоя флуоресцеина. Когда уровень спирта достигнет верхнего тампона, в колонку добавляют этанол порциями по 2—3 мл до тех пор, пока весь метиленовый синий не пройдет из колонки в приемник. Затем приемник заменяют и в колонку добавляют порциями по 2—5 мл воду до тех пор, пока во второй приемник полностью не перейдет флуоресцеин. Полученные растворы выпаривают, взвешивают выделившиеся красители и определяют соотношение их в исходной смеси, а также общий выход.

Разделение смеси метилового оранжевого и метиленового синего. Проводится по описанной выше методике (см. разделение флуоресцеина и метиленового синего). Для разделения берут раствор 10 мг метилового оранжевого и 30 мг метиленового синего в 15 мл этанола. Метиленовый синий вымывают этанолом, а метиловый оранжевый — водой.

Разделение смеси кристаллического фиолетового и малахитового зеленого. Проводится по той же методике. Для разделения используют раствор смеси 50 мг кристаллического фиолетового и 50 мг малахитового зеленого. В качестве жидкости при наполнении колонки используют воду. Она же применяется для последующего вымывания обоих красителей.

Разделение пигментов зеленых листьев на колонке с несколькими адсорбентами. Сушат 4—5 свежих листьев или горсть травы 1 ч при 40 °C или сутки при 20 °C. Мелко измельчают и встряхивают 1 ч со смесью 90 мл петролейного эфира, 10 мл бензола и 30 мл этанола. Фильтруют и промывают фильтрат 4 раза по 50 мл воды. Сушат сульфатом натрия и упаривают на водяной бане до объема 5 мл.

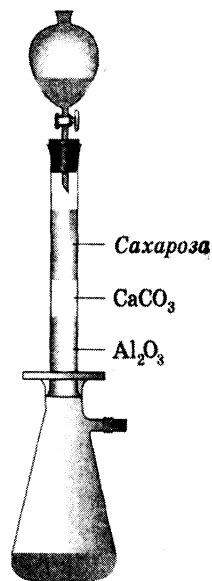


Рис. 92. Прибор для адсорбционной хроматографии с открытым нижним концом колонки для выталкивания адсорбента

В отдельных конических колбах встряхивают 8 г оксида алюминия II степени активности, 5,3 г карбоната кальция и 7 г сахарозы с 15, 30 и 20 мл петролейного эфира соответственно.

На нижнюю часть колонки (см. рис. 92) надевают кусок медной сетки и закрепляют его. Помещают на сетку ватную пробку и заполняют колонку влажным способом (как описано выше для оксида алюминия) следующим образом. Вносят оксид алюминия и на его поверхность кладут кружок фильтровальной бумаги. Затем вносят суспензию карбоната кальция, снова кружок и сахарозу. Из капельной воронки вводят экстракт пигментов. Промывают смесью бензол — петролейный эфир (1:4). В колонке проявляются полосы (снизу вверх): ярко-оранжевая (на Al_2O_3) — каротины; желтая (на CaCO_3) — ксантофиллы, сине-зеленая (на сахарозе или CaCO_3) — хлорофилл *a*; ярко-зеленая (на сахарозе) — хлорофилл *b*.

Через колонку просасывают воздух для сушки, затем удаляют медную сетку и выталкивают адсорбенты на фильтровальную бумагу. Из каждой порции адсорбента элюируют пигменты смесью эфира с метанолом (50:1).

6. Разделение аминокислот с помощью распределительной хроматографии на бумаге

Цель данной работы — разделить и идентифицировать аминокислоты, смесь которых дана в виде раствора. Задача разработана для глицина, аланина, валина и фенилаланина.

Прибор для выполнения восходящих хроматограмм представляет собой цилиндр с крышкой, снабженной резиновой прокладкой. Можно использовать также мерный цилиндр вместимостью 1 л.

Перед работой получают у преподавателя контрольную задачу — раствор двух неизвестных аминокислот, а у лаборанта — лист хроматографической бумаги, отрезанный по размеру цилиндра, и расчерчивают его карандашом так, как показано на рис. 93, *a*. ▶ Осторожно! Брать бумагу только тщательно вымытыми руками. Иначе при хроматографировании обнаружатся пятна аминокислот от вашего пота. ◀ По линейке проводят на расстоянии 2 см от нижнего обреза горизонтальную прямую АВ. Рисуют кружки диаметром 3 мм на расстоянии 2 см друг от друга и ставят над ними порядковые номера.

Растворы аминокислот на бумагу наносят на отдельном столе. Бумагу кладут на предварительно тщательно вымытое стекло. Под нижний край бумаги подкладывают стеклянную пластинку или тетрадку так, чтобы та часть бумаги, где нарисованы кружки, оставалась на весу и не касалась поверхности стекла. Капиллярами, специально приготовленными для каждого раствора, на бумагу в кружки последовательно наносят

капли растворов исследуемых смесей аминокислот и «свидетелей». Наносимая капля не должна распространяться за пределы нарисованного кружка. Раствор на каждый кружок наносят 5—6 раз после высыхания предыдущей капли.

После высыхания нанесенных капель тщательно моют руки с мылом, свертывают бумагу в цилиндр и сшивают лист через край так, чтобы края не накладывались друг на друга и чтобы получился более или менее правильный цилиндр. Особое внимание обращают на то, чтобы при сшивании точки *A* и *B* совпали. На дно стеклянного цилиндра осторожно, не замочить стенки! наливают смесь *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты и воды (4:1:5). Высота слоя растворителя не выше 1 см от дна цилиндра (рис. 93, б, в).

Бумажный цилиндр осторожно вставляют вертикально в стеклянный цилиндр так, чтобы он не касался стенок и чтобы нанесенные капли находились на нижнем конце бумажного цилиндра. Для лучшей центровки бумажного цилиндра в стеклянном часто помещают мятую фильтровальную бумагу между стенками бумажного и стеклянного цилиндров в верхней их части.

Стеклянный цилиндр плотно закрывают крышкой с резиновой прокладкой и оставляют стоять до тех пор, пока растворитель поднимется почти до верхнего края. Тогда осторожно вынимают бумажный цилиндр, помечают карандашом границу фронта растворителя, разрезают шов, выпрямляют бумагу и вешают ее для просушки под тягу или в сушильный шкаф (70—80 °C).

Когда растворитель полностью испарится, хроматограмму проявляют. В качестве проявителя для α -аминокислот применяют 0,5%-й раствор нингидрина в метаноле или ацетоне. Этим раствором опрыскивают хроматограмму несколько раз из пульверизатора так, чтобы бумага становилась только слабо

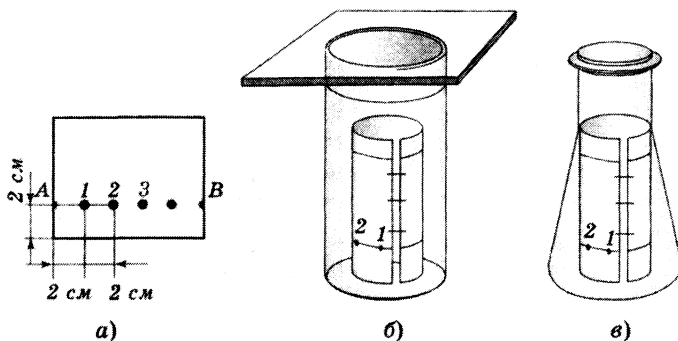


Рис. 93. Приборы для восходящей бумажной хроматографии

влажной и на ней не образовывались бы размывающие струйки раствора. Затем сушат ее на воздухе и прогревают в сушильном шкафу при 110 °С до появления лиловых пятен. Значительно лучше просушить хроматограмму постепенно в темноте. Проявившиеся пятна легко обводят карандашом и при желании закрепляют раствором сульфата никеля, после чего еще раз просушивают хроматограмму на воздухе.

Качественный состав контрольной смеси аминокислот определяют по значению R_f каждого пятна, сравнивая с R_f , вычисленными по хроматограмме для «свидетелей». Значения R_f аминокислот в этой системе: глицин 0,13; аланин 0,18; валин 0,36; фенилаланин 0,46.

В этом варианте задачу можно выполнить и для других аминокислот (табл. 11), а также для простейших углеводов (табл. 12). При хроматографировании углеводов их проявляют аммиачным раствором нитрата серебра (черное пятно).

Т а б л и ц а 11. R_f простейших аминокислот при хроматографировании на бумаге типа «быстрая» в различных растворителях

Аминокислота	I ¹	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Глицин	0,45	0,07	0,02	0,03	0,36	0,44	0,28	0,41	0,15
Аланин	0,55	0,10	0,03	0,05	0,44	0,67	0,43	0,54	0,24
Норвалин	—	0,22	0,12	0,19	0,71	—	—	—	—
Валин	0,62	0,18	0,11	0,15	0,65	0,73	0,64	0,65	0,43
Изолейцин	0,67	0,31	0,18	0,27	0,76	0,78	0,71	0,66	0,43
Лейцин	0,69	0,36	0,21	0,31	0,78	0,78	0,72	0,68	0,43
Фенилаланин	0,64	0,36	0,36	0,33	0,79	0,73	0,66	0,66	0,52
Серин	0,47	0,08	0,01	0,02	0,34	0,48	0,34	0,51	0,14
Пролин	0,58	0,11	0,12	0,12	0,57	0,73	0,49	0,56	0,42
Триптофан	0,58	—	—	0,30	—	0,78	0,70	0,63	0,43
Орнитин	0,16	0,02	0,00	0,00	0,24	0,30	0,31	0,29	0,10
Лизин	—	0,02	0,00	0,01	—	—	—	—	—
Аспарагино- вая кислота	0,45	0,02	0,00	0,00	0,31	0,38	0,15	0,48	0,07
Глутамино- вая кислота	0,51	0,02	0,00	0,01	0,38	0,45	0,19	0,48	0,09
Цистин	—	0,02	0,00	0,00	0,25	—	0,20	—	0,06

¹ Системы растворителей: I — ацетон — вода (3:2); II — *трет*-амиловый спирт; III — бензиловый спирт; IV — *n*-бутанол — бензиловый спирт (1:1); V — изомасляная кислота; VI — тетрагидрофуран — вода (3:2); VII — тетрагидрофурфуроловый спирт — вода (4:1); VIII — пиридин — вода (65:35); IX — тетрагидрофурфуроловый спирт — пиридин — вода (67:8:25).

Т а б л и ц а 12. R_f простейших углеводов и родственных им соединений при хроматографировании на бумаге типа «быстрая»

Соединение	I ¹	II	III	IV
D-Глюкоза	0,18	0,13	0,16	0,45
D-Галактоза	0,16	0,14	0,12	0,41
D-Манноза	0,20	0,15	0,22	0,49
L-Сорбоза	0,20	0,16	—	—
D-Фруктоза	0,23	0,18	0,21	0,48
D-Ксилоза	0,28	0,19	0,29	0,54
D-Арабиноза	0,21	0,21	0,22	0,48
D-Рибоза	0,31	0,22	—	—
D-Дезоксирибоза	—	—	0,32	—
Лактоза	0,09	0,07	0,03	0,34
Мальтоза	0,11	0,08	0,07	0,39
Сахароза	0,14	—	—	—
Аскорбиновая кислота	0,38	0,19	—	—

¹ Системы растворителей: I — *n*-бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:5); II — изомасляная кислота; III — лутидин — *трет*-амиловый спирт — вода (7:7:6); IV — пиридин — изоамиловый спирт — вода (7:7:6).

7. Очистка глицина от неорганических солей с помощью ионообменной хроматографии¹

Заливают дистиллированной водой 10 г продажной технической ионообменной смолы — катионита КУ-2 — и оставляют на сутки для набухания. Слив воду, взбалтывают катионит с 2М соляной кислотой, оставляют стоять на 1—2 ч, после чего декантируют жидкость. Обработку соляной кислотой повторяют 8—12 раз — до полного исчезновения в фильтрате ионов железа (проба с тиоцианатом аммония). После этого промывают катионит дистиллированной водой (декантацией или на воронке Бюхнера) до нейтральной реакции промывных вод. Встряхивают с 1М раствором хлорида натрия (15—20 объемов на один объем катионита) и оставляют на ночь. Затем отфильтровывают, отмывают 2М соляной кислотой от Na⁺, как указано выше. Промывают катионит дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (на лакмус). Отфильтровав катионит, высушивают его на воздухе и ссыпают в банку. Эта подготовка ионообменной смолы может быть заранее выполнена лаборантом.

Полученный таким путем катионит в H⁺-форме суспендируют в воде. Наполняют им бюретку или хроматографическую колонку (диаметр 0,8 см), как указано на с. 89, пользуясь влажным способом наполнения (см. рис. 78).

Через колонку с катионитом пропускают раствор 0,5 г глицина и 0,05 г хлорида бария в 10 мл воды (выполнить пробы на

¹ См. часть 1, раздел 12.

ионы Ba^{2+} и Cl^-) со скоростью не более 10 капель в минуту. Затем с той же скоростью промывают катионит дистиллированной водой до тех пор, пока в элюате не исчезнет кислая реакция (проба на конго и лакмус). Титруя кислый элюат, можно при желании определить количество соляной кислоты и, следовательно, количество хлорида бария.

Когда вытекающая из колонки вода будет иметь нейтральную реакцию, начинают промывать катионит 2%-м водным раствором аммиака, пропуская его через колонку с той же скоростью. Вытекающую из колонки жидкость собирают в отдельные приемники (по 5 мл), пока не появится щелочная реакция на лакмус. Объединенные вместе нейтральные фракции элюата выпаривают на водяной бане и получают 0,44—0,45 г глицина, свободного от неорганической примеси (выполнить пробы на ионы Ba^{2+} и Cl^-).

Температура плавления чистого глицина $240^\circ C$ (с разложением), препарат темнеет уже при $236\text{--}237^\circ C$; $R_f = 0,13$ (см. задачу по хроматографии на бумаге, с. 118).

8. Разделение смеси двух жидкостей перегонкой

Для разделения получают 50 мл смеси двух жидкостей. На колбе со смесью обозначены масса колбы, объем смеси и ее шифр. Эту смесь требуется разделить перегонкой.

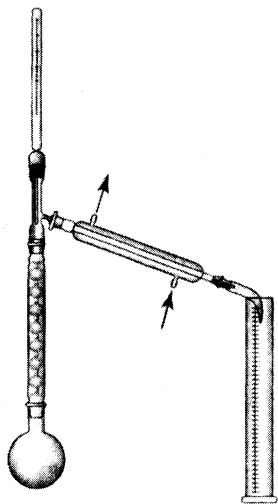


Рис. 94. Прибор для фракционной перегонки

Рекомендуемые смеси: хлороформ — ксилол, хлороформ — толуол, бензол — ксилол, тетрахлорид углерода — ксилол.

Собирают перегонный прибор с колбой на 100 мл, дефлегматором длиной 20 см (дефлегматор обязательно должен быть изолирован асбестовым шнуром или иметь вакуумную рубашку), холодильником с водяным охлаждением (рис. 94). В качестве приемника берут мерный цилиндр на 15—25 мл, так как при разделении необходимо построить кривую разгонки в координатах: объем дистиллята — температура кипения (рис. 95). Для этого после каждых 5 мл собранного дистиллята записывают его объем и температуру кипения.

В ходе разгонки собирают три фракции. Первая фракция — от начала пере-

гонки до момента, когда температура кипения начнет быстро повышаться (при нормальной скорости перегонки, т. е. 1 капля в 2 с, быстрое повышение означает подъем температуры на 5—10° в течение 10—20 с). Вторую фракцию (промежуточную) собирают во время быстрого повышения температуры кипения. Третью фракцию — с момента прекращения быстрого роста температуры до конца перегонки.

По построенной кривой разгонки определяют температуру кипения компонентов смеси (средняя точка «площадок» на кривой разгонки) и выбирают интервал температур кипения чистых компонентов. Определяют показатель преломления, выход и плотность выделенных чистых компонентов (см. ниже). По этим константам, пользуясь также таблицей показателей преломления¹, находят, какие вещества и в каком соотношении находились в смеси. Возможные варианты смесей сообщает преподаватель.

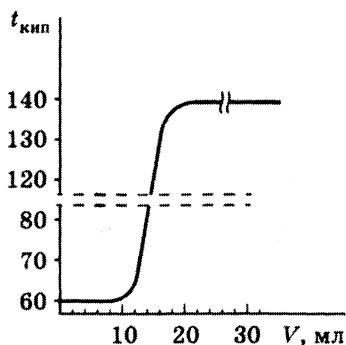


Рис. 95. Кривая разгонки

9. Определение плотности

Плотность обычно выражается в граммах на миллилитр $d_4^t = m/V$ и устанавливается для жидкостей путем сравнения масс равных объемов вещества при определенной температуре t (обычно 20 °C) и воды при 4 °C.

Для этого пользуются пикнометром на 2—3 мл. Предварительно пикнометр моют последовательно ацетоном, спиртом и эфиром. Сушат его, продувая воздух резиновой грушей, снабженной трубкой с капилляром, который вводят внутрь пикнометра. Затем составляют уравнение, характеризующее пикнометр. Чистый и сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах ($m_{\text{п}}$). Затем 10 мин кипятят в стакане небольшое количество дистиллированной воды для удаления растворенного в ней воздуха. Охладив воду, наполняют ею пикнометр с помощью капиллярной пипетки, снабженной резиновой грушей. Наливают воду выше метки, нанесенной на шейке пикнометра. Наполненный водой пикнометр закрепляют в специальном дер-

¹ См.: Справочник химика. М.: Госхимиздат, 1962. Т. 1.

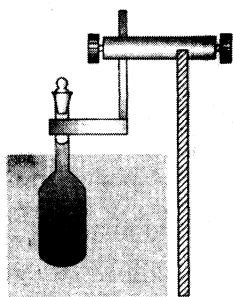


Рис. 96. Прибор для определения плотности

жатели и погружают в термостат так, чтобы уровень воды в шейке пикнометра был ниже уровня воды в термостате (рис. 96).

Если нет термостата, используют стакан с водой, в который опущен термометр с предохранительной муфтой из резиновой трубки. Прибавляя по мере надобности теплую воду или лед и помешивая термометром, 10 мин поддерживают в стакане температуру 20 °С. По прошествии 10 мин уровень воды в шейке пикнометра доводят до метки по нижнему обрезу мениска (показано на рис. 96), отбирая лишнюю воду с помощью капилляров или свернутых в трубочку полосок фильтровальной бумаги. Верхнюю часть шейки пикнометра со шлифом тщательно протирают сухим кусочком фильтровальной бумаги.

После этого пикнометр закрывают пробкой, вынимают из термостата, тщательно вытирают снаружи чистым полотенцем или фильтровальной бумагой, относят к аналитическим весам и через 20 мин взвешивают ($m_{п + H_2O}$). От полученной массы воды в объеме пикнометра при 20 °С (m_{H_2O}) переходят к массе воды в объеме пикнометра при 4 °С (индексом «в» обозначено исследуемое вещество):

$$d_v = \frac{m_v}{V_{п}}; \quad m_v = m_{п + в} - m_{п}; \quad V = \frac{m_{H_2O}}{d_{H_2O}} = \frac{m_{п + H_2O} - m_{п}}{0,99823};$$

$$d_4^{20} = \frac{(m_{п + в} - m_{п})0,99823}{m_{п + H_2O} - m_{п}} = \frac{0,99823 m_{п + в} - 0,99823 m_{п}}{m_{п + H_2O} - m_{п}},$$

где 0,99823 — плотность воды при 20 °С.

Так как в приведенном уравнении лишь одна измеряемая величина (масса пикнометра с веществом $m_{п + в}$), то уравнение удобнее применять в логарифмической форме; все же остальные величины ($m_{п}$ и $m_{п + H_2O} - m_{п}$) определяются лишь однажды для каждого пикнометра. Если формула пикнометра заблаговременно вычислена лаборантом и занесена в прилагаемую к пикнометру карточку, то, определяя плотность, надо лишь воспользоваться приведенной формулой.

Пикнометр наполняют исследуемым веществом. Соблюдая все описанные выше приемы, взвешивают вещество в объеме пикнометра. Затем по формуле рассчитывают d_4^{20} .

10. Определение показателя преломления

Используют рефрактометр типа ИРФ-22 (рис. 97). Работу с ИРФ-22 проводят в следующем порядке. Открывают верхнее полушарие 1 измерительной головки. Протирают смоченной эфиром ватой гипотенузные грани осветительной А и измерительной В призм. Дают эфиру испариться. Сильно смачивать эфиром полушария не следует. Маховичком 2 поворачивают измерительную головку так, чтобы плоскость нижнего полушария 3 и гипотенузная плоскость измерительной призмы приняли горизонтальное положение. На плоскость измерительной призмы наносят пипеткой каплю исследуемого вещества. ▶ Пипетка не должна касаться призмы 4, так как призма сделана из специального очень мягкого свинцового стекла. Осторожно закрывают верхнее полушарие измерительной головки. Быстро испаряющиеся жидкости вводят в закрытую головку через специальный боковой паз. Осветительное зеркало 4 устанавливают так, чтобы свет от источника поступал к осветительной призме и равномерно освещал поле зрения. Зеркало 5 для освещения шкалы ставят в такое положение, чтобы свет поступал в окошко 6, освещающее шкалу прибора. Глядя в зрительную трубу 7, фокусируют окуляр 8 так, чтобы шкала прибора (показана на рис. 98, а) была отчетливо видна. Вращая маховичок 2 и наблюдая в окуляр зрительной трубы 8, находят границу раздела света и тени (показано на рис. 98, б). Если граница света и тени размыта и окрашена в желто-красный или сине-зеленый цвет, надо маховичком 9, вращая его в любом направлении, добиться по возможности более полного обесцвечивания границы; при этом она становится четкой.

Показатель преломления существенно зависит от температуры. Он уменьшается приблизительно на 0,0005 при повыше-

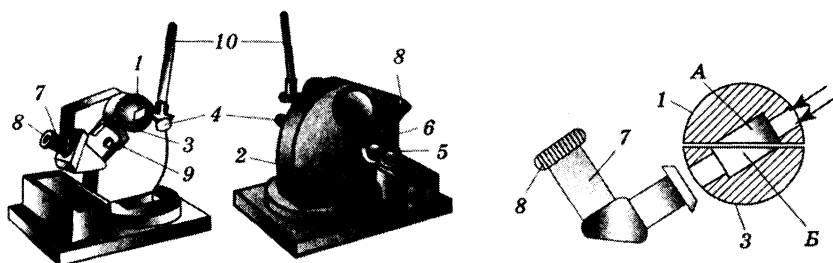


Рис. 97. Рефрактометр ИРФ-22

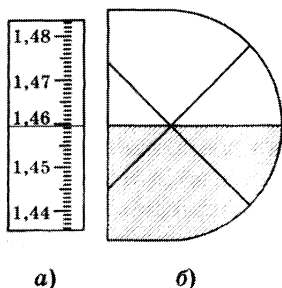


Рис. 98. Шкала (а)
в поле зрения окуляра
рефрактометра (б)

нии температуры на 1° . Поэтому прежде чем окончательно измерять показатель преломления, надо обеспечить при помощи термостата циркуляцию воды с температурой 20°C в специальных камерах полушарий измерительной головки или внести поправку. Для наблюдения за постоянством температуры около измерительной головки вмонтирован термометр 10 (см. рис. 97).

Когда в измерительной головке установится температура 20°C , надо маховичком 2 точно совместить границу раздела света и тени с перекрестием сетки (рис. 98, б) и снять отсчет по шкале показателей преломления. Показатель лучепреломления измеряется с точностью до четвертого знака после запятой.

Первые три цифры (1,45) (см. рис. 98, а) — это ближайшие, находящиеся ниже горизонтального штриха сетки. Третий знак после запятой соответствует числу целых мелких делений, расположенных ниже горизонтального штриха сетки. Четвертый знак после запятой получается визуально интерполяцией в пределах того деления, в котором находится горизонтальный штрих сетки. Например, в случае, изображенном на рис. 97, а, показатель преломления n_D^{20} равен 1,4593. По окончании измерения обе призмы протирают сухой ватой, потом ватой с ацетоном, ватой с эфиром и снова сухой ватой.

11. Перегонка микроколичеств веществ по Эмиху

Трубка Эмиха представляет собой пробирку (с ручкой) диаметром 8—10 мм, длиной 50—60 мм (рис. 99). На дно трубки помещают немного волокнистого асбеста. Прибавляют перегоняемую жидкость в таком количестве, чтобы она вся впиталась в асбест (0,3 мл). Нагревают трубку на очень маленьком пламени, держа ее под углом 45° . Нагревать нужно до тех пор, пока кольцо конденсирующихся паров не достигнет нижней части второго шарообразного расширения. После этого нагревание прекращают и трубку переводят в горизонтальное положение. Собравшийся в первом шарообразном расширении конденсат отбирают капиллярной пипеткой и переносят в капилляр для дальнейшей работы.

12. Качественный элементный анализ

Ниже приведены наиболее простые способы качественного определения основных (C, H, N, S, Hal, P) элементов в органических веществах. Для ряда методов приведены упрощения и изменения. Так, хотя в случае щелочных металлов для обнаружения азота и серы сплавление веществ дает лучшие результаты с калием, методика дана для гораздо менее взрывоопасного натрия.

Количественные методы анализа органических веществ, особенно определение углерода и водорода, весьма сложны в аппаратном оформлении и требуют специальных навыков. В связи с этим они не могут быть введены в общие практикумы.

Качественные реакции на углерод и водород

Присутствие углерода и водорода в органических соединениях в большинстве случаев можно обнаружить по обугливанию вещества при осторожном прокаливании не на открытом пламени.

Наиболее точным методом открытия углерода и одновременно с ним водорода является сожжение органического вещества в смеси с мелким порошком оксида меди(II). Углерод образует с кислородом оксида меди(II) оксид углерода(IV), а водород — воду. Оксид меди(II) при этом восстанавливается до металлической меди.

Собирают прибор из маленьких пробирок, как указано на рис. 100. Отвешивают 1 г оксида меди(II) и около 0,1 г испытуемого вещества, например крахмала. Смесь хорошо перемешивают и помещают в пробирку 1. Сверху насыпают еще 1 г оксида меди(II). В пробирку 2 насыпают немного безводного



Рис. 99. Трубка Эмиха

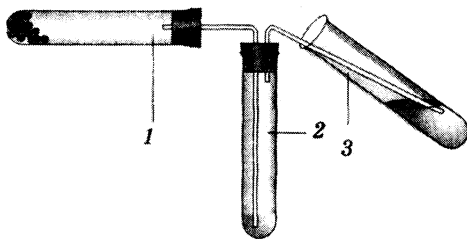


Рис. 100. Прибор для определения качественных реакций на углерод и водород

сульфата меди, а в пробирку 3 наливают известковую или баритовую воду.

Примечание. Баритовую воду готовят, растворяя 70 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при кипячении в 200 мл воды, затем разбавляют до 1 л и дают отстояться. Верхний прозрачный слой сливают. Аналогично готовят раствор известковой воды.

Пробирку 1 с веществом сначала всю осторожно обогревают легким пламенем горелки, а затем начинают нагревать нижнюю часть ее, где помещена испытуемая смесь. Образование мелких капель воды на стенках пробирки 1 и газоотводной трубки, а также появление синего окрашивания сульфата меди (образование $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) укажут на присутствие в испытуемом веществе водорода, а помутнение известковой или баритовой воды — на присутствие углерода (образование осадка BaCO_3 или CaCO_3).

Написать уравнения реакций.

Качественные реакции на галогены

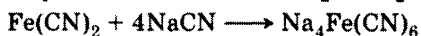
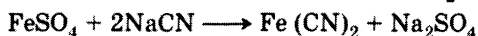
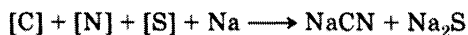
Проба Бейльштейна. Медную проволоку диаметром 1—2 мм с маленькой петлей на конце прокаливают в окислительном пламени горелки до исчезновения окрашивания пламени. Проволока покрывается черным налетом оксида меди(II). По охлаждении проволоки немного испытуемого вещества захватывают кончиком проволоки с петлей и вносят в пламя горелки. Если в веществе есть галоген, то пламя окрашивается в красивый зеленый цвет вследствие образования летучих галогенидов меди. Следует сделать контрольный опыт, опуская проволоку в заведомо не содержащую галоген жидкость (дистиллированная вода, спирт).

Открытие галогенов по Степанову. В пробирку наливают 3—4 мл этилового спирта и 1 каплю или несколько кристаллов испытуемого вещества. Добавляют крупинку чистого металлического натрия величиной с половину горошины. Пробирку закрывают пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой. Начинается бурное выделение водорода ▶ осторожно, очки! ◀ В случае сильного разогревания пробирку снаружи охлаждают водой.

После растворения всего натрия ▶ тщательно проверить! ◀ к смеси приливают 3 мл дистиллированной воды, 10%-ю азотную кислоту до кислой реакции на лакмус и каплю раствора нитрата серебра. При наличии в испытуемом веществе галогена образуется галогенид серебра в виде белого осадка или легкой мути.

Напишите уравнения реакций.

Качественные реакции на азот и серу



Опыт проводят в вытяжном шкафу за стеклом или в предохранительных очках, соблюдая приведенные ниже указания. При неосторожном обращении с металлическим натрием может произойти несчастный случай.

1. Несколько кристаллов или каплю испытуемого вещества помещают в маленькую сухую пробирку. Туда же бросают с четверть горошины металлического натрия, хорошо очищенного от наружного слоя оксидов ► очки! ◀ Осторожно нагревают пробирку в пламени горелки, держа ее в деревянном зажиме. Через некоторое время происходит вспышка. Пробирку еще немного нагревают до красного каления и конец погружают в фарфоровую чашку с 3 мл дистиллированной воды ► осторожно, может быть легкий взрыв от не до конца прореагировавшего металлического натрия! ◀ Пробирка растрескивается, и содержимое выщелачивается водой. Раствор отфильтровывают от кусочков угля, стекла и делят на три части. К одной части фильтрата прибавляют кристаллик железного купороса или 2 капли свежеприготовленного его раствора. Кипятят одну минуту. Вносят каплю раствора соли Fe^{3+} . Подкисляют соляной кислотой (5—6 капель). При наличии в испытуемом веществе азота выпадает синий осадок или появляется яркое окрашивание (см. реакцию выше).

Для обнаружения иона S^{2-} вторую часть фильтрата подкисляют соляной кислотой. Характерный запах сероводорода укажет на наличие двухвалентной серы. Вместо подкисления можно прилить раствор ацетата свинца. При наличии S^{2-} образуется черный осадок PbS . В случае небольшого количества серы вместо выпадения осадка раствор окрашивается в коричневый цвет.

2. Весьма удобно использовать для разложения органических соединений сплав натрия и свинца (1:9). Сплав устойчив; хранится в виде мелких гранул и безопасен при контакте с водой. При его применении разложение органических соединений и последующая обработка водой происходят спокойно.

Для дальнейшего определения азота и серы продукт разложения растворяют в воде и фильтруют. При добавлении к нему

нескольких капель 1%-го раствора л-нитробензальдегида в диметилсульфоксиде возникает пурпурная окраска при наличии азота; в присутствии серы раствор окрашивается в зеленый цвет. Одновременное присутствие обоих элементов также дает пурпурную окраску, и в этом случае сера должна определяться дополнительно.

Качественное определение фосфора

1. В маленькую (25 мл) колбу Кьельдаля помещают 0,1 г исследуемого вещества, 4 мл концентрированной и 1 мл 100%-й серной кислоты. Смесь нагревают под тягой до появления паров SO_2 . Охлаждают. Добавляют 1 мл 100%-й азотной кислоты. Снова нагревают. Операцию повторяют, пока раствор не обесцветится и станет прозрачным. Смесь смывают дистиллированной водой в стакан и разбавляют 6 мл раствора, приготовленного смешением 3 мл 96%-й серной кислоты и 100 мл азотной кислоты (1:1). Нагревают до 80—90 °С. Приливают 10 мл раствора молибдата аммония. При наличии в веществе фосфора сразу же выпадает желтый осадок фосфоромолибдата аммония (обнаружение маскируется присутствием мышьяка).

Раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ готовят, смешивая 100 мл 5%-го раствора молибдата аммония со 100 мл 5М серной кислоты.

2. Для открытия фосфора можно также сплавить вещество с металлическим натрием (как для открытия азота), плав растворить в 3 мл дистиллированной воды и отфильтровать. К 1 мл фильтрата добавляют ► осторожно! ◄ 4 мл 100%-й азотной кислоты и кипятят в пробирке под тягой ► осторожно! ◄ 1—2 мин. К раствору добавляют 8 мл раствора (см. выше) молибдата аммония и нагревают до 70 °С. В присутствии фосфора сразу же выпадает желтый осадок фосфоромолибдата аммония (мышьяк мешает определению).

3. В стаканчик вместимостью 50 мл помещают 5 мл 60%-й азотной кислоты, 0,3 г KMnO_4 и 0,1 г исследуемого вещества и нагревают на слабом пламени на сетке под тягой в течение 10 мин. Затем к смеси осторожно, маленькими порциями, добавляют 1 г NaNO_2 до растворения черного осадка. ► Под тягой! Сильное выделение оксида азота! ◄ После охлаждения смеси к ней добавляют 5 мл раствора молибдата аммония. В присутствии фосфора появляется желтый осадок фосфоромолибдата аммония.

13. Качественный функциональный анализ¹

Установление структуры неизвестного вещества — до настоящего времени одна из центральных проблем органической химии. Качественный элементный анализ — первый этап в решении этой проблемы. Он дает возможность лишь узнать, из каких атомов состоит молекула данного органического соединения, но оставляет открытым вопрос о порядке их связей.

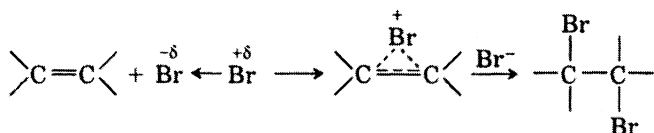
Несколько ближе подводит к решению вопроса количественный элементный анализ. С его помощью можно определить, в каком количественном соотношении находятся атомы в данной молекуле. А в совокупности с определением молекулярной массы можно также вывести брутто-формулу исследуемого вещества. Однако выявить порядок связей атомов в молекуле можно лишь с помощью функционального анализа — определения отдельных группировок атомов, обладающих специфической реакционной способностью.

В функциональном анализе применяются чисто химические, физические и физико-химические методы (чаще всего ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия). Последние из-за необходимости применения сложной аппаратуры редко применяются в студенческих практикумах, но находят все более широкое применение в научных лабораториях.

В данном разделе описаны наиболее распространенные реакции на важнейшие функциональные группы. В связи с тем что реакции, характерные лишь для одной функциональной группы, весьма редки, обычно проводят несколько качественных реакций.

Кратная связь

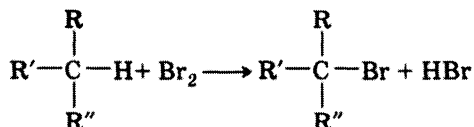
Реакция с бромом. Подавляющее большинство соединений, содержащих кратную связь (двойную, тройную, их комбинации, за исключением ароматических систем), легко присоединяют бром:



¹ См. также: Сиггиа С. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. М.: Мир, 1974.

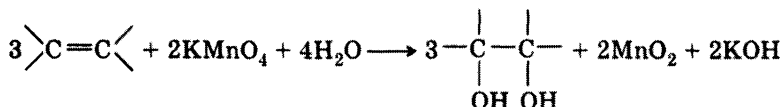
Реакцию проводят обычно в уксусной кислоте или тетра-хлориде углерода. К раствору примерно 0,1 г или 0,1 мл вещества в 2—3 мл ледяной уксусной кислоты, помещенному в маленькую пробирку, добавляют по каплям, встряхивая, 1% -й раствор брома в ледяной уксусной кислоте. При наличии в веществе кратной связи раствор мгновенно обесцвечивается. Для реакции удобно использовать олеиновую кислоту, аллиловый спирт, циклогексадиен.

Иногда соединения, содержащие водород, легко замещающийся на бром (анилин, фенол, некоторые третичные углеводороды), также обесцвечивают раствор брома. Однако при этом выделяется бромоводород, который легко определяют с помощью влажной лакмусовой бумажки или конго:



В этих случаях реакцию удобнее проводить в CCl_4 , в котором HBr нерастворим.

Реакция с перманганатом калия. В слабощелочной среде KMnO_4 окисляет двойную связь в большинстве соединений до гликольной группировки (реакция Вагнера), восстанавливаясь при этом в диоксид марганца:



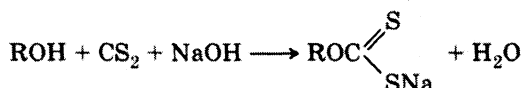
Наиболее подходящие растворители (если вещество нерастворимо в воде) — чистые пиридин и ацетон.

К раствору около 0,1 г (или 0,1 мл) вещества в 2—3 мл растворителя (вода, ацетон или пиридин), помещенному в маленькую пробирку, прибавляют, встряхивая, по каплям 0,2% -й раствор перманганата калия. При наличии в исследуемом соединении кратных связей фиолетовая окраска почти мгновенно исчезает и появляется коричневая муть вследствие образования диоксида марганца. Некоторые насыщенные соединения (малоновый эфир, альдегиды, ароматические амины и др.) тоже обесцвечивают перманганат; но в этих случаях реакция протекает значительно медленнее.

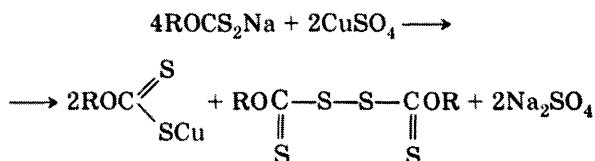
Чтобы отличить тройную связь от двойной, используют специальные методы.

Гидроксильная группа

Реакция с сероуглеродом и щелочью (ксантогеновая проба) на первичные и вторичные гидроксильные группы. Первичные и вторичные спирты в присутствии щелочей реагируют с сероуглеродом, образуя растворимые в воде соли алкилксантогенатов:



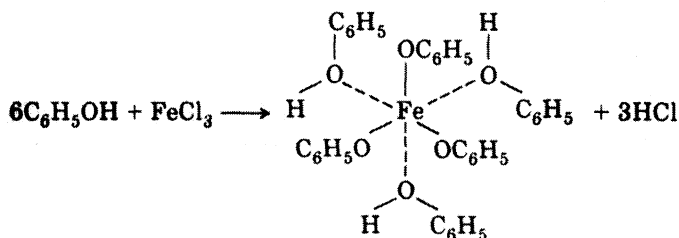
Соли алкилксантогенатов в реакции с растворами солей двухвалентной меди дают коричневые ксантогенаты одновалентной меди:



Ксантогенаты третичных спиртов неустойчивы и разлагаются до непредельных соединений, вследствие чего эта реакция для определения третичных спиртов непригодна.

Растворяют в маленькой пробирке каплю исследуемого вещества в 1 мл эфира. Добавляют каплю сероуглерода и несколько крупинок гидроксида натрия. Смесь, встряхивая, слегка нагревают на водяной бане. Прибавляют каплю 2%-го раствора CuSO_4 . При наличии в веществе спиртовой группы выпадает коричневый осадок ксантогената меди. При отсутствии гидроксильных групп цвет осадка синий.

Реакция на фенолы. Большинство фенолов дает интенсивную окраску с раствором FeCl_3 :

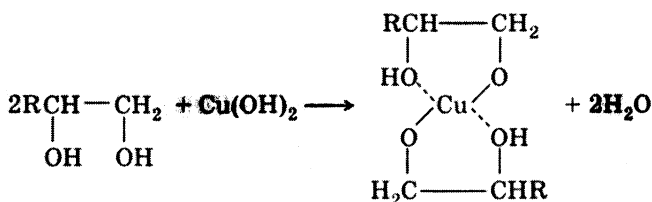


Обычная окраска раствора синяя или фиолетовая. Но у ряда сложных фенолов она бывает зеленой или красной. Реакцию

проводят в водных растворах или хлороформе, чтобы отличить фенолы от енолов. Последние дают более интенсивное окрашивание в метаноле или этаноле.

В маленькой пробирке растворяют несколько кристаллов или одну каплю вещества в 1 мл воды или хлороформа. Встряхивая, добавляют 1 каплю 1%-го водного раствора FeCl_3 . В присутствии фенольного гидроксила тотчас же появляется интенсивная окраска. Енолы в этих условиях дают лишь слабое окрашивание. О реакции с аминокислотами см. с 141.

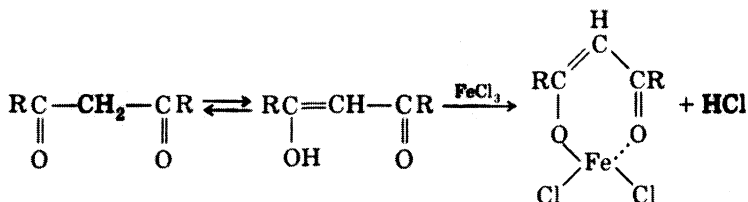
Реакция на гликоли и многоатомные спирты. Большинство полиатомных спиртов, содержащих оксигруппы у соседних атомов С, образуют хелатированные гликоляты меди(II), растворимые в воде и окрашенные в ярко-синий цвет:



Гликоляты устойчивы в щелочной среде, но разлагаются на исходные соединения (соли меди и гликоли) в кислой среде.

В маленькую пробирку наливают 10 капель 3%-го раствора CuSO_4 и 1 мл 5%-го раствора гидроксида натрия. К смеси быстро добавляют три капли исследуемого раствора. Если в нем присутствует полиатомный спирт, голубой осадок свежевыпавшего гидроксида меди(II) растворяется и раствор принимает интенсивную синюю окраску. Таким же образом ведут себя α -аминокислоты и α -аминоспирты.

Реакция на енолы. Енолы, как и фенолы, образуют с FeCl_3 окрашенные хелатные соединения. Обычно реакцию проводят в спиртовых, а не в водных растворах:

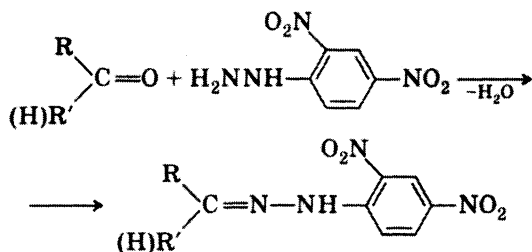


К капле вещества (например, ацетоуксусного эфира), растворенной в 1 мл метанола, добавляют три капли 3%-го мета-

нольного раствора FeCl_3 . Появляющаяся желто-красная (реже сине-зеленая) окраска говорит о наличии кето-енольной группировки. При разбавлении водой окраска заметно бледнеет. В случае фенола, наоборот, разбавление водой увеличивает интенсивность окраски.

Карбонильная группа

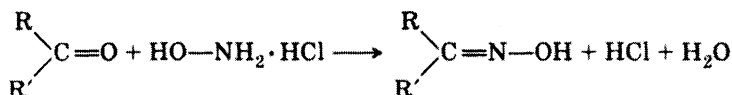
Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином. Наиболее общая реакция на альдегиды и кетоны — образование 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ):



Образующиеся ДНФГ обычно плохо растворимы и выделяются в виде ярко-желтых или красных осадков.

В маленькую пробирку к 2 мл 2%-го раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 20%-й хлорной или уксусной кислоте добавляют раствор 0,02 г исследуемого вещества в 2 мл этанола. ▶ Растворы разбавленной хлорной кислоты нельзя выпаривать из-за взрывоопасности. ◀ Смесь нагревают на кипящей водяной бане и оставляют охлаждаться. 2,4-Динитрофенилгидразон выпадает в виде желтых (или красных) кристаллов или хлопьев.

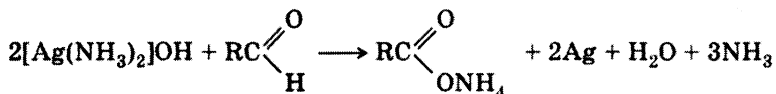
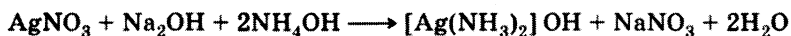
Реакция с солянокислым гидроксиламином. Реакция гидроксиламина с пространственно незатрудненной карбонильной группой также является весьма общей:



Так как солянокислый гидроксилмин обладает практически нейтральной реакцией, а образующийся оксим не является сильным основанием, то ход реакции легко контролировать по увеличению кислотности среды за счет выделения хлороводорода.

К 2 мл 3%-го раствора солянокислого гидроксилamina в маленькой пробирке прибавляют раствор около 0,1 г исследуемого вещества в 0,5 мл этанола. Нагревают смесь на водяной бане. Добавляют одну каплю раствора метилового оранжевого. Если исследуемое вещество содержит карбонильную группу, наблюдается отчетливое покраснение индикатора. Реакции мешают карбоновые кислоты, реагирующие с гидроксилaminом. В их отсутствии легко убедиться, проверив исследуемый раствор на лакмус.

Реакция Толленса на альдегидную группу. Если вещество дает положительные реакции на карбонильную группу с 2,4-динитрофенилгидразином и с солянокислым гидроксилaminом, то проводят специальные реакции на альдегидную группу. Аммиачный раствор оксида серебра окисляет альдегиды до кислот. Выделяющееся при этом металлическое серебро оседает на стенках сосуда в виде зеркального слоя (реакция «серебряного зеркала»):



В маленькой пробирке смешивают 1 мл свежеприготовленного 10%-го раствора нитрата серебра и 1 мл 2М раствора гидроксида натрия. В смесь по каплям вносят 25%-й раствор аммиака до растворения выпавшего осадка гидроксида серебра. Добавляют несколько капель исследуемого раствора вещества в спирте. При наличии альдегида быстро начинается выделение серебра на стенках пробирки.

Подобную реакцию дают также многоатомные фенолы, diketоны и некоторые ароматические амины.

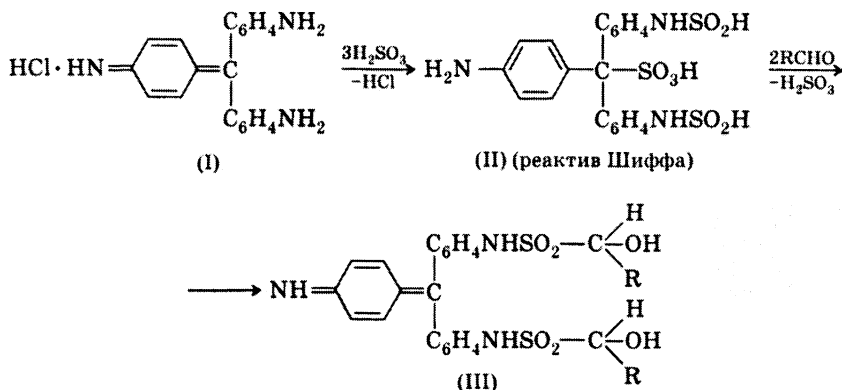
► Внимание! Аммиачные растворы нитрата серебра немедленно после реакции вылить в соляную кислоту (специальная склянка для отходов серебра у лаборанта), а посуду обмыть водой, так как при стоянии образуется чрезвычайно взрывчатое гремучее серебро, взрывающееся без всяких причин. ◀

Реакция с фуксинсернистой кислотой (реакция Шиффа). Все альдегиды, метилкетоны (содержащие группу $\text{CH}_3-\text{C}-$)



и простейшие алициклические кетоны дают цветную реакцию с раствором фуксинсернистой кислоты.

Химизм реакции заключается в следующем. Ярко-розовый раствор фуксина (I) обесцвечивается при обработке сернистой кислотой. При добавлении альдегида от бесцветного продукта присоединения (II) отщепляется молекула сернистой кислоты и снова — вследствие образования хинондной формы (III) — появляется фиолетово-пурпурное окрашивание:

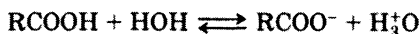


В микропробирке к 1 мл свежеприготовленного бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты прибавляют каплю или кристаллик исследуемого вещества. Встряхивают. При наличии в исследуемом веществе альдегида через несколько минут появляется интенсивная розово-фиолетовая окраска.

Примечание. 0,2 г фуксина растворяют в 200 мл дистиллированной воды, затем добавляют 2 г гидросульфита натрия и 2 мл концентрированной HCl. Если через 20 мин жидкость не обесцветится, добавляют 0,1 г активированного угля и встряхивают, а затем фильтруют. Раствор хранят в темной склянке.

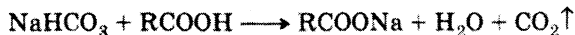
Карбоксильная группа

Реакция на кислотность среды. Карбоновые кислоты, будучи кислотами средней силы ($K_1 \approx 10^{-3} - 10^{-5}$), приближаются по силе к фосфорной кислоте ($K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$), заметно диссоциируют в водном растворе и окрашивают лакмус или конго:



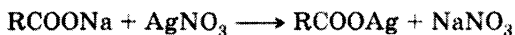
Раствор исследуемого вещества в воде (~10%-й) наносят на бумажку конго. Алифатические и ароматические карбоновые кислоты окрашивают ее в темно-синий цвет, довольно быстро бледнеющий. Аналогичную реакцию дают также сульфокислоты, нитрофенолы и некоторые другие соединения с «кислым» атомом водорода.

Реакция с гидрокарбонатом натрия. Карбоновые кислоты вытесняют из гидрокарбоната натрия оксид углерода(IV):



В маленькую пробирку наливают 2 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия и 0,2 мл 50%-го исследуемого раствора в спирте или воде. При наличии кислоты выделяются пузырьки CO_2 .

Образование нерастворимых солей. Как правило, свинцовые и серебряные соли карбоновых кислот сложного строения плохо растворимы в воде и выпадают в виде белых осадков:



Исследуемый раствор (~1 мл) осторожно нейтрализуют 5%-м раствором гидроксида натрия до pH7—8 по универсальной индикаторной бумажке. Добавляют несколько капель концентрированного водного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или AgNO_3 . При наличии карбоновой кислоты мгновенно выпадает объемистый белый осадок. В случае нитрата серебра осадок быстро темнеет на свету.

Производные карбоновых кислот обычно определяют, переводя их предварительно в карбоновые кислоты.

Углеводы

Общая реакция на углеводы с α -нафтолом (реакция Молиша). При действии серной кислоты на самые различные углеводы (кроме моносахаридов) первоначально идет гидролиз. Образующийся моносахарид конденсируется в 5-оксиметилфурфурол. Последний конденсируется с двумя молекулами α -нафтола в хиноидную структуру, подвергающуюся сульфированию. Образуется ярко окрашенное красно-фиолетовое соединение хиноидного типа.

В 1 мл воды вносят около 0,01 г углевода (или сырья, содержащего углеводов) и 2 капли свежеприготовленного 10%-го спиртового раствора α -нафтола. Смесь слегка мутнеет из-за выпадения α -нафтола. Осторожно из маленькой пипетки по стенке пробирки приливают 1 мл концентрированной H_2SO_4 так, чтобы она опустилась на дно, не смешавшись с водным слоем. При наличии в исследуемом веществе углеводов на границе слоев появляется красно-фиолетовое кольцо. Реакция очень чувствительна, и необходимо следить, чтобы в реакционную смесь не попали углеводные загрязнения.

Взаимодействие сахаров с солями меди(II) в щелочном растворе (реакция Троммера). В 2 мл 2%-го раствора моно- или дисахарида вливают 1 мл 2М раствора NaOH и 2 капли 5%-го раствора CuSO_4 . выпадающий гидроксид быстро растворяется, давая темно-синий раствор вследствие образования хелатов меди (см. с. 134) по расположенным рядом оксигруппам. Медленно нагревают верхнюю часть пробирки в пламени горелки до начала кипения. В присутствии восстанавливающих (глюкоза) сахаров синий цвет исчезает, выделяется желтый или красно-коричневый осадок; если сахара невосстанавливающие (сахароза), то изменения окраски не происходит.

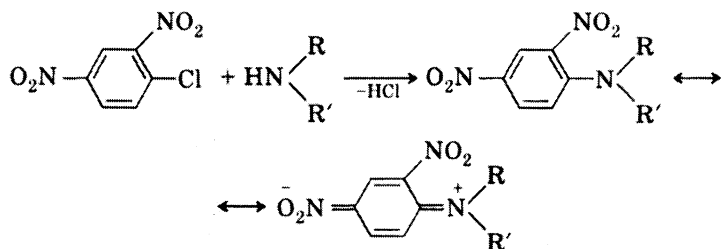
Взаимодействие альдоз с аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»). Альдегидная группа альдоз, как и обычная альдегидная группа, реагирует с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ с выделением металлического серебра. Химизм процесса и методику проведения реакции см. с. 136.

Реакция Селиванова на фруктозу (на кетозы). Смешивают 1 мл 3%-го раствора фруктозы с 2 мл реактива Селиванова и нагревают 2—3 мин на кипящей водяной бане. Появление ярко-красного окрашивания указывает на присутствие кетозы.

Реактив Селиванова готовят растворением 0,05 г резорцина в 100 мл соляной кислоты (1:1).

Амины

Обнаружение аминогруппы по реакции с 2,4-динитрохлорбензолом. В бесцветном 2,4-динитрохлорбензоле атом хлора весьма подвижен и в мягких условиях реагирует с аминами, образуя окрашенные в желтый цвет продукты конденсации:

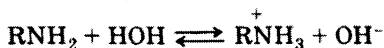


Реакция проходит только со свободными основаниями.

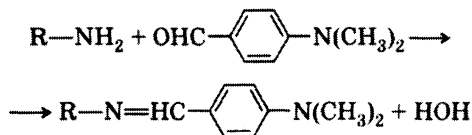
К 1—2 каплям исследуемого эфирного раствора вещества в микропробирке прибавляют 1—2 капли 1%-го эфирного раствора 2,4-динитрохлорбензола и выпаривают эфир на водяной

бане. Желтое или бурое остающееся пятно указывает на наличие аминов. Гетероциклы, содержащие атом азота с основными свойствами, также дают положительную реакцию (пиридин, хинолин, имидазол, пурин и т. д.).

Исследование основности аминов. Исследуемый водный раствор желательно испытать на универсальную индикаторную бумагу или фенолфталеин. Хотя основность аминов колеблется весьма сильно ($pK_a \approx 5$ для анилина и $pK_a \approx 10$ для алифатических аминов), но в случае алифатических аминов эта простая проба позволяет сразу установить их присутствие:



Обнаружение первичных аминов реакцией с *n*-диметиламинобензальдегидом (реакция Эрлиха). Соединения с первичной аминогруппой реагируют с *n*-диметиламинобензальдегидом, образуя желтые основания Шиффа:



Окрашенные соединения дают также некоторые гетероциклические соединения (индол и др.). Но в этих случаях обычно требуется добавить следы кислоты.

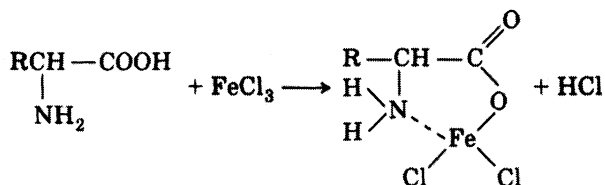
Каплю насыщенного бензольного раствора *n*-диметиламинобензальдегида помещают на полоску фильтровальной бумаги. Наносят каплю исследуемого эфирного раствора и помещают в сушильный шкаф (100 °С) на 3—4 мин. При положительной реакции появляется желто-оранжевое пятно.

Обнаружение третичных аминов по реакции с лимонной кислотой и уксусным ангидридом. Каплю раствора (2 г лимонной кислоты в 100 мл уксусного ангидрида) смешивают с кристалликом или каплей исследуемого вещества. Нагревают смесь на кипящей водяной бане. При наличии третичных аминов появляется пурпурно-красное окрашивание. Химизм процесса не установлен.

Аминокислоты. Белки

Все описываемые ниже качественные реакции приведены для α -аминокислот, имеющих наиболее важное значение в жизни организмов. Аминокислоты других типов обычно обнаруживают, используя качественные реакции на амино- и карбоксильную группы.

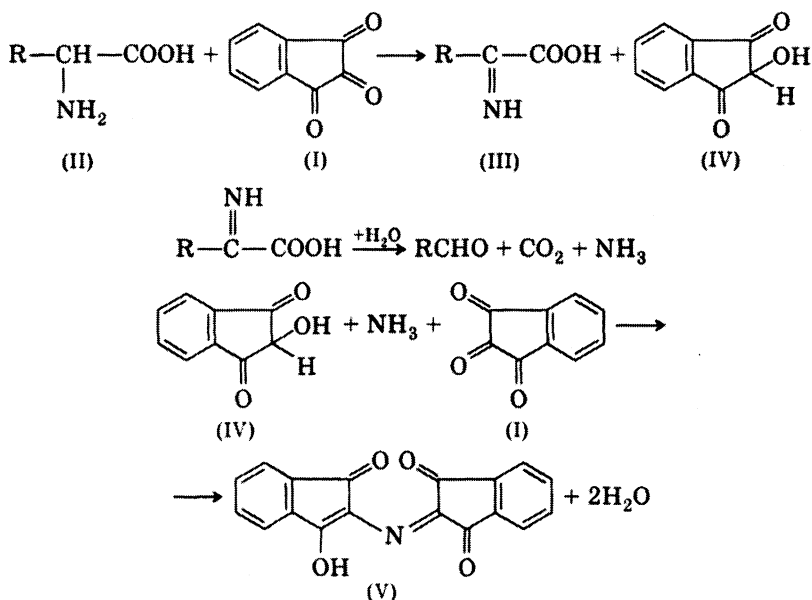
Реакция аминокислот с FeCl_3 . При действии FeCl_3 в водных растворах на аминокислоты образуются хелаты, окрашенные в красный цвет:



При добавлении минеральных кислот окраска исчезает.

К 0,05 г α -аминокислоты, растворенной в 1 мл воды, добавляют каплю 3%-го раствора FeCl_3 . Возникшая красная окраска доказывает присутствие аминокислот¹.

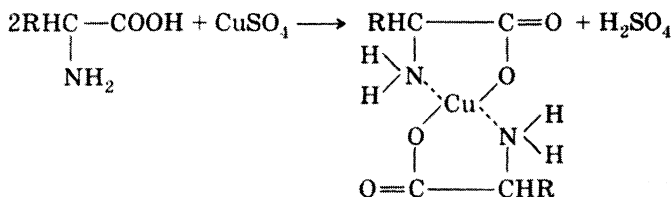
Реакция с нингидрином. Трикетогидринден (I) дегидрирует аминокислоту (II) до иминокислоты (III), превращаясь в спирт (IV). Иминокислота разлагается, образуя альдегид, CO_2 и NH_3 . Последний конденсируется с избытком нингидрина (I) и спиртом (IV), давая сине-фиолетовый краситель (V):



В 1 мл 1%-го раствора аминокислоты вливают каплю 0,03%-го раствора нингидрина. Смесь в микропробирке нагревают до кипения. Появление желтой, красной или синей окраски подтверждает присутствие аминокислоты.

¹ См. также реакцию фенолов и енолов (с. 134).

Реакция с солями меди. В слабых кислотах среды аминокислоты дают с солями меди ярко-синие хелаты:



Для сдвига равновесия реакции вправо ее лучше проводить в буферном растворе с добавкой ацетата натрия.

В 1 мл 1%-го раствора аминокислоты вносят кристаллик медного купороса и кристаллик ацетата натрия. В присутствии аминокислоты раствор становится густо-синим.

Ксантопротеиновая реакция на белки. В пробирку вносят около 1 мл 10%-го раствора яичного альбумина и 1 мл концентрированной азотной кислоты.

Примечание. Белок куриного яйца отделяют от желтка, растворяют при размешивании в 200 мл воды и фильтруют через вату.

Образующийся при нагревании сгусток белка окрашивается в желтый цвет, который от добавления крепкого раствора аммиака переходит в оранжевый. Окрашивание возникает в результате нитрования остатков ароматических аминокислот белковой молекулы.

Ксантопротеиновая реакция обнаруживает наличие в белке одиночных или конденсированных ароматических ядер, т. е. остатков таких кислот, как фенилаланин, тирозин, триптофан. Желтое окрашивание появляется в результате нитрования этих ядер азотной кислотой и образования полинитросоединений. Переход в щелочной среде желтой окраски подобных веществ в оранжевую обусловлен образованием более интенсивно окрашенных анионов.

Кислотные альбуминаты, образующиеся при энергичном действии кислот на белки, нерастворимы в воде и в разбавленных растворах солей, но хорошо растворяются в щелочах и разбавленных кислотах. Кислотные альбуминаты связывают значительно большее количество щелочи, чем исходный белок.

Чистый желатин не содержит аминокислот, перечисленных выше, и не дает ксантопротеиновой реакции.

Биуретовая реакция на белки. В пробирку с 1 мл 10%-го раствора яичного альбумина вливают 1 мл 10%-го раствора гидроксида натрия и 2 капли 2%-го раствора медного купороса. Появляется красно-фиолетовое окрашивание, указываю-

щее на наличие в белковой молекуле пептидных связей $-\text{CO}-\text{NH}-$.

Продукты распада белка — полипептиды — также дают биуретовую реакцию. Цвет образующихся медных комплексов определяется числом аминокислот, связанных пептидной связью. Дипептиды дают синюю окраску, трипептиды — фиолетовую, а тетрапептиды и более сложные пептиды — красную. Фиолетовый цвет медного комплекса с белком в условиях проведения биуретовой реакции указывает на преобладание в сложной белковой частице трипептидных группировок (это подтверждается и другими данными).

Некоторые атомные группы, как $-\text{CS}-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{NH})\text{NH}-$, накапливаясь в молекуле, также дают биуретовую реакцию. При ее проведении следует избегать избытка медной соли, так как образующийся в этом случае синий гидроксид меди(II) маскирует появление фиолетовой окраски.

Реакция на серу в белках. В 1 мл 10%-го раствора яичного альбумина вливают 1 мл 30%-го раствора гидроксида натрия и 3—4 капли раствора ацетата свинца. При кипячении выделяется коричнево-черный осадок сульфида свинца.

Реакция Миллона. При использовании реакции Миллона как реакции на белок основываются на присутствии в большинстве белков тирозина, являющегося замещенным фенолом.

К 1 мл 10%-го раствора яичного белка прибавляют 1 мл реактива Миллона и нагревают смесь в пробирке. Образование кирпично-красного сгустка указывает на присутствие белка.

Реактив Миллона готовят растворением 1 г ртути в 2 мл концентрированной HNO_3 ($d = 1,42$) сначала на холоду, а затем при нагревании ► осторожно, под тягой! ◄ Реактив разбавляют двойным объемом воды, оставляют на 2 ч и декантацией сливают с осадка.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕИЗВЕСТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ (курсовая работа в рамках УИРС)

В процессе обучения и последующей практической или научно-исследовательской деятельности работники сельского хозяйства, особенно агрохимии и почвоведы, сравнительно часто сталкиваются с необходимостью идентификации того или иного органического соединения, выделенного ими из биологических объектов. В основном это будут уже известные органиче-

ские соединения различных классов, однако для их конкретного отнесения необходимо уметь их точно идентифицировать. Конечно, можно обратиться в таких случаях за помощью к химику-органику, однако, поскольку методы идентификации простых соединений в большинстве своем не очень сложны, существенная экономия времени будет достигнута, если сам исследователь сможет выполнить эту работу. Поэтому после практикума по аналитической части органической химии студенты выполняют учебно-исследовательскую работу (в рамках курсовой работы) по выделению, очистке и идентификации неизвестного органического вещества.

Студент получает жидкое или твердое органическое вещество; это соединение он должен очистить и идентифицировать, т. е. установить, во-первых, к какому классу соединений оно относится, и, во-вторых, точно определить его. В более сложном варианте дается смесь (но обычно не более двух) соединений, тогда первоначально необходимо разделить ее на отдельные соединения.

Поэтому прежде всего нужно определить, сколько индивидуальных соединений содержит исследуемая проба. Следует учитывать, что, кроме того, в пробе могут находиться механические примеси (стекло, песок, уголь) и примеси, придающие нехарактерную окраску органическому соединению, хотя эти красящие примеси будут присутствовать в очень небольшом количестве. Нехарактерную темную окраску часто приобретают легко окисляющиеся соединения при хранении на воздухе (фенолы, ароматические амины и др.).

Пробу на индивидуальность проводят с помощью тонкослойной хроматографии, используя в качестве адсорбента оксид алюминия или силикагель, либо готовые пластинки силифола. При хроматографировании нужно использовать несколько систем растворителей (элюентов) или различные адсорбенты: наличие только одного основного пятна при хроматографировании в различных условиях с большой степенью вероятности свидетельствует о присутствии только одного органического вещества в пробе. Смесь двух веществ в общем случае должна проявляться в виде двух хроматографических пятен; однако при неудачном выборе элюента нередко происходит наложение пятен друг на друга, поэтому и рекомендуется использовать несколько систем элюентов. Элюенты следует подбирать таким образом, чтобы величина R_f хроматографического пятна находилась в интервале 0,2—0,8. Хроматограммы бесцветных органических соединений проявляют чаще всего в камере с иодом или наблюдая люминесцен-

цию пятен при освещении УФ-светом в темноте. Препаративная хроматография может быть с успехом использована для разделения смеси органических веществ; пропускание раствора органического вещества через адсорбент служит также методом очистки от различных примесей.

Твердые вещества можно разделить, используя их различную растворимость в том или ином растворителе. Повторная кристаллизация служит методом очистки от примесей. Так, кристаллизация с добавлением активированного угля часто позволяет освободиться от окрашенных примесей. Чистое индивидуальное органическое вещество обладает характерными, присущими только ему константами, и его очистку следует проводить до тех пор, пока эти константы не перестанут изменяться. Твердое вещество должно иметь четкую, в пределах 1—2 °С, температуру плавления (т. пл.); при повторной кристаллизации вещества его температура плавления не должна меняться. Следует заметить, что примеси, как правило, понижают температуру плавления органического вещества и, главное, делают интервал плавления более растянутым. Поэтому после очередной кристаллизации по мере освобождения вещества от примесей температура плавления повышается и становится более четкой.

Характерными константами жидкого органического вещества являются температура кипения (т. кип.), показатель преломления (n_D) и плотность (d). Чистое вещество кипит в пределах 1—2 °С и не изменяет показателя преломления и плотности при повторных перегонках.

Индивидуальной характеристикой органического вещества является его ИК-спектр.

Следует отметить, что даже начинающий исследователь часто только по данным ИК- и УФ-спектроскопии может сделать вывод об отнесении вещества к тому или иному классу химических соединений, не проводя кропотливых химических реакций. Крайне просто задача решается в большинстве случаев с применением ПМР-спектроскопии.

Идентификацию соединения проводят путем установления идентичности констант (т. пл., т. кип., R_f , n_D и др.) как самого определяемого соединения, так и его производных с константами заведомо известных веществ, приведенных в таблице производных для идентификации. Исследование проводят в такой последовательности.

Изучают физические свойства соединения: агрегатное состояние, цвет, запах, температуры кипения и плавления, растворимость и отношение к прокаливанию. По этим данным можно иногда сразу определить класс соединений, к которому

относится анализируемое вещество, что значительно сократит число последующих операций.

Определяют качественный состав, т. е. делают пробы на присутствие углерода, водорода, азота, галогенов, серы. При отсутствии того или иного из перечисленных элементов можно не делать качественных реакций на содержащие их функциональные группы. (Огромную пользу в идентификации соединения приносит знание количественного элементного состава вещества. Однако количественный элементный анализ может быть выполнен только в специально оборудованной лаборатории или на автоматических приборах — С-, Н-, N-анализаторах.)

Открывают отдельные функциональные группы и устанавливают класс анализируемого вещества.

Переводят вещество в одно или два наиболее характерных для данного класса производных, по константам которых делают вывод о точном строении вещества (идентификация).

Подтверждают структуру соединения, сняв или получив от преподавателя УФ-, ИК- и ПМР-спектры вещества.

Результаты всех исследований оформляют как курсовую работу.

1. Предварительное исследование вещества

Исследование начинают с описания внешних свойств вещества: агрегатного состояния, цвета, запаха. Если вещество твердое, то записывают какое — кристаллическое (иглы, пластинки, призмы и т. п.), микрористаллическое, аморфное. Обращают внимание, однородное это вещество или нет. Записывают его окраску. К числу окрашенных относятся хиноны, некоторые альфа-дикетоны, азо-, нитрозо-, нитропроизводные, некоторые полигалогенопроизводные, соединения с большим числом сопряженных связей. Отмечают, сохраняется ли окраска при перекристаллизации и перегонке, т. е. присуща она веществу или обусловлена примесями. У кристаллических веществ определяют температуру плавления, у жидких — температуру кипения, показатель преломления света.

Записывают константы вещества; цвет и запах чистого вещества. Многие органические соединения обладают специфическим запахом, по которому при навыке можно определить, к какому классу они относятся (эфирь, фенолы, нитросоединения, амины и др.).

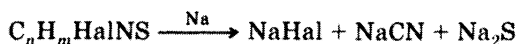
Прокаливание. Помещают на крышку тигля (твердое — на кончик шпателя) 0,1 мл (0,1 г) вещества. Осторожно вносят

его в верхнюю или боковую часть бесцветного пламени горелки, постепенно продвигая крышку в более горячую часть пламени. Внимательно наблюдают за происходящими изменениями вещества. Записывают характер плавления (разлагается ли вещество) и горения (быстрое, со вспышкой, медленное), цвет пламени, запах. Если вещество горит слабосветящим пламенем (почти голубое), это указывает на присутствие в нем кислородсодержащих функциональных групп. Желтое светящееся (копящее) пламя характерно для богатых углеродом соединений (ароматические и ацетиленовые углеводороды).

Определение растворимости. По растворимости вещества в различных растворителях можно сделать заключение о наличии в веществе тех или иных функциональных групп. Кроме того, определение растворимости позволяет подобрать подходящий растворитель для перекристаллизации вещества («подобное растворяется в подобном»). Растворимость целесообразно исследовать в следующих растворителях: вода, 6%-е растворы гидроксида натрия, гидрокарбоната натрия, соляной кислоты; концентрированная серная кислота, этиловый спирт, бензол, петролейный эфир, уксусная кислота. В пробирку вносят одну каплю жидкого или 0,01 г твердого соединения и по каплям ~0,2 мл (10 капель) растворителя. После каждой прибавленной порции растворителя пробирку взбалтывают. Если соединение полностью растворимо, то его регистрируют как растворимое. Если вещество плохо растворяется или не растворяется при комнатной температуре, нагревают смесь до кипения. В случае плохой растворимости в неорганических растворителях нерастворившееся вещество отделяют, а раствор нейтрализуют и наблюдают, не выделяется ли из него исходное соединение. Помутнение нейтрализуемого фильтрата указывает на свойства веществ: кислые, если растворителем была щелочь или сода; основные — кислый растворитель. При внесении вещества в раствор гидрокарбоната нужно обратить внимание, выделяется ли оксид углерода(IV).

2. Качественный анализ

Азот, серу, галоген можно обнаружить в одной порции вещества¹, сплавив его с натрием:



¹ Если вещество жидкое, предварительно убедитесь, что **это не кислота** (иначе возможен взрыв).

Растворив сплав, проводят качественные реакции на ионы Hal^- , S^{2-} , CN^- .

В пробирку помещают ~0,1 г вещества. Закрепляют пробирку в штативе наклонно в вытяжном шкафу! Вносят в нее небольшой кусочек (с четверть горошины) очищенного натрия. Осторожно нагревают до темно-красного каления и быстро опускают пробирку в стакан с 5 мл дистиллированной воды осторожно, надеть очки! Раствор отфильтровывают от осколков стекла и разливают в несколько пробирок на отдельные порции по 1—1,5 мл. Каждую порцию используют для проведения качественной реакции (фильтрат должен быть бесцветным). Делают пробы Бельштейна и с нитратом серебра на галогены, на серу с ацетатом свинца и на азот.

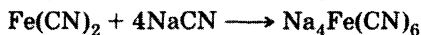
Качественные реакции на галогены

Проба Бельштейна. Галогены можно обнаружить в исследуемом веществе, не прибегая к сплавлению его с натрием. Конец медной проволоки изгибают в маленькую петлю и прокалывают ее в пламени горелки до исчезновения зеленой окраски пламени. Дают проволоке остыть, погружают ее в исследуемое вещество и снова нагревают в пламени горелки. Зеленое окрашивание пламени свидетельствует о наличии галогенов. Эта реакция обладает исключительно высокой чувствительностью (положительную реакцию могут дать и примеси! Поэтому ее положительный результат всегда следует перепроверить реакцией с нитратом серебра):



Фильтрат, полученный после разложения исследуемого вещества сплавлением с натрием, подкисляют азотной кислотой до кислой реакции и добавляют водный раствор нитрата серебра. Выпадает творожистый осадок галогенида серебра белого (хлор), желтоватого (бром) и ярко-желтого (иод) цвета.

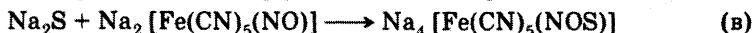
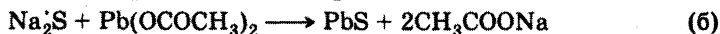
Качественная реакция на азот



К фильтрату прибавляют кристаллик железного купороса или 2 капли свежеприготовленного его раствора. Кипятят одну минуту. Вносят каплю раствора соли Fe^{3+} . Подкисляют

соляной кислотой (5—6 капель). При наличии в испытуемом веществе азота выпадает осадок берлинской лазури или появляется ярко-синее окрашивание.

Качественная реакция на серу



Для обнаружения иона S^{2-} одну порцию фильтрата подкисляют соляной кислотой. Характерный запах сероводорода укажет на наличие двухвалентной серы (а). В другой пробирке фильтрат подкисляют уксусной кислотой и добавляют раствор ацетата свинца. При наличии S^{2-} образуется черный осадок PbS . В случае небольшого количества серы вместо выпадения осадка раствор только окрашивается в коричневый цвет (б). К третьей порции фильтрата добавляют несколько капель разбавленного раствора нитропрусида натрия. Появление сине-фиолетовой окраски тионитрокомплекса указывает на присутствие серы (в).

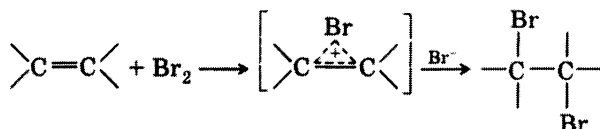
3. Открытие функциональных групп

Основываясь на результатах исследования физических свойств и качественного состава соединения, определяют ориентировочно возможный класс анализируемого вещества. Затем делают качественные реакции на предполагаемые функциональные группы. Допустим, установлено: вещество жидкое, бесцветное, не содержит азота, галогенов и серы, хорошо растворяется в воде, имеет нейтральную реакцию, кипит при 78°C . Предположительно, такое вещество может быть спиртом, альдегидом, кетоном. Для уточнения делают качественные реакции только на спиртовую, альдегидную и кетонную группы. Следует брать небольшие пробы (0,1—0,15 г) вещества, сохраняя основную массу для получения производных и (часть как резерв) для заключительных специфических реакций на данное индивидуальное вещество.

Прежде чем проводить ту или иную реакцию с анализируемым веществом, целесообразно поставить опыт с заведомо известным соединением данного класса. И только овладев методикой выполнения операции и убедившись в хорошем качестве реактивов, следует переходить к пробам с анализируемым веществом.

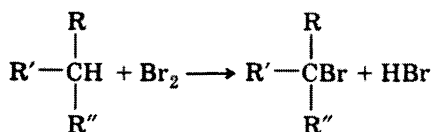
Кратная связь

Реакция с бромом. Подавляющее большинство соединений, содержащих кратную связь (двойную, тройную или их комбинации, за исключением ароматических систем), легко присоединяют бром:



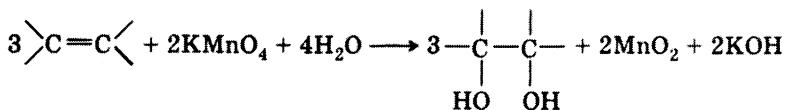
Реакцию проводят обычно в уксусной кислоте или тетрахлориде углерода. К раствору 0,1 г или 0,1 мл вещества в 2—3 мл ледяной уксусной кислоты, помещенному в маленькую пробирку, добавляют по каплям, встряхивая, 1%-й раствор брома в ледяной уксусной кислоте. При наличии в веществе кратной связи раствор мгновенно обесцвечивается.

В отдельных случаях соединения, содержащие водород, легко замещающийся на бром (анилин, фенол, кетоны, некоторые третичные углеводороды), также обесцвечивают раствор брома. Однако при этом выделяется бромоводород, который легко определяют с помощью влажной лакмусовой бумажки или конго:



В этом случае реакцию удобнее проводить в CCl_4 , в котором HBr нерастворим.

Реакция с перманганатом калия. В слабощелочной среде KMnO_4 окисляет двойную связь в большинстве соединений до гликольной группировки (реакция Вагнера), восстанавливаясь при этом в диоксид марганца:



Наиболее подходящие растворители (если вещество нерастворимо в воде) — чистые пиридин и ацетон.

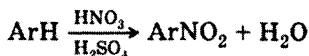
К раствору ~0,1 г или 0,1 мл вещества в 2—3 мл растворителя (вода, ацетон или пиридин), помещенному в маленькую пробирку, приливают, встряхивая, по каплям 0,2%-й раствор

перманганата калия. При наличии в исследуемом соединении кратных связей фиолетовая окраска почти мгновенно исчезает и появляется коричневый цвет диоксида марганца. Некоторые насыщенные соединения (малоновый эфир, альдегиды, ароматические амины и др.) тоже обесцвечивают перманганат, но в этих случаях реакция протекает значительно медленнее.

Ароматические соединения

Использование нижеприведенных реакций основано на способности ароматических соединений легко вступать в реакции нитрования или алкилирования с образованием окрашенных соединений.

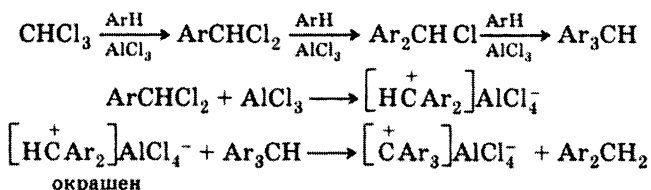
Нитрование:



К ~0,1 г или 0,1 мл вещества в колбе на 10 мл добавляют, непрерывно встряхивая, 3 мл нитрующей смеси (1 ч. дымящей азотной кислоты и 1 ч. концентрированной серной кислоты). Смесь нагревают 5 мин на водяной бане при 45—50 °С и выливают на 10 г измельченного льда. Если выпадает твердое вещество или образуется нерастворимое в воде масло желтого цвета, то с большой вероятностью можно предположить наличие ароматической системы.

Алкилирование хлоридом алюминия и хлороформом.

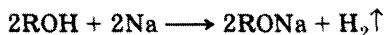
Ароматические углеводороды и их галогенопроизводные при взаимодействии с хлороформом и хлоридом алюминия дают окрашенные в интенсивный оранжевый или красный цвет соединения:



В пробирку наливают 2 мл сухого хлороформа и помещают 0,1 г (0,1 мл) вещества. Тщательно перемешав содержимое, пробирку наклоняют, чтобы смочить ее стенки веществом. Добавляют 0,5—1,0 г безводного хлорида алюминия так, чтобы некоторое количество порошка попало на стенки выше уровня жидкости пробирки. Окрашивание раствора и порошка на стенке пробирки говорит о наличии ароматического ядра.

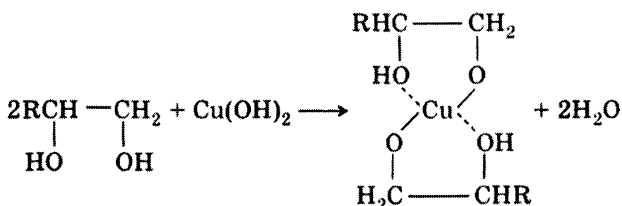
Открытие гидроксильных групп

Реакция с металлическим натрием



Спирты, содержащие от 3 до 8 атомов углерода, удобно открывать реакцией с натрием. К 0,3 мл безводного жидкого вещества или к раствору твердого вещества в бензоле осторожно добавляют кусочек (0,05 г) натрия. Растворение натрия, сопровождающееся выделением водорода, указывает на присутствие активного атома водорода.

Реакция с гидроксидом меди(II). Двух-, трех- и многоатомные спирты с соседними гидроксильными группами легко можно определить по их способности растворять свежеприготовленный гидроксид меди(II), в результате чего образуются красивые темно-голубые растворы соответствующих производных (гликолятов, глицератов и т. д.):



В пробирку наливают 0,5 мл 3%-го раствора сульфата меди и 1 мл 10%-го раствора гидроксида натрия. Выпадает голубой осадок гидроксида меди(II). Если при добавлении 0,1 г исследуемого вещества осадок растворяется, а раствор окрашивается в ярко-синий цвет, то вещество содержит две или больше рядом расположенные гидроксильные группы.

Реакция с соляной кислотой. Спирты в реакции с концентрированными галогеноводородными кислотами замещают гидроксильную группу на галоген, образуя нерастворимые в воде галогенопроизводные:



В зависимости от условий реакции первичные, вторичные и третичные спирты реагируют с различной скоростью. По этому признаку можно отличить одни спирты от других. Так, третичные спирты легко и быстро при обычной температуре взаимодействуют с соляной кислотой, в то время как первичные и вторичные спирты при этих условиях заметно с ней не реагируют. В присутствии хлорида цинка третичный спирт реагирует быстро, вторичный — несколько медленнее, а первичный

остается без изменения. Реакцию проводят одним из двух приведенных ниже способов.

1. К 1 мл анализируемого вещества прибавляют 6 мл реактива Лукаса (насыщенный раствор безводного хлорида цинка в концентрированной соляной кислоте). Пробирку закрывают пробкой, встряхивают и оставляют стоять на 10 мин. Первичные спирты образуют гомогенный раствор, который часто окрашивается в темные тона, но остается прозрачным (реакция не идет). Вторичные дают растворы, которые в первые 10 мин мутнеют, выделяют капельки галогенопроизводного. Третичные спирты в первые 5 мин образуют алкилхлорид в виде несмешивающегося с водой и оседающего на дно слоя.

2. К 1 мл спирта прибавляют 6 мл раствора концентрированной соляной кислоты. Смесь взбалтывают и оставляют стоять, внимательно наблюдая за состоянием смеси 2 мин. Третичные спирты в этих условиях образуют нерастворимый в кислоте алкилхлорид, а первичные и вторичные не образуют.

Открытие фенолов и енолов

Реакция с хлоридом железа(III). Растворяют 1 каплю (кристалл) вещества в 2 мл этилового спирта. Добавляют 2 капли 1%-го раствора хлорида железа(III). Обычно появление окрашивания от синего до фиолетового указывает на присутствие фенола (кроме гидрохинона, пикриновой кислоты), от кроваво-красного до василькового — алифатических енолов. В отличие от енолов фенолы четче дают реакцию в присутствии воды.

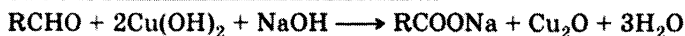
Открытие альдегидов и кетонов

Общей качественной реакцией для обнаружения и альдегидов, и кетонов является образование осадка 2,4-динитрофенилгидразона при взаимодействии исследуемого карбонильного соединения с раствором 2,4-динитрофенилгидразина (см. с. 135).

Открытие альдегидов основано на их легкой окисляемости.

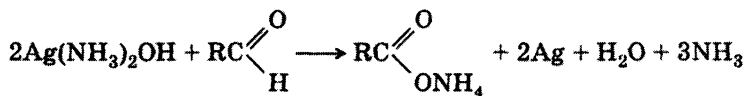
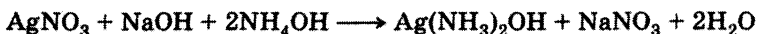
Реакция с фуксинсернистой кислотой. К 1 мл свежеприготовленного раствора фуксинсернистой кислоты прибавляют каплю (кристалл) исследуемого вещества и встряхивают. При наличии в исследуемом веществе альдегидной группы через несколько минут появляется интенсивная розово-фиолетовая окраска.

Реакция с фелинговой жидкостью:



Нагревают 0,05 г вещества 5 мин с 2—3 мл фелинговой жидкости (щелочной раствор гидроксида меди(II) и винной кислоты) на кипящей водяной бане. Выпадение оранжевого осадка оксида меди(I) подтверждает присутствие альдегидной группы.

Реакция «серебряного зеркала». Аммиачный раствор оксида серебра окисляет альдегиды до кислот. Выделяющееся при этом металлическое серебро оседает на стенках сосуда в виде зеркального слоя (реакция «серебряного зеркала»):



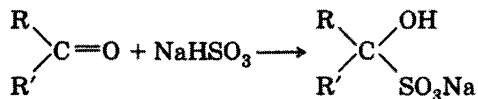
В маленькой пробирке смешивают 1 мл свежеприготовленного 10%-го раствора нитрата серебра и 1 мл 2М раствора гидроксида натрия. В смесь по каплям вносят 25%-й раствор аммиака до растворения выпавшего осадка гидроксида серебра. Добавляют несколько капель исследуемого раствора вещества в спирте. При наличии альдегида через некоторое время начинается выделение серебра на стенках пробирки, иногда необходимо легкое нагревание горячей водой.

Подобную реакцию дают также многоатомные фенолы, diketоны и некоторые ароматические амины.

► Внимание! Осторожно! ◀ Аммиачные растворы нитрата серебра немедленно после реакции вылить в соляную кислоту (специальная склянка для отходов серебра у лаборанта); посуду обмыть водой, так как при стоянии образуется чрезвычайно взрывчатое гремучее серебро, взрывающееся часто безо всяких причин.

Метилкетоны и циклические кетоны типа циклогексанона проще всего открыть по реакции с гидросульфитом (бисульфитом) натрия. Но так как эту реакцию дают альдегиды, то необходимо одновременно провести одну из вышеизложенных реакций, чтобы сделать окончательный вывод о наличии метилкетона.

Образование гидросульфитного производного:



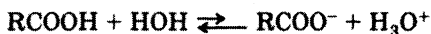
В пробирку вносят 2 мл водно-спиртового раствора гидросульфита натрия и 0,3 г исследуемого вещества. Пробирку закрывают пробкой и хорошо взбалтывают. Выпадение кристал-

лического осадка при отсутствии вышеприведенных реакций на альдегидную группу говорит о присутствии метилкетона или циклического кетона.

Открытие карбоновых кислот и их производных

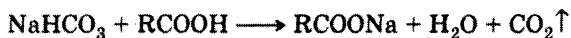
Карбоновые кислоты легко определить по их кислотности в водно-спиртовых средах (индикаторы) и по растворимости в щелочах.

Реакция на кислотность среды. Карбоновые кислоты, будучи кислотами средней силы ($K_1 = 10^{-3}—10^{-5}$), приближаются по силе к фосфорной кислоте ($K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$), отчетливо диссоциируют в водном растворе и окрашивают лакмус или конго:



Раствор исследуемого вещества в воде (~10%-й) наносят на бумажку конго. Алифатические и ароматические карбоновые кислоты окрашивают ее в коричневый цвет, довольно быстро бледнеющий. Аналогичную реакцию дают также сульфокислоты, нитрофенолы и некоторые другие соединения с «кислым» атомом водорода.

Реакция с гидрокарбонатом натрия. Карбоновые кислоты вытесняют из гидрокарбоната натрия оксид углерода(IV):



В маленькую пробирку наливают 2 мл насыщенного водного раствора гидрокарбоната натрия и 0,2 мл 50%-го раствора исследуемого вещества в спирте или воде. При наличии кислоты выделяются пузырьки CO_2 .

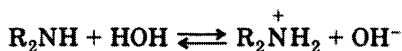
Сложные эфиры обнаруживают по их способности омыляться щелочами. Растворяют 0,1 г вещества в 3—5 мл спирта. Добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и по каплям такое количество 0,1М раствора гидроксида натрия в метиловом спирте, чтобы стало заметно красное окрашивание. Пробирку 5 мин нагревают на водяной бане при 40 °С. Исчезновение красного окрашивания указывает на образование кислоты в результате омыления сложного эфира.

Открытие аминов и аминокислот

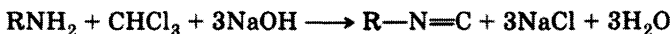
Амины растворяются в кислотах. Часто обладают характерным запахом. Амины жирного ряда, кроме того, имеют основную реакцию на лакмус и другие индикаторы.

Первичные амины открывают изонитрильной реакцией и реакцией Эрлиха, вторичные — реакцией с нитропруссидом натрия и ацетальальдегидом, третичные — реакцией с лимонной кислотой и уксусным ангидридом.

Определение основности аминов. Исследуемый раствор желательно испытать универсальной индикаторной бумагой или фенолфталеином. Хотя основность аминов колеблется весьма сильно ($pK_a \sim 5$ для анилина и $pK_a \sim 10$ для алифатических аминов), но при наличии алифатических аминов эта простая проба позволяет сразу установить их присутствие:

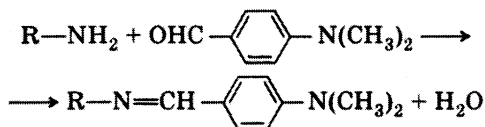


Изонитрильная проба:



Растворяют ~50 мг амина или его соли в 1 мл этилового спирта. Добавляют 2 мл разбавленного раствора гидроксида натрия и несколько капель хлороформа. Быстро нагревают до кипения. Сильный неприятный запах указывает на образование изонитрила и, следовательно, наличие в исследуемом веществе первичной аминогруппы.

Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом (реакция Эрлиха):



Каплю насыщенного бензольного раствора *n*-диметиламинобензальдегида помещают на полоску фильтровальной бумаги. Туда же наносят каплю эфирного раствора исследуемого вещества и помещают бумагу в сушильный шкаф (100 °С) на 3—4 мин. При положительной реакции появляется желто-оранжевое пятно.

Реакция с нитропруссидом натрия и уксусным альдегидом. Смешивают ~0,1 мл исследуемого вещества с 0,1 мл свежеприготовленного 1%-го раствора нитропруссиды натрия, содержащего 10% по объему уксусного альдегида. Смесь подщелачивают 1 мл 2%-го раствора соды. В присутствии вторичных алифатических аминов возникает синее или фиолетовое окрашивание.

Обнаружение третичных аминов по реакции с лимонной кислотой и уксусным ангидридом. Каплю раствора (2 г лимонной кислоты в 100 мл уксусного ангидрида) смеси-

вают с кристалликом или каплей исследуемого вещества. Нагревают смесь на кипящей водяной бане. При наличии третичных аминов возникает пурпурно-красная окраска. Химизм процесса не установлен.

4. Анализ ИК-, УФ- и ПМР-спектров исследуемого образца

После реакций на функциональные группы должен быть сделан вывод о принадлежности исследуемого образца к тому или иному классу органических веществ. Проверяют этот вывод, изучая спектры поглощения образца в ИК- и УФ-области и ПМР-спектры, если имеется возможность их снять. Если в лаборатории нет возможности снять спектры, то целесообразно снять спектры соединений, которые даются студентам для выполнения работы, в другом месте и размножить их на ксероксе. Тогда после выполнения реакций на функциональные группы нужно выдать студенту для анализа образцы спектров.

Совместное применение УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопии и химических методов исследования почти безошибочно определяет наличие всех имеющихся функциональных групп и значительно повышает степень надежности работы.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопия в основном применяется для определения различных функциональных групп и фрагментов молекулы. Если в некоторой атомной группировке колебания наблюдаются в узком интервале частот и проявляются в спектрах всех соединений, содержащих эту группировку, то такие колебания называются характеристическими. К числу характеристических частот относятся колебания связей $C=O$, $O-H$, $C-H$, $C=C$, NO_2 и др.

В ИК-спектрах шкала спектра обычно занимает область $500-4000\text{ см}^{-1}$, а по оси ординат оценивается поглощение падающего излучения (в %, но обычно приблизительно: сильное, среднее, слабое). Рассмотрим общие закономерности ИК-спектров наиболее важных классов органических соединений.

Алканы. ИК-спектры предельных углеводородов содержат полосы поглощения, связанные с колебаниями $C-S$ и $C-H$ -связей. Полосы углеводородов, связанные с характеристическими частотами $C-H$, находятся в трех областях: $3000-2800$, $1400-1300$ и около 700 см^{-1} .

Поглощение в области $3000\text{—}2800\text{ см}^{-1}$ обусловлено так называемыми валентными (ν) колебаниями C—H , т. е. связанными с растяжением или сжатием связей. Интенсивности полос зависят от числа имеющихся групп. Колебания CH_3 -группы обычно проявляются в виде двух пиков — при 2962 и 2872 см^{-1} ; пики при 2926 и 2853 см^{-1} относятся к CH_2 -группам, а CH -группа имеет слабую полосу поглощения при 2890 см^{-1} .

Поглощение в области $1400\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ и 700 см^{-1} обусловлено так называемыми деформационными (δ) колебаниями, т. е. такими, при которых происходят изменения валентных углов. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям скелета, относительно мало интенсивны и проявляются в области $1100\text{—}700\text{ см}^{-1}$, что связано с валентными колебаниями C—C -связей.

Область поглощения $700\text{—}1200\text{ см}^{-1}$, называемая также областью «отпечатков пальцев», является наиболее трудной для идентификации полос. Однако каждое соединение в этой области имеет свое индивидуальное поглощение, которое сильно меняется даже при небольших различиях в строении молекулы.

Алкены, сопряженные углеводороды, алкины. Для алкенов в ИК-спектрах наблюдается полоса поглощения в области $1640\text{—}1680\text{ см}^{-1}$, связанная с валентными колебаниями C=C -группировок.

Частота валентных колебаний =C—H наблюдается при $3010\text{—}3095\text{ см}^{-1}$. Полосы деформационных колебаний фрагмента H—C=C—H достаточно интенсивны для алкенов и располагаются при $1000\text{—}800\text{ см}^{-1}$. Поглощение при $970\text{—}965\text{ см}^{-1}$ характерно для *транс*-изомера.

Сопряжение двух C=C -связей приводит к появлению двух полос в области $1650\text{—}1600\text{ см}^{-1}$. У полиенов в этой области появляется несколько полос, иногда сливающихся в одну широкую.

Введение в молекулу углеводорода связи $\text{C}\equiv\text{C}$ приводит к поглощению в области $2300\text{—}2100\text{ см}^{-1}$. Для концевой ацетиленовой группы наблюдается узкая полоса поглощения =C—H связи при 3300 см^{-1} .

Ароматические углеводороды. Ароматические соединения характеризуются поглощением в трех областях: выше 3000 см^{-1} проявляются валентные колебания C—H -связей; в диапазоне $1600\text{—}1450\text{ см}^{-1}$ — скелетные колебания C—C -связей и, наконец, ниже 900 см^{-1} наблюдаются деформационные колебания C—H . По числу и положению полос в области ниже 900 см^{-1} можно определить тип замещения бензольного кольца, но обычно это делают по поглощению в области $1600\text{—}2000\text{ см}^{-1}$,

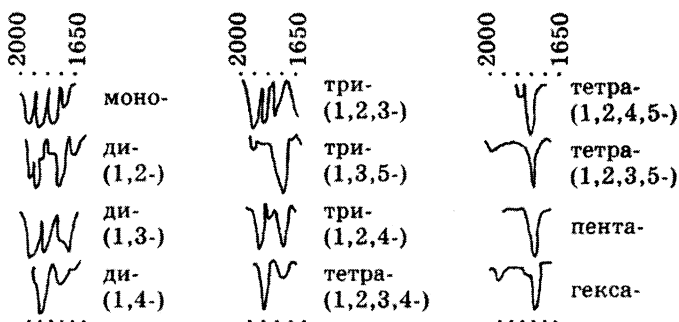


Рис. 101. Типичные контуры ИК-спектров замещенных ароматических соединений

где проявляются обертоны деформационных колебаний $C-H$. На рис. 101 приведены типичные контуры ИК-спектров в области $1650-2000\text{ см}^{-1}$ у производных бензола с разным числом и расположением заместителей.

Спирты, простые эфиры, амины. Наличие гидроксильной группы приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями связей $O-H$ и $C-O$. Наиболее характерные полосы поглощения появляются в областях $3600-3000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания $O-H$ -группы) и $1400-1000\text{ см}^{-1}$ (колебания, связанные с $C-O$ группировкой).

Полосы поглощения в ИК-спектрах аминов обусловлены колебаниями связей $N-H$ при $3500-3300\text{ см}^{-1}$ и $C-N$ при $1650-1500$ и $1360-1000\text{ см}^{-1}$, причем первичные амины имеют две полосы поглощения в длинноволновой области (ν_s и ν_{as}), а вторичные — только одну. У третичных аминов поглощение в этой области отсутствует.

Образование меж- и внутримолекулярных водородных связей для спиртов, а также первичных и вторичных аминов приводит к смещению полос поглощения $O-H$ и $N-H$ -связей в низкочастотную область.

Соединения, содержащие карбонильную группу. Спектры всех типов карбонильных соединений характеризуются интенсивным поглощением в области $1900-1580\text{ см}^{-1}$, обусловленным характеристическими колебаниями группы $C=O$. В алифатических альдегидах поглощение $C=O$ -группы наблюдается в интервале $1745-1720\text{ см}^{-1}$, в насыщенных кетонах частота $C=O$ -группы снижается до $1725-1705\text{ см}^{-1}$.

В карбоновых кислотах частота колебаний $C=O$ возрастает до $1790-1770\text{ см}^{-1}$. Кислоты можно также идентифицировать по поглощению при $3600-2500\text{ см}^{-1}$, связанному с наличием

ОН-групп. В сложных эфирах поглощение карбонильной группы наблюдается при $1750\text{--}1730\text{ см}^{-1}$. Очень высокие значения частот колебаний $\text{C}=\text{O}$ группы имеют галогенангидриды кислот — $1815\text{--}1770\text{ см}^{-1}$. Сопряжение $\text{C}=\text{O}$ группы с кратными связями снижает частоту колебаний $\text{C}=\text{O}$ для всех типов карбонильных соединений на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$.

Нитросоединения, галогенопроизводные, нитрилы. Соединения, имеющие нитрогруппы, имеют обычно две интенсивные полосы поглощения в интервалах $1650\text{--}1500$ и $1390\text{--}1250\text{ см}^{-1}$.

Для хлорпроизводных обычно наблюдается поглощение около 700 см^{-1} . Иод- и бромпроизводные поглощают при $600\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

Нитрилы имеют характеристическую полосу поглощения в интервале $2260\text{--}2215\text{ см}^{-1}$, обусловленную колебаниями группы $\text{C}\equiv\text{N}$.

Наиболее трудна для анализа область частот ниже 1500 см^{-1} . Обнаружение полосы в данном диапазоне само по себе не может служить достаточным основанием для ее однозначного отнесения и должно быть подтверждено нахождением в спектре других характеристических полос.

Разберем типичные примеры анализа ИК-спектров.

ПРИМЕР 1.

Неизвестное вещество имеет показанный на рис. 102 спектр. Важнейшей особенностью этого спектра является отсутствие полос валентных колебаний $\text{C}\text{--}\text{H}$ в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ и, следовательно, вещество вообще не содержит алкильных радикалов.

Две довольно интенсивные узкие полосы 3070 и 3110 см^{-1} по своему положению и контуру должны быть приписаны валентным колебаниям водорода при ароматических кольцах или двойных связях. Никаких других полос валентных колебаний водорода в спектре нет, так что, безусловно, отсутствуют такие функциональные группы, как OH , COOH , NH . Отсутствуют также тройные связи, но в области двойных связей имеются две не полностью разрешенные полосы 1550 и 1580 см^{-1} , которые можно приписать ароматическим кольцам или полиенам. В пользу ароматиче-

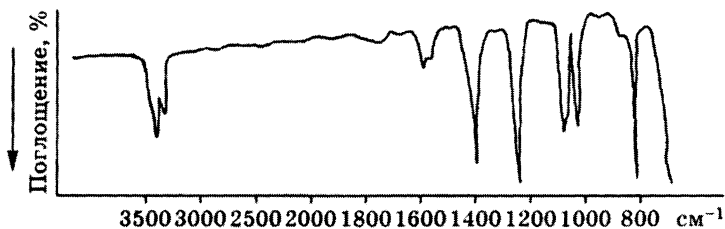


Рис. 102. Спектр неизвестного вещества

ских структур свидетельствует и наличие нескольких слабых полос в области 1650—2000 см^{-1} . Суммируя полученную информацию, можно утверждать, что речь идет скорее всего об ароматической структуре без алкильных цепей и водородсодержащих функциональных групп.

Рассмотрим общую схему расшифровки ИК-спектров.

Интерпретация ИК-спектра целесообразно начинать с его коротковолновой части ($> 1500 \text{ см}^{-1}$), где располагается большинство важных характеристических полос поглощения. В качестве полезного репера для первичной оценки можно использовать группу полос валентных колебаний СН-связей на участке от 2800 до 3000 см^{-1} . Далее следует рассмотреть участок 3000—3100 см^{-1} . Здесь могут быть полосы валентных колебаний водорода, связанного с sp^2 -углеродными атомами во фрагментах $=\text{CH}$ и $=\text{CH}_2$. В крайнем высокочастотном участке 3100—3700 см^{-1} могут находиться полосы валентных колебаний гидроксила, первичных и вторичных аминогрупп, а также ацетиленовых связей $\text{C}_{sp}-\text{H}$ (3300 см^{-1}). Полосы группировок ОН и NH обычно интенсивны, причем их контур зависит от участия этих фрагментов в водородных связях. Возникновение пробных водородных связей приводит к сильному смещению максимумов поглощения в сторону меньших частот (вправо) и увеличению ширины полос. На участке 2500—2800 см^{-1} следует искать полосу валентных колебаний альдегидного водорода (2700 см^{-1}). Участок 2000—2500 см^{-1} имеет большое значение для определения присутствия в исследуемом веществе тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$. Полосы валентных колебаний этих групп могут быть довольно слабыми. Наибольшее число важных функциональных групп поглощают в области 1500—2000 см^{-1} . Здесь обнаруживаются карбонильные соединения и их азотистые аналоги (гидразоны, оксимы и др.), все производные карбоновых кислот, в том числе ангидриды, лактоны, лактамы и др. Здесь же располагаются сильные полосы колебаний нитрогрупп.

ПРИМЕР 2.

Соединение нейтрального характера реагирует со щелочами. Качественные реакции на азот, серу и галогены отрицательные. ИК-спектр (рис. 103) в высокочастотной части ($> 2500 \text{ см}^{-1}$) имеет только полосы валентных колебаний связей С—Н насыщенных радикалов (между 2800 и 3000 см^{-1}). Следовательно, вещество не содержит никаких группировок ОН, а также водорода при связях $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ или ароматических кольцах. Отсутствие этих фрагментов подтверждается также исследова-

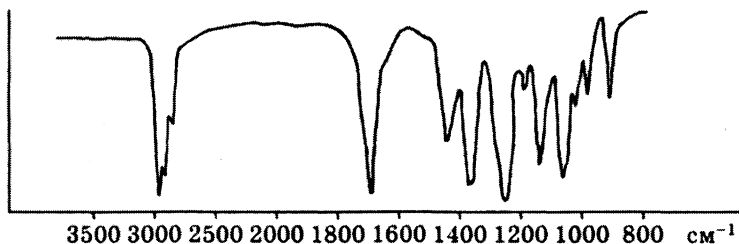


Рис. 103. ИК-спектр

нием области $1500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, в которой имеется лишь сильная полоса 1730 см^{-1} , соответствующая карбонильной группе. С учетом указанных химических свойств ее следует приписать сложноэфирной группировке.

Таким образом, исследуемое вещество, скорее всего, является сложным эфиром какой-то кислоты предельного ряда. Для уточнения его структуры необходима дополнительная информация.

ПРИМЕР 3.

По приведенному ИК-спектру и брутто-формуле $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (рис. 104), можно высказать предположения о структуре данного соединения.

Согласно имеющимся закономерностям, наиболее вероятной является структура сложного эфира $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Тогда 1) 2985 см^{-1} — ν_{CH} ; 2) 1725 см^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$; 3) 1639 см^{-1} — $\nu_{\text{C=C}}$; 4) 1298 см^{-1} — 1190 см^{-1} — $\nu_{\text{C-O}}$; 5) 990 см^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ в $\text{CH}=\text{CH}_2$.

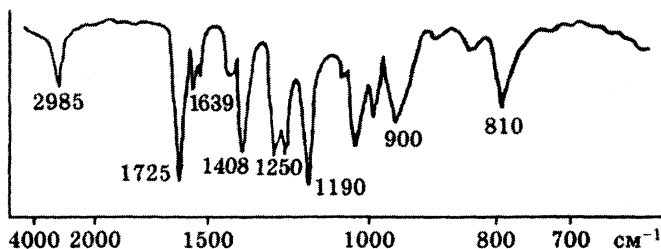


Рис. 104. ИК-спектр

УФ-спектроскопия и спектроскопия в видимой области

УФ-спектроскопия и спектроскопия в видимой области позволяют решать следующие вопросы:

- 1) определение строения молекул с точки зрения наличия в них определенных группировок, имеющих, как правило, кратные связи — хромофоры;
- 2) определение концентрации веществ с использованием закона Ламберта — Бугера — Бера.

Спектры поглощения в УФ- и видимой области располагаются в общем спектре электромагнитных волн в диапазоне $150\text{--}1000\text{ нм}$. Группы, вызывающие поглощение в этой области, получили название хромофорных. К ним принадлежат группы: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$, NO_2 и др. Интенсивность полосы поглощения обычно характеризуется величиной экстинкции в точке максимума ϵ_{max} или $\lg \epsilon_{\text{max}}$. Электронные переходы при поглощении УФ- и видимого излучения могут быть классифицированы с точки зрения молекулярных

орбиталей, между которыми происходят переходы. По общепринятой классификации (Каша) электронные переходы обозначаются как $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, где n — несвязывающая орбиталь неподеленной пары электронов, а σ , π и σ^* , π^* — соответственно связывающие и разрыхляющие орбитали.

Насыщенные соединения. В насыщенных углеводородах, содержащих простые связи, возможны только $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы. Полосы, соответствующие этим переходам, лежат в области наиболее коротких длин волн (так называемого вакуумного ультрафиолета). В табл. 13 в качестве примера приведены максимумы поглощения некоторых простых молекул. В спектрах насыщенных молекул, содержащих гетероатомы с неподеленными электронными парами, длинноволновая полоса поглощения относится к $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу.

Т а б л и ц а 13. Поглощение простых насыщенных соединений

Соединение	$\lambda_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$, нм	$\lambda_{n \rightarrow \sigma^*}$, нм (lg ϵ)
CH ₄	125	—
C ₂ H ₆	135	—
n-C ₈ H ₁₈	170	—
CH ₃ OH	150	183 (2,2)
CH ₃ NH ₂	173	213 (2,3)
CH ₃ Cl	150	173 (2,3)
(C ₂ H ₅) ₃ N	199	227 (2,9)

Алкены, алкины, диены. Поглощение кратной связи C=C обусловлено переходом $\pi \rightarrow \pi^*$. Полоса поглощения этилена находится при 165 нм, алкильные заместители при двойной связи приводят к смещению данной полосы в область 175—200 нм.

Для ацетиленовых углеводородов, содержащих изолированную связь C≡C, полосы поглощения наблюдаются в интервале 170—190 нм и относятся также к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Наличие цепи сопряженных связей приводит к смещению поглощения в длинноволновую область. В табл. 14 приведены полосы поглощения бутадиена, винилацетилена, а также гексатриена-1,3,5.

Карбонильные соединения. В спектрах насыщенных альдегидов и кетонов имеются две полосы поглощения: одна в области 150—170 нм, вторая — при 170—200 нм. Более длинноволновая полоса относится к $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу, коротковолновая полоса — к переходу $\pi \rightarrow \pi^*$.

Т а б л и ц а 14. Поглощение ненасыщенных соединений

Соединение	$\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}^{\max}$, нм	ϵ_{\max}	$\lambda_{n \rightarrow \pi^*}^{\max}$, нм	ϵ_{\max}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	21 000		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	219	6500		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	256	22 400		
CH_3CHO			290	17
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$			279	15
CH_3COOH			204	41
$\text{CH}_3\text{COC}\text{I}$			235	53
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$			204	60

При переходе к эфирам, амидам и галогенангидридам кислот наблюдается сильное коротковолновое смещение $n \rightarrow \pi^*$ -полосы (см. табл. 14).

С увеличением полярности растворителя максимум полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ -перехода смещается в коротковолновую область.

При переходе к сопряженным карбонильным соединениям происходит смещение поглощения в длинноволновую область примерно на 30 нм с введением каждой дополнительно кратной связи.

В спектрах соединений, содержащих две хромофорные группы, разделенные двумя или несколькими метиленовыми группами, спектры соединений представляют собой наложение спектров отдельных хромофоров.

Ароматические углеводороды и гетероциклические соединения. Спектры поглощения бензола и его производных значительно отличаются от спектров алифатических соединений. Бензол поглощает в двух областях — при 196 нм ($\lg \epsilon \sim 3,8$) и при 230—270 нм ($\lg \epsilon \sim 2,4$), причем последняя полоса имеет ярко выраженную колебательную структуру¹.

При введении в бензольное кольцо таких заместителей, как OH, OCH₃, NH₂, NR₂, интенсивность длинноволновой полосы увеличивается примерно в 10 раз, а колебательная структура сглаживается. Алкильные заместители, а также атомы галогенов вызывают несущественные изменения в спектре бензола.

Пятичленные ненасыщенные гетероциклы имеют две полосы поглощения: интенсивную коротковолновую полосу в области 200—210 нм и малоинтенсивную полосу в более длинноволновой части спектра.

¹ См.: Грандберг И. И. Органическая химия. СПб.: Лань.

Шестичленные ароматические гетероциклические соединения отличаются тем, что имеют повышенную интенсивность длинноволновой полосы поглощения и сглаживание ее колебательной структуру.

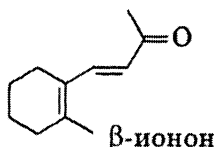
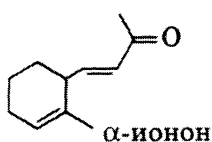
Таким образом, электронные спектры поглощения несут важную информацию о хромофорной структуре органического соединения и позволяют в сочетании с другими видами спектроскопических данных (ИК-спектроскопия, спектроскопия ПМР) полностью идентифицировать строение неизвестных органических соединений.

УФ-спектры, как правило, используют для выявления в молекуле группировок, содержащих кратные связи. Распознавание хромофоров осуществляется прежде всего путем сопоставления наблюдаемого спектра с табличными данными о параметрах различных хромофоров. Структурный анализ с помощью УФ-спектра возможен при условии знания молекулярной массы соединения, так как это необходимо для вычисления ϵ .

Рассмотрим особенности выявления структуры молекулы с помощью УФ-спектра.

В соединениях, показывающих избирательное поглощение в ближнем ультрафиолете, идентифицировать хромофор можно лишь тогда, когда его спектральные характеристики достаточно специфичны. Такими хромофорами являются изолированные группы $C=O$, $N=O$, $N=N$, NO_2 , которым в спектре отвечают $n \rightarrow \pi^*$ -полосы поглощения слабой интенсивности. Надежно удастся обнаружить присутствие в соединении бензольного ядра, признаком которого является прежде всего наличие полосы около 260 нм, имеющей среднюю интенсивность ($\epsilon \sim 300$) и отличающейся тонкой структурой, а также одновременное наблюдение более интенсивной полосы вблизи 210 нм. Введение хромофора к бензольному ядру приводит к потере тонкой структуры длинноволновой полосы, что приводит к уменьшению надежности идентификации бензольного ядра.

Надежно распознаются изомеры, содержащие сопряженные системы связей различной длины. Примером могут быть терпеноидные молекулы — α - и β -ионы:



λ_{\max} , нм (ϵ)...

228(14000)

296(11000)

У β -иона, являющегося полностью сопряженным диеном, полоса поглощения находится при существенно больших длинах волн по сравнению с α -ионом.

Легко выявляются различия между изомерами с линейной и нелинейной (кросс) сопряженными системами кратных связей. В первом случае наблюдается более длинноволновое и более интенсивное поглощение. Например:

λ_{\max} , нм (ϵ)...	260(25000)	236(9300)	295(27000) 250(11600)

В ряду изомерных дизамещенных бензолов *орто*-изомеры легко отличаются от соответствующих *пара*-изомеров, так как первые характеризуются меньшими значениями λ_{\max} и ϵ_{\max} . Например:

λ_{\max} , нм (ϵ)...	240(8000) 255(15000)

При прочих равных условиях более длинноволновое и более интенсивное поглощение имеют изомеры, в которых электронодонорный и электроноакцепторный заместители находятся на большем удалении друг от друга при условии сохранения сопряжения между ними. Например, в УФ-спектре анисового альдегида наблюдается более длинноволновое поглощение, чем в случае метилбензоата:

λ_{\max} , нм (ϵ)...	277(16000) 228(10000)

Рассмотрим типичные примеры использования данных УФ-спектров.

ПРИМЕР 1.

На основании УФ-спектра, представленного на рис. 105, можно сделать вывод о строении соединения $C_9H_{10}O$.

УФ-спектр соединения включает три полосы поглощения: сильную полосу в коротковолновой части спектра, проявляющуюся в виде перегиба на концевом поглощении ($\lambda = 210$ нм, $\epsilon = 7900$), полосу средней интенсивности с тонкой структурой ($\lambda = 259$ нм, $\epsilon = 225$) и самую слабую полосу в длинноволновой части спектра ($\lambda = 286$ нм, $\epsilon = 150$). Характеристики первых двух полос позволяют отнести их соответственно к полосам изолированного бензольного хромофора. Параметры длинноволновой полосы позволяют связать ее происхождение с $n \rightarrow \pi^*$ -переходом в изолированном карбонильном хромофоре и тем самым идентифицировать присутствие в молекуле альдегидной или кетонной группы. Гипотеза об отсутствии сопряжения бензольного и карбонильного фрагментов подтверждается отсутствием интенсивной полосы в области 240 нм, характерной для бензальдегида или ацетофенона. Судя по брутто-формуле, одним из возможных изомеров может быть метилбензилкетон $C_6H_5CH_2COCH_3$. Любая дополнительная спектральная информация (ИК и ПМР) позволила бы однозначно определить структуру.

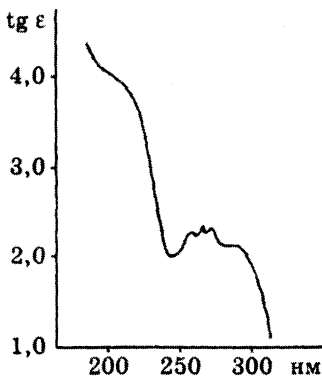


Рис. 105. УФ-спектр

ПРИМЕР 2.

На рис. 106 приведены спектры поглощения пропенилбензола ($C_6H_5CH=CH-CH_3$), аллилбензола ($C_6H_5CH_2CH=CH_2$) и 1-фенилпентадиена-1,3 ($C_6H_5CH=CH-CH=CH-CH_3$). Какому соединению принадлежит кривая поглощения?

С удлинением сопряженной цепи полосы поглощения смещаются в длинноволновую область и их интенсивность возрастает, следовательно, 1 — аллибензол, 2 — пропенилбензол, 3 — 1-фенилпентадиен-1,3.

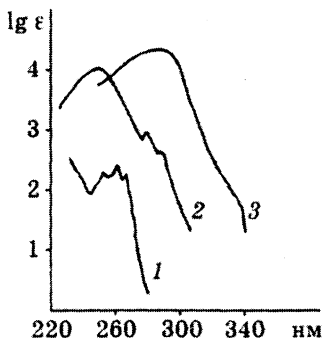


Рис. 106. УФ-спектр

Ядерный магнитный резонанс. Основные понятия.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), наряду с другими видами спектроскопии, в настоящее время является одним из наиболее мощных и информативных методов исследования органических соединений и их превращений. С ее по-

мощью решаются такие важные для органической химии задачи, как определение структуры органических соединений, исследование скорости и механизма органических реакций, количественный и качественный анализ смеси веществ и другие.

Как правило, спектроскопия ЯМР дает большую информацию о структуре органических соединений, чем другие физико-химические методы, однако наилучшие результаты получаются при их совместном использовании для решения структурных задач, так как эти методы взаимно дополняют друг друга.

Наиболее широко используется резонанс на ядрах водорода, т. е. протонный магнитный резонанс (ПМР).

Основные понятия спектроскопии ПМР изложены в учебнике, настоящий раздел указаний знакомит с практическим применением метода.

Химический сдвиг. Протоны в молекулах практически всех органических соединений находятся в различном химическом окружении, на них в различной степени влияют соседние группы и атомы. Поэтому условия резонанса для разных типов протонов будут различны и в спектре им будут отвечать различные сигналы. Сигналы одинаковых протонов совпадают, и они называются магнитно-эквивалентными. Следовательно, число сигналов в спектре определяется числом различно экранированных ядер (протонов).

Для определения положения сигнала различных протонов в спектре вводится понятие *химический сдвиг*, определяемый чаще всего в шкале δ . Важно понимать, что химический сдвиг является величиной относительной (т. е. измеряется относительно некоего условного сигнала от эталонного соединения) и не зависит от рабочей частоты прибора. Практически химический сдвиг определяют по отношению к эталонному веществу, а поскольку получающиеся при этом величины имеют порядок 10^{-6} , то вместо 10^{-6} пишут м. д. (миллионная доля):

$$\delta_{\text{сиг}} = \frac{H_{\text{эт}} - H_{\text{сиг}}}{H_0} = \frac{\nu_{\text{эт}} - \nu_{\text{сиг}}}{\nu_0} = n \cdot 10^{-6} = n \text{ м. д.}$$

В качестве эталона в спектрах протонного магнитного резонанса чаще всего используют тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, химический сдвиг которого принимают за 0. В принципе, отсчет можно вести от любого сигнала в спектре, если известен его химический сдвиг. Как правило, величины химических сдвигов протонов для большинства классов органических соединений хорошо известны и лежат в пределах от 0 до 12 м. д.

Общий обзор величин химических сдвигов протонов в органических соединениях различного типа приведен на форзаце учебника.

Более подробные данные о величинах химических сдвигов различных соединений приведены в табл. 17—20, а также обсуждаются в разделах, посвященных конкретным классам органических веществ.

Полезно рассмотреть некоторые общие закономерности расположения сигналов различных протонов (порядки величин их химических сдвигов) в спектрах ПМР. На форзаце учебника представлены области появления сигналов в спектрах ПМР различных классов органических соединений. Эту схему целесообразно использовать при расшифровке совместно с таблицами химических сдвигов.

1. В области сильных полей (правая часть спектра) с $\delta < 2$ м. д. располагаются сигналы относительно хорошо экранированных протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, не находящихся по соседству с электроотрицательными заместителями, кратными связями, ароматическими кольцами. Полезным репером в ходе расшифровки спектра могут служить интенсивные сигналы метильных групп алкильных фрагментов с $\delta \approx 1$ м. д. Сигналы метиленовых и метиновых протонов расположены в области несколько более слабых полей ($\delta \approx 1,4$ —4,8 м. д.).

2. В области слабых полей (левая часть спектра) наблюдаются сигналы дезэкранированных альдегидных и кислотных протонов с $\delta = 9$ —10 м. д. и протонов различных ароматических колец с $\delta \approx 6$ —9 м. д. (чаще всего 7—8 м. д.). Химический сдвиг с величиной 5—7 м. д. характерен для протонов при $C=C$ -связях, подверженных эффектам дезэкранирования соседними электроотрицательными группами или ароматическими кольцами. Сигналы протонов при sp^3 -гибридных атомах углерода попадают только в эту область, если они сильно дезэкранированы совместным действием нескольких соседних электроотрицательных заместителей (например, $\delta_{CHBr_3} = 6,85$ м. д., $\delta_{CHBr_2Cl} = 7,07$ м. д., $\delta_{CHCl_3} = 7,27$ м. д.).

3. В средней части шкалы (2—6 м. д.) располагаются сигналы олефиновых и ацетиленовых протонов, протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, дезэкранированных соседними электроотрицательными группами, двойными связями, ароматическими кольцами.

4. Особую группу образуют сигналы протонов, связанных с гетероатомами (O, N, S). Эти протоны способны образовывать

водородные связи, участвовать в обменных процессах и по этим причинам не имеют строго фиксированных значений химических сдвигов. Положение и вид этих сигналов могут существенно изменяться в зависимости от свойств растворителя, температуры, концентрации и природы самого соединения.

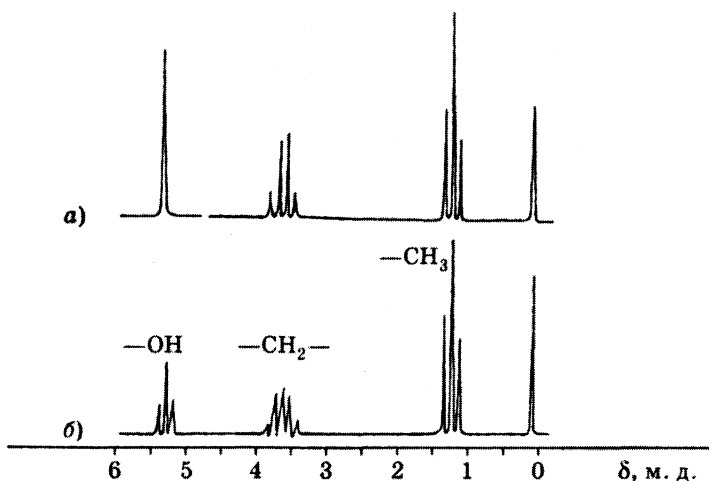


Рис. 107. Спектр этилового спирта

В присутствии каталитического количества кислоты (рис. 107, а) быстрый химический обмен приводит к тому, что каждый протон за короткое время успевает войти в состав многих молекул этилового спирта так, что спиновая ориентация взаимодействующих с ним протонов усредняется до какой-то одной величины. Этими обменными процессами и объясняется появление в спектре ПМР узкого синглета гидроксильных протонов. По этой же причине сигналы метиленовой группы не расщепляются на быстро обменивающихся протонах гидроксильных групп, а претерпевают спин-спиновое взаимодействие только с протонами метильной группы. Скорость химического обмена чистого этилового спирта (рис. 107, б) значительно меньше, и в спектре наблюдается мультиплетность сигналов, ожидаемая на основании правила $(n + 1)$.

Например, в этилендиаmine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) протоны NH_2 -групп проявляются в виде синглета с $\delta = 2,60$ м. д. Другим примером подобного рода может служить спектр ПМР этилового спирта, приведенный на рис. 107. Из рисунка и пояснений к нему видно, как обменные процессы влияют на характер сигналов протона гидроксильной группы.

Интегральная интенсивность сигнала. Соотношение площадей полос поглощения непосредственно связано с числом эквивалентных протонов, вызывающих поглощение. Ниже приведен спектр низкого разрешения хлорэтана (рис. 108).

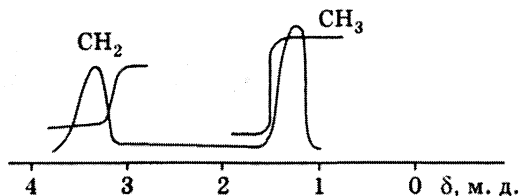


Рис. 108. Спектр ПМР низкого разрешения хлорэтана

Соотношение площадей сигналов, отвечающих группам CH_3 и CH_2 , равно соотношению эквивалентных протонов для этих групп, т. е. 3:2. В обычных спектрах соотношение интенсивностей сигналов определяется из соотношения вертикальных участков интегральных кривых.

Спин-спиновое взаимодействие. В спектре высокого разрешения хлорэтана пики, соответствующие метильным и метиленовым протонам, расщеплены (рис. 109). Такое расщепление или тонкая структура в спектрах высокого разрешения возникает в результате спин-спинового взаимодействия, которое обусловлено различными ориентациями спина одного ядра по отношению к ориентациям спина соседнего протона. Магнитное поле, непосредственно воздействующее на ядро, подвергается действию различных спиновых ориентаций соседних протонов.

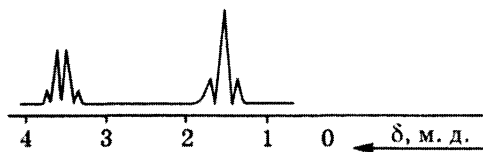
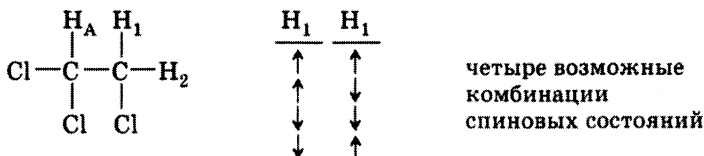


Рис. 109. Спектр ПМР высокого разрешения хлорэтана $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

Расстояние (в Гц) между пиками тонкой структуры резонансного сигнала называется константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) — J .

Величина КССВ зависит от взаимодействующих ядер и не зависит от напряженности приложенного магнитного поля. Число пиков, наблюдаемых в тонкой структуре поглощения ядра, зависит от количества возможностей спинов взаимодействующих ядер ориентироваться относительно друг друга,

давая различные комбинации магнитных моментов. На приведенной ниже схеме спиновое состояние $+1/2$ обозначено символом \uparrow , а спиновое состояние $-1/2$ — символом \downarrow . Для приведенной молекулы взаимодействующие с протоном H_A соседние протоны H_1 и H_2 могут иметь следующие комбинации спиновых состояний:



Спин-спиновое взаимодействие передается через связи, разделяющие взаимодействующие ядра. Обычно это взаимодействие осуществляется между ядрами, разделенными тремя или менее связями. Число пиков N в тонкой структуре полосы поглощения определяется по формуле $N = 2nJ + 1$, где J — ядерное спиновое квантовое число ядра, вызывающего расщепление, n — число этих ядер. Для протонов $J = 1/2$ и формула имеет вид: $N = n + 1$.

Соотношение интенсивностей линий в мультиплете в зависимости от их числа представлено в табл. 15.

Значения констант спин-спинового взаимодействия для некоторых структурных фрагментов, наиболее часто встречающихся в органических соединениях, приведены в учебнике.

Ниже приводится краткий обзор спектров ПМР (главным образом, величин химических сдвигов соответствующих протонов) отдельных классов органических соединений.

Углеводороды. Алканы. Протоны алканов в спектрах ПМР лежат в сильном поле (0,8—1,7 м. д.): протоны метиль-

Т а б л и ц а 15. Соотношение интенсивностей линий
в сигналах различных мультиплетов

Мультиплет	Спиновая система	Число линий в сигнале А	Распределение интенсивностей линий в сигнале
Синглет	A	1	1
Дублет	AX	2	1 1
Триплет	AX ₂	3	1 2 1
Квадруплет	AX ₃	4	1 3 3 1
Квинтет	AX ₄	5	1 4 6 4 1
Секстет	AX ₅	6	1 5 10 10 5 1
Септет	AX ₆	7	1 6 15 20 15 6 1

ных групп CH_3R — в области 0,8—1,4 м. д., протоны метиленовых групп $-\text{CH}_2\text{R}$ — в области 1—1,2 м. д., а протоны метиновых групп $=\text{CHR}$ — в области 1,5—1,7 м. д.

Алкены, диены. В спектрах ПМР сигналы винильных протонов наблюдаются в слабом поле при 4,5—6,5 м. д. Соседние с винильной группой протоны CH_3- , CH_2- и CH- групп тоже испытывают сдвиг в область слабого поля до 1 м. д. Спектры ПМР диенов не имеют принципиальных отличий от спектров простых алкенов.

Алкины. В спектрах ПМР ацетиленовые протоны проявляются в области 2,3—2,9 м. д. Влияние ацетиленовой группы на соседние алифатические группы CH_3 , CH_2 и CH значительно меньше, чем влияние винильной группы (сдвиг в слабые поля относительно алифатической C-H примерно на 0,3 м. д.).

Арены. Ароматические протоны дают сигналы в спектрах ПМР в слабых полях (6,5—8,0 м. д.). Ароматическое ядро оказывает влияние и на соседние протоны алкильных групп, сдвигая их сигналы в слабые поля примерно на 1 м. д.

Галогенопроизводные. Дезэкранирующий эффект атомов галогена приводит к сильному сдвигу сигналов протонов, находящихся у этого атома углерода, в слабые поля в спектрах ПМР до 3 м. д. по сравнению с сигналами протонов, не содержащих по соседству атомов галогена.

Спирты, фенолы, простые эфиры. Гидроксильная группа, как и атом галогена, сдвигает в спектрах ПМР сигналы соседних протонов в слабые поля. Протон гидроксила не имеет «постоянного места» в спектре. Его положение зависит от растворителя, температуры и концентрации (водородные связи). Водородная связь уменьшает электронную плотность вокруг гидроксильного протона, что приводит к ослаблению экранирования и смещению сигнала в область слабого поля. Степень межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородной связи уменьшается с разбавлением раствора инертным растворителем и повышением температуры. Гидроксильный протон часто дает синглет в спектре ПМР: этот сигнал не расщепляется соседними протонами и не расщепляет их сигналы. Обмен протонов между двумя (идентичными) молекулами спирта $\text{R}^*-\text{O}-\text{H}^* + \text{R}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{R}^*-\text{O}-\text{H} + \text{R}-\text{O}-\text{H}^*$ происходит настолько быстро, что протон не может «видеть» соседние протоны в их различных комбинациях ориентации спинов; он «видит» их в одной усредненной ориентации. Очищенный дейтерированный диметилсульфоксид или ацетон понижает скорость обмена, и тогда гидроксильный протон может

«различать» протоны у соседнего атома углерода, что приведет к расщеплению сигналов протонов (см. рис. 107).

Атом кислорода в простых эфирах в спектрах ПМР оказывает такое же влияние на соседнюю алкильную группу, как и гидроксильная группа.

Альдегиды, кетоны. Протон альдегидной группы дает сигнал в области слабого поля при 9—10 м. д. Взаимодействие этого протона с соседними протонами не очень велико (константа спин-спинового взаимодействия $J = 1,0\text{—}1,5$ Гц), и тонкое расщепление часто накладывается на другие расщепления.

Карбоновые кислоты и их производные. Отличительной особенностью спектров ПМР карбоновых кислот является поглощение в слабом поле ($\delta = 10,5\text{—}12$ м. д.) протона карбоксильной группы.

В сложных эфирах протоны алкильной части дают сигналы в более слабом поле, чем протоны ацильного остатка.

Поглощение протонов амидной (CONH_2) группы наблюдается в области 5—8 м. д. обычно в виде невысокого и широкого горба.

Амины. Протоны аминогруппы алифатических аминов обычно дают сигнал в области 0,5—3,5 м. д., протоны ароматических аминов — в области 2,9—4,8 м. д.

Обработка спектров ПМР. Расшифровка спектра неизвестного соединения. В настоящем разделе мы рассмотрим пример, показывающий последовательность выполнения операций при обработке спектра ПМР и расшифровке спектра неизвестного соединения с целью определения его структуры по данным спектра.

Очень важно при анализе спектра ПМР сразу идентифицировать ту его часть, для которой допускается однозначная интерпретация. Это могут быть сигналы растворителя или стандарта. Простой интерпретации можно ожидать для симметричных узких и широких синглетов, не содержащих разрешенных компонент, простых дублетов и триплетов. Если можно интерпретировать хотя бы один сигнал, то этот результат следует использовать при анализе других сигналов. Некоторые фрагменты молекул имеют достаточно простые спектры ПМР. Довольно легко распознаются по мультиплетности сигналов метильная, этильная, изопропильная, фенильная группы, *пара*-замещенное ароматическое кольцо, некоторые типы дизамещенных олефинов. Анализ спектров значительно облегчается, если имеются дополнительные сведения относительно

образца (класс соединения, брутто-формула, ИК-спектр, УФ-спектр и другие данные).

ПРИМЕР.

Можно ли определить структуру соединения с брутто-формулой $C_{10}H_{13}NO_2$, имеющего спектр ПМР, приведенный на рис. 110?

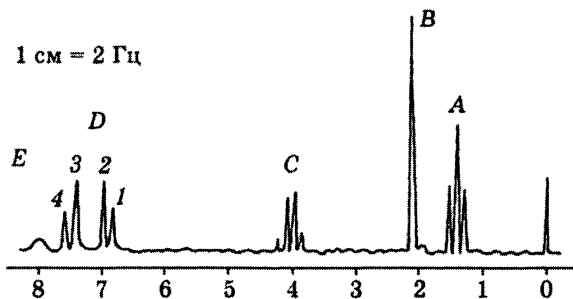


Рис. 110. Спектр ПМР соединения состава $C_{10}H_{13}NO_2$

Анализ спектра обычно начинают с выделения сигналов или групп сигналов, измерения химических сдвигов, интегральных интенсивностей и определения формы мультиплетов. В первую очередь необходимо установить шкалу химических сдвигов. На реальном спектре либо указан масштаб шкалы (например, 1 мм = 2 Гц), либо нанесена стандартная сетка с установленным заранее масштабом шкалы. Для определения химического сдвига каждой из групп сигналов в первом случае необходимо также знать рабочую частоту прибора. В нашем случае она соответствует 60 МГц. Химический сдвиг каждого сигнала определяют следующим образом. Отмечают положение центра каждого сигнала, измеряют это расстояние от сигнала стандарта — самый правый (сильнопольный) одиночный (синглетный) сигнал в спектре (в мм), умножают его на 2 (чтобы получить расстояние в Гц) и делением этого значения на 60 получают химический сдвиг в миллионных долях.

После этого определяют интегральную интенсивность каждого сигнала. Для этого измеряют вертикальные участки интегрального спектра (в мм) и рассчитывают их отношения. Например, измерения величин интегральных интенсивностей для сигналов А—Е дают отношения 21:22:13:14:15:7 или 3:3:2:2:2:1.


Далее необходимо определить формы мультиплетов и измерить константы спин-спинового взаимодействия.

Сигнал А содержит три линии с соотношением интенсивностей 1:2:1. Его с большой уверенностью можно идентифицировать как триплет. Сигнал В с очевидностью определяется как синглет. Сигнал С, содержащий четыре линии с соотношением интенсивностей 1:3:3:1, является квадруплетом. Сложнее обстоит дело с определением мультиплетности сигнала D. Может показаться, что он представляет собой четыре одиночных сигнала, однако это не так. Исходя из симметричного вида этого сигнала, а также из измерения расстояний между 1—2 и 3—4 линиями, определя-

ем, что этот сигнал является двумя дублетами. Сигнал *E* — уширенный синглет.

После определения вида мультиплетов необходимо измерить константы спин-спинового взаимодействия. Для этого необходимо измерить расстояние (в мм) между соседними линиями в мультиплете и умножить его на 2 (чтобы получить константу в Гц). Проведя эти операции, мы обнаружим, что расстояния между линиями в триплете и квадруплете равны 3,5 мм, или 7 Гц. Для сигнала *D*: $J_{12} = J_{34} = 5$ мм, что соответствует 10 Гц.

Сопоставляя значения химических сдвигов сигналов в спектре с табличными значениями, видим, что широкий сигнал с $\delta = 7,9$ м. д. может принадлежать протонам либо NH-, либо OH-групп. Судя по числовому значению химических сдвигов ($\delta = 6,8$ м.д. и $\delta = 7,4$ м. д.), сигналы двух дублетов принадлежат сигналам протонов бензольного кольца. Величина константы спин-спинового взаимодействия свидетельствует о том, что

эти протоны имеют *орто*-расположение, т. е. входят во фрагмент .

Интенсивность сигналов и их симметричный вид отвечают двум таким совершенно одинаковым фрагментам, следовательно, в молекуле имеется пара-замещенное бензольное кольцо с сильно различными по экранирующим свойствам заместителями. Квадруплет ($\delta = 4,0$ м. д.) и триплет ($\delta = 1,4$ м. д.) однозначно указывают на наличие этильной группы (CH_2CH_3). Эта группа может быть связана с ароматическим кольцом — $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{CH}_3$ ($\delta_{\text{—CH}_2\text{—}}^{\text{табл.}} = 2,5\text{—}3,0$ м. д.), с атомом кислорода — $\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$ ($\delta_{\text{—CH}_2\text{—}}^{\text{табл.}} = 3,9\text{—}4,3$ м. д.), с атомом азота — $\text{=N—CH}_2\text{CH}_3$ ($\delta_{\text{—CH}_2\text{—}}^{\text{табл.}} = 2,3\text{—}3,2$ м. д.). Наблюдаемая величина $\delta_{\text{—CH}_2\text{—}} = 4,0$ м. д. указывает на наличие фрагмента $\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$. Вычитая из брутто-формулы идентифицированные фрагменты, получаем остаток $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}$. Синглет с $\delta = 2,1$ м. д. с интенсивностью три протонных единицы,

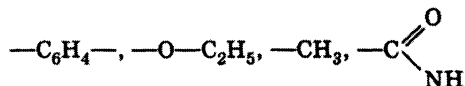
Т а б л и ц а 16. Значения химических сдвигов протонов

Возможные фрагменты	$\delta_{\text{табл.}}, \text{м. д.}$	$\delta_{\text{набл.}}, \text{м. д.}$
$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	2,5—3,0	4,0
$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	3,9—4,3	
$\text{=N—CH}_2\text{—CH}_3$	2,3—3,2	
O=C—NH—CH_3	2,8—3,1	
O—C—CH_3	1,9—2,2	2,1
$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$	2,1—2,5	
=C—N—CH_3	3,35	7,6
$\text{CH}_3\text{—C=N—OH}$	10—12	

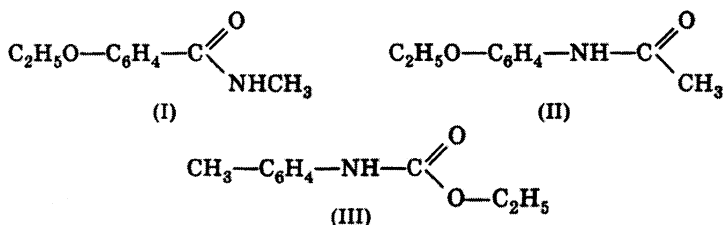
очевидно, указывает на изолированную метильную группу, связанную с электроотрицательным остатком. После вычитания из брутто-формулы остается CHNO .

В табл. 16 еще раз представлены табличные значения химических сдвигов сигналов протонов в предполагаемых структурных фрагментах.

Окончательно получаем следующие фрагменты:



Из этих фрагментов можно сконструировать ряд структур:



Исходя из величины наблюдаемого химического сдвига метильной группы $\delta = 2,1$ м. д., следует отдать предпочтение структурам (II) и (III). Окончательный выбор между структурами (II) и (III) делаем на основании более детальных данных, приведенных в табл. 17—20. Химический сдвиг метиленовых протонов этильной группы для простых эфиров типа $\text{C}-\text{CH}_2\text{OR}$ равен 3,4 м. д., а для сложных эфиров типа $\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2-\text{C}$ соответственно 4,1 м. д. Сопоставив эти данные с данными реального спектра, делаем вывод о том, что определяемое нами соединение имеет структуру (III).

Т а б л и ц а 17. Химические сдвиги метильных протонов CH_3

Структурный фрагмент	δ , м. д.	Структурный фрагмент	δ , м. д.
$\text{CH}_3-\text{C}-$	0,90	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{NO}_2$	1,60
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CHO}$	0,97	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{R}$	2,20
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CHO}$	1,12	CH_3-Ar	2,30
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$	1,20	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{Ar}$	2,60
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{N}=\text{}$	1,30	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{R}$	3,30
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl}$	1,40	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	3,70
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-$	1,60	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{Ar}$	3,80
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{Br}$	1,66	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{}$	2,30
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-$	2,00	$\text{CH}_3-\text{N}-\text{Ar}$	3,00

Т а б л и ц а 18. Химические сдвиги метиленовых протонов CH_2

Структурный фрагмент	δ , м. д.	Структурный фрагмент	δ , м. д.
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$	1,40	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$	4,30
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CHO}$	1,67	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	4,10
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}$	1,90	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{N}$	2,50
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$	2,30	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	4,40
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Ar}$	2,70	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NO}_2$	2,10
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$	2,40	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	3,60
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OR}$	2,20	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$	3,50
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$	3,40	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{I}$	3,20
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	3,60	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CN}$	2,30

Т а б л и ц а 19. Химические сдвиги метиновых протонов CH

Структурный фрагмент	δ , м. д.	Структурный фрагмент	δ , м. д.
$-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-$	1,50	$-\text{C}-\text{CH}-\text{O}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	4,80
$-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-$	2,00	$-\text{C}-\text{CH}-\text{N}=\text{N}$	2,80
$-\text{C}-\text{CH}-\text{Ar}$	3,00	$-\text{C}-\text{CH}-\text{NO}_2$	4,70
$-\text{C}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	2,70	$-\text{C}-\text{CH}-\text{Br}$	4,30
$-\text{C}-\text{CH}-\text{O}-\text{R}$	3,70	$-\text{C}-\text{CH}-\text{I}$	4,30
$-\text{C}-\text{CH}-\text{OH}$	3,90	$-\text{C}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	3,30

Т а б л и ц а 20. Химические сдвиги протонов
в ненасыщенных системах

Структурный фрагмент	δ , м. д.	Структурный фрагмент	δ , м. д.
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1,8—3,2	$-\text{CH}=\text{C}-\text{O}-$	4,0—5,0
$-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4,5—6,0	$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	9,4—10,0
$-\text{C}=\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$	5,8—6,7	$\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O}- \end{smallmatrix}$	8,0—8,2
$\text{CH}=\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$	6,5—6,8	Ароматические протоны	6,0—9,0

5. Идентификация отдельных соединений

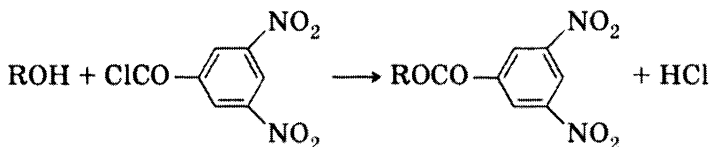
После того как с помощью реакций и спектров будет определен класс исследуемого соединения, сопоставляют константы этого соединения с константами отдельных представителей класса (см. табл. 21—28 или справочную литературу). Выписывают те соединения, которые наиболее близки по свойствам (т. пл., т. кип.) к исследуемому веществу. Для окончательного определения, какое из выбранных веществ соответствует анализируемому соединению, последнее переводят в наиболее характерные для данного класса производные. Сопоставляя температуру плавления (кипения) полученного производного с константами соответствующих производных выбранных представителей класса, определяют исследуемое вещество.

Для идентификации синтезируют такие производные, которые легко получаются, хорошо очищаются и имеют температуру плавления в пределах 50—250 °С. Температура плавления производного должна отличаться от температуры плавления исходного вещества и аналогичных производных других родственных веществ не меньше чем на 5 °С.

Спирты и фенолы

Спирты и фенолы удобно идентифицировать в виде фенилуретанов или эфиров 3,5-динитробензойной кислоты, которые получают в кристаллическом виде, при действии фенилизотиоцианата или 3,5-динитробензоилхлорида на соответствующий спирт или фенол. Фенолы, кроме того, можно переводить в бромпроизводные.

Эфиры 3,5-динитробензойной кислоты (динитробензоаты):

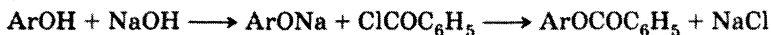


В пробирке смешивают ~0,5 г динитробензоилхлорида с 1 г или 1 мл исследуемого вещества. Смесь слабо нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. Прибавляют 10 мл дистиллированной воды. Раствор охлаждают во льду, пока продукт реакции не затвердеет¹. Его отфильтровывают, промывают на фильтре

¹ Здесь и далее: если кристаллизация не наступает, то масло несколько раз промывают холодной водой, хорошо растирая.

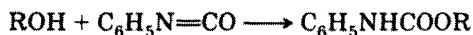
10 мл 2%-го раствора соды и перекристаллизовывают из 5—10 мл смеси этилового спирта и воды такого состава, чтобы эфир растворялся в горячем растворе, но выделялся при его охлаждении. Кристаллы отфильтровывают, сушат на фарфоровой пластинке и определяют температуру плавления.

Бензоаты фенолов (по Шоттен—Бауману):



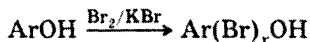
В плоскодонную колбу помещают ~0,5 г фенола, растворяют его в 10 мл 10%-го гидроксида натрия и добавляют 0,5 мл бензоилхлорида. Колбу закрывают пробкой и встряхивают при охлаждении проточной водой до исчезновения запаха бензоилхлорида. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из водного спирта.

Фенилуретаны:



Растворяют 0,4 г (10 капель) фенилизоцианата ► осторожно, сильный лакриматор! ◄ в 10 мл петролейного эфира. Добавляют ~0,3 г исследуемого вещества. Смесь нагревают в пробирке с обратным холодильником на кипящей водяной бане 1 ч. Фильтруют и охлаждают. Выкристаллизовавшийся фенилуретан отфильтровывают, перекристаллизовывают из 80%-го спирта и определяют температуру плавления.

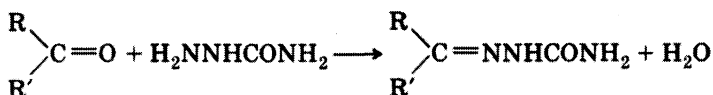
Бромирование фенолов:



Растворяют 1,5 г KBr в 10 мл воды и к этому раствору приливают 1 г брома. Полученный бромирующий раствор медленно добавляют при встряхивании к раствору 0,1 г фенола в воде, этаноле или ацетоне, пока реакционная смесь не окрасится в желтый цвет. Затем приливают 5 мл воды и смесь энергично встряхивают для измельчения комков бромпроизводного. Его отфильтровывают, промывают разбавленным раствором NaHSO_3 от избытка брома водой и перекристаллизовывают из этанола или водного этанола.

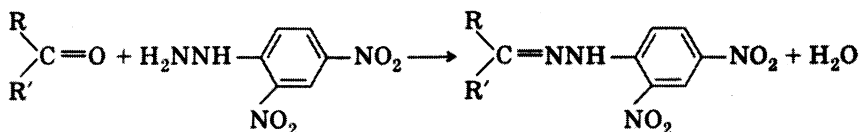
Альдегиды и кетоны

Наиболее часто применяемыми для идентификации производными альдегидов и кетонов являются семикарбазоны и 2,4-динитрофенилгидразоны.

Семикарбазоны:

Для соединений, растворимых в воде. В 10 мл воды растворяют 1 мл альдегида или кетона, 1 г солянокислого семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия. Смесь хорошо встряхивают, опускают в стакан с кипящей водой на 2—3 мин и дают остыть. Затем смесь помещают в стакан со льдом и трут стеклянной палочкой стенки пробирки. Кристаллы семикарбазона отделяют фильтрованием, перекристаллизовывают из воды или 25—50% -го этанола и определяют температуру плавления.

Для соединений, нерастворимых в воде. Растворяют 1 мл исследуемого вещества в 10 мл этанола. Приливают воду до слабого помутнения и несколько капель этанола, чтобы помутнение исчезло. Прибавляют 1 г солянокислого семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия. Дальше поступают так, как в предыдущем опыте.

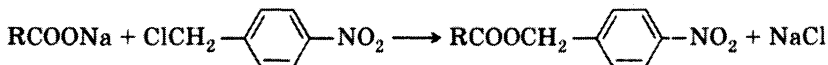
2,4-Динитрофенилгидразоны:

В пробирку наливают 2 мл 10% -го раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 20% -й хлорной кислоте и 6 мл воды. Встряхивая, прибавляют 1 мл 10—20% -го спиртового раствора карбонильного соединения и оставляют стоять на один час. Выпавший осадок 2,4-динитрофенилгидразона отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилового спирта или диоксана следующим образом. К гидразону добавляют 5 мл спирта и нагревают на водяной бане. Если растворение произойдет сразу, то постепенно приливают воду (1—1,5 мл), пока не наступит помутнение. Если динитрофенилгидразон не растворяется, то к горячей смеси медленно прибавляют этиловый эфир уксусной кислоты, пока не произойдет растворение. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и оставляют при комнатной температуре, пока не закончится кристаллизация (~12 ч). Кристаллы сушат, предварительно отделяя, определяют температуру плавления.

Кислоты

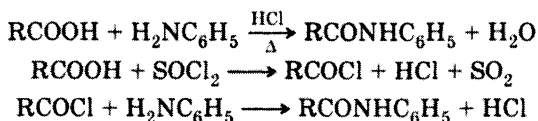
Кислоты идентифицируют в форме сложных эфиров (*n*-бромфенацетовых или *n*-нитробензиловых) и анилидов.

n-Нитробензиловые эфиры:



Реакция основана на взаимодействии соли кислоты с *n*-нитробензилхлоридом ► осторожно, сильный лакриматор! ◄, содержащим подвижный атом хлора. Смесь 1 г кислоты и 2 мл воды помещают в пробирку, нейтрализуют разбавленной щелочью до pH 4—5, доливают 2—3 мл спирта и 1 г *n*-нитробензилхлорида. Смесь кипятят в пробирке с обратным холодильником 2 ч. Охлаждают и добавляют 1 мл воды. Выделившийся осадок эфира отфильтровывают, перекристаллизовывают из водного спирта, сушат и определяют температуру плавления.

Анилиды:



Реакция основана на взаимодействии кислот и их солей с анилином в присутствии соляной кислоты: гидроксильная группа кислоты замещается остатком анилина.

В пробирку вносят 0,4 г кислоты или сухой, растертой в порошок, натриевой соли кислоты, 1 мл анилина и 0,3 мл концентрированной соляной кислоты. Пробирку помещают в масляную баню, которую нагревают до 150—160 °С. Поддерживают эту температуру 45—80 мин. Полученный продукт реакции очищают по одному из следующих способов.

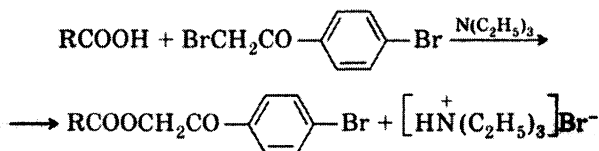
Первый способ. Если взятая кислота содержит менее 6 атомов углерода, то вещество кипятят с 5 мл 96%-го этилового спирта и выливают в 50 мл горячей воды. Раствор выпаривают до объема 10 мл и охлаждают во льду. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды или разбавленного спирта.

Второй способ. Если кислота содержит 6 и более атомов углерода, то сырой продукт растирают в порошок, промывают 15 мл 5%-й соляной кислоты и затем 15 мл холодной воды. Остаток кипятят с 10—15 мл 50%-го спирта. Раствор отфильтровывают. Фильтрат охлаждают во льду. Выпавшие кристаллы

анилида отделяют фильтрованием. Аниlid можно перекристаллизовать из разбавленного спирта. У высушенного и перекристаллизованного анилида определяют температуру плавления.

В тех случаях, когда при применении вышеописанных способов кристаллизация не происходит, анилиды можно получить таким образом. В пробирку вносят 1 г кислоты или ее натриевой соли и 2 мл хлористого тионила ► тяга! ◄ Перемешанную смесь нагревают до кипения в пробирке с обратным холодильником 30 мин. К охлажденной смеси прибавляют раствор 1—2 г анилина в 30 мл бензола и нагревают 2 мин на водяной бане. Бензольный раствор переливают в делительную воронку, последовательно промывают 2 мл воды, 5 мл 5%-го гидроксида натрия и, наконец, 2 мл воды. Бензол испаряют, а аниlid перекристаллизовывают из воды или спирта. Определяют температуру плавления.

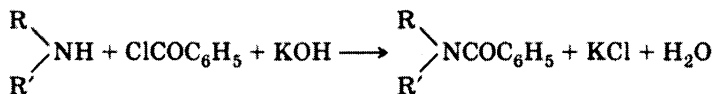
n-Бромфенациловые эфиры:



К 5 каплям триэтиламина в 3 мл ацетона прибавляют очень маленькими порциями кислоту до слабокислой реакции и затем приливают раствор 0,2 г *n*-бромфенацилбромид в 3 мл ацетона. Оставляют на 3 ч. Разбавляют 10 мл воды. Отфильтровывают выпавший эфир, который перекристаллизовывают из 80%-го спирта. Определяют температуру плавления.

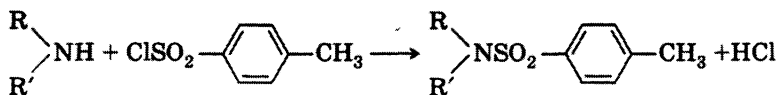
Амины

Бензамиды (для первичных и вторичных аминов):



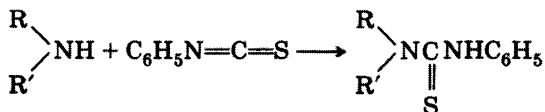
Смешивают 0,3 г исследуемого вещества с 10 мл 2М раствора гидроксида калия. Прибавляют 0,5 мл бензоилхлорида. Закрывают пробирку пробкой и встряхивают до исчезновения запаха бензоилхлорида. Кристаллы отделяют и перекристаллизовывают их из 80%-го спирта. Определяют температуру плавления.

***n*-Толуолсульфамиды (для первичных и вторичных аминов):**



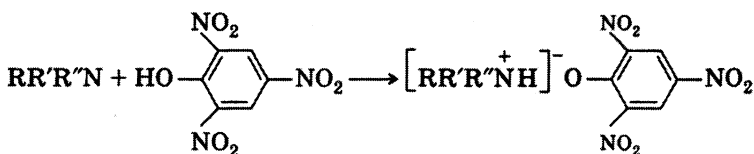
Смесь 0,1 г исследуемого вещества и 0,1 г хлорангидрида *n*-толуолсульфокислоты в 2 мл диоксана нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. Разбавляют водой вдвое после охлаждения. Выпавший сульфамид перекристаллизовывают из 60% -го спирта. Определяют температуру плавления.

Фенилтиомочевины (для первичных и вторичных аминов):



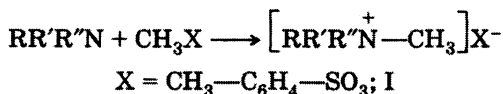
Смешивают растворы 0,1 г исследуемого вещества в 3 мл спирта и 0,1 мл фенилизотионата в 2 мл спирта. Нагревают 10 мин на водяной бане. Разбавляют вдвое водой после охлаждения. Выпавшую фенилтиомочевину перекристаллизовывают из спирта. Определяют температуру плавления.

Пикраты (для любых аминов):



Смешивают растворы 0,1 г пикриновой кислоты в 1 мл спирта и 0,1 мл исследуемого вещества в 1 мл спирта и нагревают на водяной бане. Охлаждают. Отфильтровывают осадок пикрата, перекристаллизовывают его из спирта и определяют температуру плавления.

Четвертичные аммониевые соли (для третичных аминов):

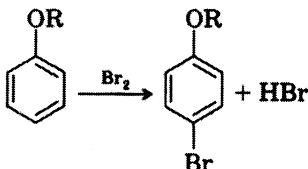


Смешивают растворы 0,2 г или 0,2 мл исследуемого вещества в 0,5 мл нитрометана и 0,2 г метилтозилата или метилиоди-

да тоже в 0,5 мл нитрометана. Выдерживают 0,5 ч. Нагревают на кипящей водяной бане 1 ч. Отфильтровывают выпавшую соль. Перекристаллизовывают ее из смеси этилацетат — спирт (1:1) и определяют температуру плавления.

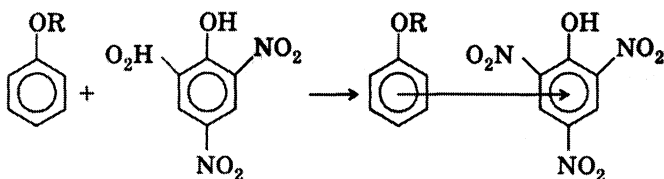
Простые эфиры фенолов

Бромпроизводные:



В 1,5 мл ледяной уксусной кислоты растворяют 0,1 г исследуемого вещества и к полученному раствору прибавляют 0,3—0,5 г брома. Смесь оставляют на 15—30 мин и затем выливают в 5—10 мл воды. Выделившееся бромпроизводное отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из водного этанола.

Пикраты:



Раствор 0,1—0,2 г эфира фенола в минимальном объеме хлороформа (0,2—1 мл) прибавляют к отдельно приготовленному раствору 0,2 г пикриновой кислоты в 1,5 мл кипящего хлороформа. Смесь энергично перемешивают и, прекратив нагревание, дают ей охладиться. Выпавший пикрат отделяют, перекристаллизовывают из хлороформа и сразу определяют температуру плавления.

ОБРАЗЕЦ ОФОРМЛЕНИЯ КУРСОВОЙ РАБОТЫ

Физические свойства исследуемого вещества:

агрегатное состояние — жидкость,

цвет — бесцветная,

запах — неприятный.

Константы:

температура кипения — 114—117 °С,

температура плавления — жидкость,

показатель преломления — $n_D^{20} = 1,3988$,плотность — $d_4^{20} = 0,8122$.**Растворимость в различных растворителях**

H ₂ O	NaOH	Раствор NaHCO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOH	Петролей- ный эфир	C ₆ H ₆
Нет	Нет	Нет	Нет	Да	Да	Да	Да	Да

Реакция на лакмус — отрицательная,

реакция на фенолфталеин — отрицательная.

Вывод: вещество — не кислота и не основание.

Элементный состав и результаты прокаливания: N, S, галогены и металлы отсутствуют.

Реакции, примененные для определения функциональных групп¹

Реактив	Реакция	Заключение
Бром в CCl ₄	Не реагирует	Отсутствуют кратные связи
Аммиачный раствор AgNO ₃	То же	Отсутствует группа $\text{—C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{ } \\ \text{H} \end{array}$
Натрий	Выделяется H ₂	Есть группа —ОН
Смесь HCl—ZnCl ₂	Не реагирует	Есть первичная группа —ОН
2,4-Динитрофенил-гидразин	То же	Нет кетонной группы
Раствор FeCl ₃	То же	Нет фенолов и енолов
Смесь HNO ₃ —H ₂ SO ₄	То же	Нет ароматики

¹ Для другого исследуемого соединения может оказаться необходимым другой набор качественных реакций.

Реакция подтверждает наличие в анализируемом соединении лишь первичных групп —ОН.

ИК-спектр (в тонком слое): полоса 3360 см⁻¹ (группа —ОН), 2960 см⁻¹ (колебания С—Н); УФ-спектр (в этаноле): вещество не поглощает в области 210—360 нм; спектр ПМР (CCl₄): 0,88 м. д. (триплет, 3H, J 7 Гц) (CH₃), 1,38 м. д. (мультиплет, 4H) (CH₂CH₂), 3,49 м. д. (триплет, 2H) (OCH₂), 4,84 м. д. (синглет, 1H) (ОН).

Близкие по константам спирты (выписываются из табл. 21 и справочников):

Возможные соединения	Т. кип., °С	Т. пл. производных, °С		d_4^{20}	n_D^{20}
		эфира 3,5-динитробензойной кислоты	фенилуретана		
п-Бутиловый спирт	118	64	61	0,810	1,3993
Метилпропилкарбинол	119	61	—	0,810	1,4053
Метилизопропилкарбинол	112	—	68	0,819	1,3973
Пентанол-3	116	97	48	0,820	1,4077

Получение производных: эфира 3,5-динитробензойной кислоты и фенилуретана.

Температура плавления полученных производных: 63—64 °С и 59—60 °С соответственно.

То же для производных бутанола-1 (по литературным данным): 64 и 61 °С.

Вывод: анализируемый образец является бутанолом-1.

Конечно, далеко не все органические вещества, встречающиеся в биологических объектах, могут быть идентифицированы с помощью табл. 21—28. В таких случаях следует воспользоваться более подробными справочниками, например «Справочником химика» (6 т., 2-е изд. М., Химия, 1963—1968).

Однако в настоящее время известно около десяти миллионов индивидуальных органических соединений, а система их компьютерного поиска с использованием определенных физико-химических констант и констант соответствующих производных пока еще не всегда доступна. Поэтому в случае неудачи наиболее рационален такой метод идентификации. Первый этап: проводится элементный анализ очищенного вещества и определяется его молекулярная масса (последняя операция в настоящее время успешнее всего выполняется с помощью масс-спектрометрии), что позволяет установить брутто-формулу соединения. Второй этап: идентификация вещества с использованием формульных указателей широко известного справочника Бейльштейна и реферативных журналов «Chemical Abstract» или «Химия». Этот способ гарантированно приведет к успеху, если, конечно, вещество описано в литературе.

6. Таблицы производных для идентификации

Т а б л и ц а 21. Производные для идентификации спиртов

Спирты	Т. кип., °С	Температура плавления производных, °С	
		фенилуретаны	3,5-динитро-бензоаты
Метилловый	66	47	107
Изопропиловый	83	88	122
<i>трет</i> -Бутиловый	83	136	142
<i>н</i> -Пропиловый	97	57	74
Изоамиловый	130	57	62
Изобутиловый	108	86	88
<i>н</i> -Бутиловый	118	61	64
Пентанол-3	116	48	97
<i>втор</i> -Бутиловый	100	64	76
Циклопентанол	140	132	115
Этиленхлоргидрин	129	51	92
Бензиловый	205	78	112
1,2-Пропиленгликоль	188	153 ¹	—
Диэтиленгликоль	245	—	149
Этиленгликоль	197	156	169
Циклогексанол	160	82	112
Глицерин	290	180	—
Этиловый	78	53	93
Аллиловый	97	70	50
<i>н</i> -Амиловый	138	46	46
Фурфуриловый	169	45	81
Метилфенилкарбинол	204	94	95
β -Фенилэтиловый	218	79	108

¹ В этой и следующих таблицах для ди- и трифункциональных соединений даны соответствующие ди- и тризамещенные.

Т а б л и ц а 22. Производные для идентификации фенолов

Фенолы	Т. пл. (т. кип.), °С	Температура плавления производных, °С		
		фенил-уретаны	бензоаты	бромиды (число атомов брома)
1	2	3	4	5
<i>о</i> -Крезол	31(192)	143	138	56(2)
<i>м</i> -Крезол	12(203)	122	55	84(3)
<i>п</i> -Крезол	36(202)	114	71	49(2); 108(4)

Продолжение

1	2	3	4	5
Гидрохинон	169	224	199	168(2)
Фенол	42	126	68	95(3)
Тимол	50	107	32	55(1)
Резорцин	110	164	117	112(2)
Пирокатехин	104	169	84	192(4)
о-Бромфенол	5(195)	—	86	95(3)
Гваякол	32(205)	136	57	116(3)
2,4-Дихлорфенол	45	—	97	68(1)
п-Хлорфенол	43	—	93	—
α-Нафтол	94	178	56	105(2)
β-Нафтол	122	156	107	84(1)
п-Нитрофенол	114	148	142	142(2)
о-Хлорфенол	7(176)	121	—	—
м-Бромфенол	32(236)	—	86	—
п-Бромфенол	64	144	102	95(3)
о-Нитрофенол	45	—	59	117(2)
м-Нитрофенол	97	129	95	91(2)
Пирогаллол	133	173	90	158(2)

Т а б л и ц а 23. Производные для идентификации альдегидов

Альдегиды	Т. кип., °C	Температура плавления производных, °C	
		семикарбазоны	2,4-динитро-фенилгидразоны
Уксусный	21	162	165
Пропионовый	49	154	154
Изомасляный	63	125	182
н-Масляный	74	106	122
н-Валериановый	102	—	98
Фурфурол	161	222	202
Бензальдегид	179	222	235
Салициловый	196	231	248
Изовалериановый	92	—	123
Коричный	252	215	255
Хлораль	98	190	131
Анисовый	248	203	254
м-Нитробензальдегид	58 (т. пл.)	246	293
Янтарный	170	—	280
п-Нитробензальдегид	106 (т. пл.)	211	320
Ванилин	80	230	271
о-Нитробензальдегид	44 (т. пл.)	256	250

Т а б л и ц а 24. Производные для идентификации кетонов

Кетоны	Т. кип., °C	Температура плавления производных, °C	
		семикарбазоны	2,4-динитро- фенилгидразоны
Ацетон	56	189	128
Метилэтилкетон	80	146	117
Циклопентанон	131	203	146
Циклогексанон	155	166	162
Ацетофенон	200	198	238
Окись мезитила	130	164	203
Метилизопропилкетон	94	113	120
Метилпропилкетон	102	112	144
Дизтилкетон	102	139	156
Пинаколин	106	157	125
Метилбутилкетон	129	125	108
Дипропилкетон	145	133	75
2-Метилциклогексанон	163	195	137
Бензофенон	48 (т. пл.)	166	239
Бензилиденацетон	41 (т. пл.)	186	227

Т а б л и ц а 25. Производные для идентификации кислот

Кислоты	Т. кип. или т. пл. *, °C	Температура плавления производных, °C		
		анилиды	<i>n</i> -нитро- бензиловые эфиры	<i>n</i> -бром- фенацило- вые эфиры
1	2	3	4	5
Муравьиная	101	50	31	135
Уксусная	118	114	78	85
Пропионовая	140	105	31	59
Изомасляная	155	105	—	77
Масляная	163	95	35	63
Изовалериановая	176	109	—	68
Валериановая	186	63	—	75
Фенилуксусная	76*	117	65	89
Щавелевая (водная)	101*	257	204	242 (разл)
Бензойная	121*	163	89	137
Малеиновая	130*	186	89	168
Себациновая	133	198	72	147
Коричная (<i>транс</i>)	135*	153	116	145
Малоновая	135* (разл)	224	85	147

Продолжение

1	2	3	4	5
Салициловая	157*	134	96	152
Янтарная	185*	230	88	211
Гиппуровая	187*	208	136	151
(+)-Винная	169*	250	—	210
Фумаровая	286*	314	151	—
о-Фталевая	200*	251	—	153
Олеиновая	223	41	—	40
	(10 мм рт. ст.)			
п-Хлорбензойная	243*	194	129	226
α-Нафтойная	162*	163	—	—
Хлоруксусная	189; 63*	137	—	103
Трихлоруксусная	197; 58*	95	—	—
Пироксизевая	133*	123	—	—
п-Толуиловая	179*	148	104	153
о-Нитробензойная	146*	155	—	—

Т а б л и ц а 26. Производные для идентификации первичных и вторичных аминов

Амины	Т. кип. (т. пл.), °C	Температура плавления производных, °C			
		бенза- миды	п-толу- олсуль- фамиды	фенил- тиомоче- вины	пикра- ты
н-Пропиламин	49	84	52	63	135
н-Бутиламин	77	42	—	65	151
втор-Бутиламин	63	76	55	101	139
Изобутиламин	69	57	78	82	150
Пиперидин	105	48	96	101	152
Этилендиамин	116	249	160	102	233 (ди)
н-Гексиламин	130	40	—	77	126
Морфолин	130	75	147	136	146
Циклогексиламин	134	149	—	148	—
Анилин	183	160	103	154	180
Бензиламин	184	105	185	156	194
о-Толуидин	199	146	108	136	213
м-Толуидин	203	125	114	94	200
Н-Этиламин	205	60	87	89	136
Дифениламин	302 (54)	180	144	152	182
п-Толуидин	200 (45)	158	118	141	182
Н-Метиланилин	196	63	94	87	144
о-Анизидин	225 (5)	84	127	136	200
п-Анизидин	240 (57)	157	114	171	—
п-Хлоранилин	232 (72)	192	119	152	—
м-Аминофенол	186 (122)	174	157	156	—

**Т а б л и ц а 27. Производные для идентификации
третичных аминов**

Амины	Т. кип., °С	Температура плавления производных, °С		
		тозилаты	иодметилаты	пикраты
Пиридин	116	139	117	167
Диметиланилин	193	161	228 (разл)	163
Диэтиланилин	218	—	102	142
Хинолин	239	126	133	203
Триэтиламин	89	—	—	173
Изохинолин	240	163	159	222
Хинальдин	247	162	195	194
α-Пиколин	129	150	230	169

**Т а б л и ц а 28. Производные для идентификации простых
эфиров фенолов**

Простые эфиры фенолов	Т. кип. (т. пл.), °С	Температура плавления производных, °С	
		пикраты	бромиды (число атомов брома)
Анизол	154	81	—
о-Крезилметиловый	171	119	63 (1)
Фенетол	172	92	—
п-Крезилметиловый	176	89	—
м-Крезилметиловый	177	114	—
Гваякол	205	89	116 (3)
Вератрол	206 (21)	57	92 (2)
Резорциндиметиловый	214	58	140 (2)
Анетол	232 (22)	70	108 (3)
Дифениловый	252 (28)	110	58 (2)
Метил-α-нафтиловый	265	113	46 (1)
Метил-β-нафтиловый	(72)	108	86 (1)
Гидрохинондиметиловый	(55)	119	142 (2)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ¹

Муравьиная кислота

Обнаружение переводом в формальдегид. Муравьиная кислота легко восстанавливается в формальдегид водородом в момент выделения:



¹ Рассматривается идентификация некоторых органических соединений, имеющих важное биологическое значение.

После этого формальдегид можно идентифицировать по реакции с хромотроповой кислотой.

Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора смешивают в пробирке с каплей 2М соляной кислоты, после чего добавляют магний в порошке до полного прекращения выделения газа. Затем добавляют 3 мл 6М серной кислоты, небольшое количество хромотроповой кислоты и нагревают пробирку 10 мин при 60 °С на водяной бане. При наличии муравьиной кислоты появляется фиолетово-розовое окрашивание.

Открываем минимум: $1,4 \cdot 10^{-6}$ г муравьиной кислоты здесь и далее в объеме пробы.

Реакция с хромотроповой кислотой апробирована на ряде соединений после обработки их магнием и соляной кислотой.

Не дали положительной реакции: гликолевая, глиоксиловая, щавелевая, яблочная, лимонная, малоновая, салициловая, мочева, протокатеховая кислоты; аллоксан, арабиноза, галактоза.

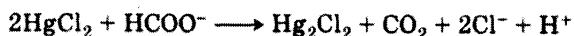
Желтое окрашивание дали: глицериновая и пировиноградная кислоты.

От желтого до оранжевого: левулоза, сахароза, рафиноза.

От желтого до зеленого: рамноза.

Глюкоза мешает проведению реакции, так как частично разлагается с образованием муравьиной кислоты. Следовательно, малые количества муравьиной кислоты не могут быть обнаружены в присутствии большого количества виноградного сахара.

Обнаружение реакцией с хлоридом ртути(II). При нагревании муравьиной кислоты или ее щелочных солей с хлоридом ртути(II) в уксуснокислом буферном растворе выпадает белый кристаллический осадок хлорида ртути(I):



Небольшие количества хлорида ртути(I) могут быть обнаружены реакцией с аммиаком по почернению, вызываемому образованием тонкодиспергированной ртути:



В описываемых условиях даже большие количества таких кислот, как уксусная, гликолевая, молочная, щавелевая, винная, лимонная и яблочная, не дают положительной реакции. Поэтому метод рекомендуется для обнаружения муравьиной кислоты и ее солей в смесях с другими карбоновыми и сульфокислотами или с их солями щелочных металлов.

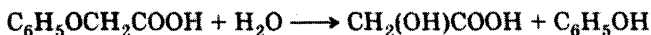
Выполнение реакции. К капле кислого, нейтрального или слабощелочного разбавленного исследуемого раствора в микро-

тигле добавляют каплю 10%-го раствора хлорида ртути(II) и каплю буферного раствора (1 мл ледяной CH_3COOH и 1 г CH_3COONa в 100 мл воды). Смесь затем выпаривают в темноте досуха в шкафу при 100 °С. Остаток растворяют в капле воды и добавляют каплю 0,1М раствора аммиака. В зависимости от количества формиата появляется черное или серое окрашивание.

Открываемый минимум: $5 \cdot 10^{-6}$ г муравьиной кислоты.

Феноксиуксусная кислота

Обнаружение реакцией со смесью концентрированной серной и хромотроповой кислот. При непродолжительном нагревании феноксиуксусной кислоты или ее галогензамещенных с концентрированной серной и хромотроповой кислотами до 150 °С появляется характерное для формальдегида фиолетовое окрашивание. Вода, содержащаяся в концентрированной серной кислоте, вызывает гидролитическое разложение феноксиуксусной кислоты на фенол и гликолевую кислоту:



Гликолевая кислота в свою очередь также разлагается и образуется формальдегид, который реагирует с хромотроповой кислотой.

Если применить этот метод непосредственно к исследуемому веществу, то обнаружению феноксиуксусной кислоты могут помешать соединения, выделяющие формальдегид при нагревании с концентрированной серной кислотой. Однако реакция может стать избирательной, если использовать растворимость феноксиуксусной кислоты и ее галогензамещенных в бензоле. Тогда из реакционной среды можно удалить все соединения, мешающие их обнаружению, в том числе и соединения, которые карамелизуются при нагревании с концентрированной серной кислотой, затемняя цветную реакцию.

Выполнение реакции. Каплю исследуемого бензольного раствора выпаривают в микропробирке досуха, приливают 2 мл концентрированной серной кислоты и вводят несколько миллиграммов твердой хромотроповой кислоты. Смесь выдерживают при 250 °С в течение 2 мин. Появление фиолетового окрашивания указывает на присутствие феноксиуксусной кислоты или ее галогензамещенных.

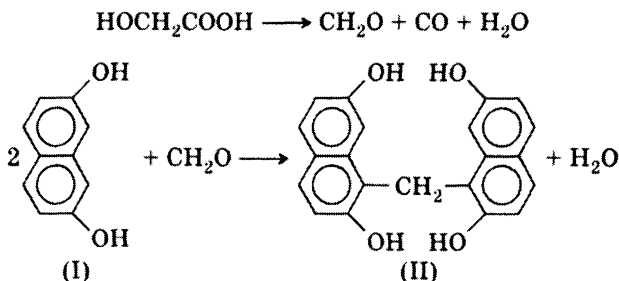
Открываемый минимум: $0,05 \cdot 10^{-6}$ г 2,4-дихлорфенилуксусной кислоты.

Аналогичным образом реагируют кислоты: феноксиуксусная, *о*- и *п*-хлорфеноксиуксусная, 2,4-дибромфеноксиуксусная.

Для обнаружения феноксиуксусных кислот и их галогензамещенных можно применить метод, описанный для обнаружения монохлоруксусной кислоты, в котором образующийся формальдегид обнаруживается в паровой фазе по реакции с хромотроповой и концентрированной серной кислотой. Однако чувствительность такой реакции примерно в десять раз меньше.

Гликолевая кислота

Обнаружение реакций с 2,7-диоксинафталином и серной кислотой. При нагревании гликолевой кислоты $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ с раствором 2,7-диоксинафталины(I) в концентрированной серной кислоте раствор постепенно окрашивается в фиолетовый или фиолетово-красный цвет. Эта цветная реакция, по-видимому, вызывается конденсацией формальдегида, образующегося из гликолевой кислоты под действием концентрированной серной кислоты с 2,7-диоксинафталином в *о*-положение к одной из OH-групп:



Образующийся при этом неокрашенный 2,2',7,7'-тетраокси-1'-динафтилметан (II), растворенный в серной кислоте, постепенно окисляется в продукт интенсивного красно-фиолетового цвета. Структура этого продукта неизвестна.

Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора смешивают в микропробирке с 2 мл раствора реагента и нагревают в течение 10—15 мин на водяной бане. В зависимости от содержания гликолевой кислоты возникает красное или фиолетово-красное окрашивание.

Открываемый минимум: $0,2 \cdot 10^{-6}$ г гликолевой кислоты.

Реагент. 2,7-Диоксинафталин. Раствор 0,01 г 2,7-диоксинафталена в 100 мл концентрированной серной кислоты. Свежеприготовленный раствор реагента желтого цвета с зеленой флуоресценцией. Окраска и флуоресценция раствора исчезают после непродолжительного нагрева.

ния или после хранения в течение ночи в закрытой склянке. Некоторые неорганические окислители постепенно окрашивают раствор реагента в фиолетовый цвет.

Открытию гликолевой кислоты не мешают муравьиная, уксусная, щавелевая, янтарная, лимонная, бензойная и салициловая кислоты. Молочная и яблочная кислоты при действии реагента вызывают желтое окрашивание с зеленой флуоресценцией, а винная кислота — оливково-зеленое или темно-зеленое окрашивание. Альдегиды, например салициловый, анисовый или уксусный, реагируют с 2,7-диоксинафталином, так же как и формальдегид, т. е. образуют окисляющиеся продукты конденсации. В описываемых условиях некоторые гликоли дают желтое окрашивание.

В присутствии лимонной кислоты гликолевую кислоту обнаруживают по оранжевому или оранжево-красному окрашиванию и зеленой флуоресценции. Таким путем можно обнаружить $1 \cdot 10^{-6}$ г гликолевой кислоты в присутствии 20 000-кратных количеств лимонной кислоты.

Обнаружение реакцией со смесью хромотроповой и серной кислот. Как указано выше, при нагревании с концентрированной серной кислотой гликолевая кислота образует формальдегид. Так как формальдегид легко обнаружить по фиолетовому окрашиванию, возникающему при его взаимодействии с хромотроповой кислотой, смесь хромотроповой и серной кислот может служить реагентом на гликолевую кислоту. Необходимым условием должно быть отсутствие формальдегида и соединений, образующих формальдегид.

Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора выпаривают досуха в микропробирке при 105—110 °С. Остаток обрабатывают 2—3 каплями реагента (раствор 2 г хромотроповой кислоты в 100 мл концентрированной H_2SO_4) и выдерживают смесь в течение 3 мин в кипящей водяной бане. В присутствии гликолевой кислоты появляется фиолетовое окрашивание.

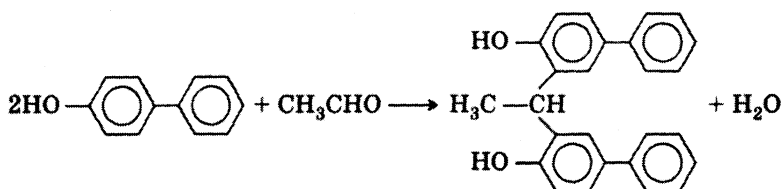
Открываемый минимум: $0,2 \cdot 10^{-6}$ г гликолевой кислоты.

Молочная кислота

Обнаружение по реакции с *n*-оксидифенилом и серной кислотой. При осторожном нагревании молочной кислоты с концентрированной серной кислотой она вначале образует уксусный альдегид и муравьиную кислоту; последняя немедленно разлагается:



Уксусный альдегид взаимодействует с *п*-оксидифенилом, причем, по-видимому, происходит конденсация в *о*-положении к OH-группе с образованием 1,1-ди(оксидифенил)этана:



В растворе серной кислоты медленно окисляется в фиолетовый продукт неизвестного состава. Поэтому, как и при обнаружении гликолевой кислоты с помощью 2,7-диоксинафталина, в данном случае происходит взаимодействие альдегида с фенолом, при котором концентрированная серная кислота действует как конденсирующий агент и окислитель. Действительно, метальдегид, паральдегид, альдоль и пропионовый альдегид реагируют с *п*-оксидифенилом в среде серной кислоты так же, как и уксусный альдегид, образуя интенсивно окрашенные фиолетовые продукты. Формальдегид дает с указанным реагентом голубовато-зеленое, масляный альдегид — красное, а энантовый альдегид — оранжевое окрашивание. Соответственно этому такую же цветную реакцию, как и молочная кислота, дают α -оксимасляная и пировиноградная кислоты.

Выполнение реакции. В сухой пробирке нагревают в течение 2 мин на водяной бане при 85 °С каплю исследуемого раствора с 1 мл концентрированной серной кислоты. После этого охлаждают под краном до 28 °С, добавляют небольшое количество твердого *п*-оксидифенила и, перемешав несколько раз, дают постоять 10—30 мин. Фиолетовое окрашивание появляется постепенно и через некоторое время становится более глубоким.

Открываемый минимум: $1,5 \cdot 10^{-6}$ г молочной кислоты.

Обнаружение по реакции с *о*-оксидифенилом и серной кислотой. Уксусный альдегид, образующийся при нагревании молочной кислоты с концентрированной серной кислотой, можно также идентифицировать по синей флуоресценции, появляющейся при взаимодействии с *о*-оксидифенилом. Подобно уксусному альдегиду, реагируют также формальдегид, метальдегид, паральдегид и несколько первых высших гомологов ряда альдегидов. Пировиноградная кислота реакции не мешает. Химизм описываемой флуоресцентной реакции неизвестен.

Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора смешивают в сухой пробирке с небольшим кристалликом *о*-оксидифенила и 0,5—1 мл концентрированной серной кислоты. После этого смесь нагревают 2 мин при 85 °С в водяной бане. За появлением синей флуоресценции наблюдают на фоне черной бумаги.

Открываемый минимум: $1 \cdot 10^{-6}$ г молочной кислоты.

Пировиноградная кислота

Обнаружение по реакции с *о*-оксидифенилом и серной кислотой после восстановления до молочной кислоты. Пировиноградная кислота может быть восстановлена до молочной кислоты действием водорода в момент выделения его при действии магния на кислоту:



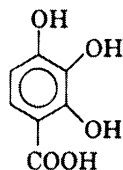
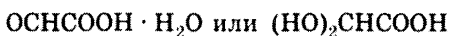
Образовавшаяся таким образом молочная кислота может быть обнаружена переводом ее в уксусный альдегид с последующим выполнением цветной реакции с оксидифенилом (см. выше). Высшие гомологи α -кетокислот ведут себя аналогично пировиноградной кислоте.

Выполнение реакции. К капле исследуемого раствора в сухой пробирке прибавляют немного порошкообразного магния и дают капельке серной кислоты стечь вдоль стенки пробирки. После растворения магния прибавляют кристаллик *о*-оксидифенила и 0,5—1 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают при 85 °С в водяной бане в течение 2 мин и наблюдают за проявлением цветной реакции.

Открываемый минимум: $3 \cdot 10^{-6}$ г пировиноградной кислоты.

Глиоксалева кислота

Обнаружение по реакции с пирогаллолкарбоновой и серной кислотами. При смешении глиоксалева кислоты (I) с пирогаллолкарбоновой (II)



(I)

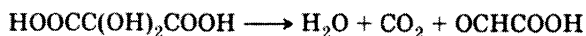
(II)

в среде концентрированной серной кислоты появляется синее окрашивание. Химизм этой специфической для глиоксалева

кислоты реакции неизвестен. Вероятно, по аналогии с реакциями на молочную, гликолевую и глицериновую кислоты здесь происходит конденсация альдегида с фенолом при прямом участии альдегидной группы глиоксалевого кислоты.

Так как конденсация альдегидов с фенолами всегда происходит в *о*-положении к фенольной ОН-группе, то при конденсации с глиоксальной кислотой, возможно, происходит выделение воды за счет фенольной ОН-группы и СООН-группы глиоксалевого кислоты с образованием сложного эфира фенола. Предположение, что появление интенсивного окрашивания в известной степени связано с образованием сложного эфира фенола, подтверждается тем фактом, что пропионовый, масляный, изомасляный, изовалерьяновый и ароматические альдегиды реагируют с образованием лишь желтого окрашивания. Формальдегид и акролеин дают оранжевое окрашивание.

Мезоксалева кислота $\text{HOOC}(\text{COOH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\text{HOOC}(\text{OH})_2\text{COOH}$] ведет себя так же, как и глиоксальная, что можно объяснить разложением ее концентрированной серной кислотой на угольную и глиоксальную кислоты:



По той же причине в описанных условиях диоксивинная кислота также вступает в реакцию.

Выполнение реакции. Каплю исследуемого вещества обрабатывают в микропробирке небольшим количеством твердой пирогаллолкарбоновой кислоты и 1—2 каплями концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают быстрым погружением микропробирки в воду, после чего добавляют еще 0,2—0,7 мл серной кислоты и 30 мин выдерживают в воде, нагретой до 40 °С. На положительную реакцию указывает появление от темно-синего до светло-синего окрашивания.

Открываемый минимум: $1 \cdot 10^{-6}$ г глиоксалевого кислоты.

При исследовании растворов ряда других соединений получены следующие результаты.

Глюкуроновая кислота дала желтое окрашивание, левулеза — оливково-зеленое.

Не дали реакции: арабиноза, декстроза, сахароза, мочевины, гиппуровая кислота, аллоксан, аллоксантин, аллантоин, урацил, мочева кислота, дифениламин, гликолевая кислота, молочная кислота, α - и β -оксимасляные кислоты, изомасляная, глицериновая, глюконовая, пировиноградная, левулиновая, щавелевая, малоновая, тартроновая, яблочная, винная, лимонная, протокатеховая и оксибензойные кислоты.

Обнаружение переводом в гликолевую кислоту. Водород в момент его выделения восстанавливает глиоксалевою кислоту в гликолевую:



Образующуюся гликолевую кислоту можно обнаружить при помощи реакции с 2,7-диоксинафталином, описанной выше. До проведения восстановления, имеющего важное значение для этой реакции, необходимо убедиться в отсутствии гликолевой кислоты в исходном веществе. Щавелевая кислота также восстанавливается до гликолевой кислоты водородом в момент выделения (см. далее). Для того чтобы обнаружить щавелевую кислоту и, если нужно, отделить ее, исследуемый раствор обрабатывают несколькими каплями насыщенного раствора сульфата кальция и отделяют осадок оксалата кальция. Восстановление в гликолевую кислоту проводят в фильтрате или центрифугате.

Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора обрабатывают в микропробирке каплей 0,5М серной кислоты и небольшим количеством порошкообразного магния. После растворения металла добавляют 2 мл реагента и погружают пробирку на 15—20 мин в кипящую воду. В присутствии глиоксалевой кислоты появляется красное или фиолетовое окрашивание.

Открываемый минимум: $0,5 \cdot 10^{-6}$ г глиоксалевой кислоты.

Обнаружение по реакции с фенилгидразином и окислителями. При нагревании глиоксалевой кислоты с фенилгидразином в присутствии минеральных кислот и последующем добавлении к охлажденной реакционной смеси окислителей (гексацианоферрата(III) калия, персульфата щелочного металла) появляется красное окрашивание. Химизм этой реакции неизвестен.

Цветная реакция с фенилгидразином и окислителями является, по-видимому, специфической для глиоксалевой кислоты. Глицериновая, щавелевая, винная, лимонная, малоновая и миндальная кислоты не вызывают изменения цвета смеси фенилгидразина и пероксида водорода (или другого окислителя). В противоположность им весьма вероятно, что в данных условиях гликолевая кислота реагирует так же, как и глиоксалевая кислота, так как при окислении она переходит в глиоксалевою:



Это предположение подтверждается тем фактом, что применение метода обнаружения глиоксалевой кислоты к раствору

щавелевой кислоты, восстановленному цинком и магнием, в котором, несомненно, содержится гликолевая кислота, дает положительную реакцию.

Выполнение реакции. В углубление капельной пластинки помещают каплю подкисленного HCl или H_2SO_4 исследуемого раствора и каплю свежеприготовленного 1%-го раствора хлоргидрата фенилгидразина. Пластинку выдерживают 5 мин при 110°C . Затем к охлажденной реакционной смеси добавляют одну каплю концентрированной соляной кислоты и одну каплю 3%-го пероксида водорода. Сразу же появляется красное или розовое окрашивание, интенсивность которого зависит от содержания глиоксалевого кислоты в исследуемой пробе.

Открываемый минимум: $1 \cdot 10^{-6}$ г глиоксалевого кислоты.

Яблочная кислота

Обнаружение по реакции с β -нафтолом и серной кислотой. При нагревании $\text{HOOC}-\text{CHON}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — яблочной кислоты с концентрированной серной кислотой, содержащей небольшое количество β -нафтола, возникает голубая флуоресценция. Химизм этой реакции до сих пор не выяснен. Возможно, яблочная кислота разлагается концентрированной серной (или аналогично действующей фосфорной) кислотой с образованием альдегида, который затем конденсируется с β -нафтолом.

Обнаружению не мешают кислоты: щавелевая, винная, лимонная, янтарная, коричная, бензойная, салициловая, уксусная и муравьиная. Некоторые оксикислоты — гликолевая и винная — дают более или менее интенсивную зеленую флуоресценцию.

Выполнение реакции. Для обнаружения яблочной кислоты в смешанном осадке, в котором могут содержаться кальциевые соли лимонной, винной, щавелевой, янтарной и других кислот, берут небольшое количество такого осадка или каплю раствора этого осадка в разбавленной серной кислоте после отделения сульфата кальция фильтрованием или центрифугированием. К пробе прибавляют 1 мл реагента и недолго нагревают на водяной бане. В присутствии яблочной кислоты возникает желтоватое окрашивание с голубой флуоресценцией.

При исследовании разбавленных растворов яблочной кислоты или ее солей рекомендуется добавлять в раствор небольшое количество оксалата и затем вводить ацетат кальция. Осадок оксалата кальция адсорбирует небольшие количества каль-

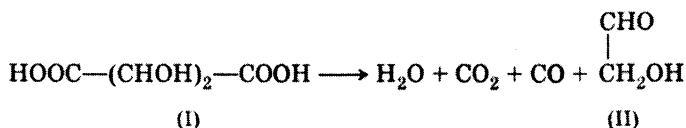
цовой соли яблочной кислоты. Флуоресценция, вызываемая действием β -нафтола, хорошо различима даже в присутствии сульфата кальция, если количество яблочной кислоты не слишком мало.

Открываемый минимум: 10^{-5} г яблочной кислоты.

Реагент. Раствор 0,0025 г β -нафтола в 100 мл 96% -й серной кислоты.

Винная кислота

Обнаружение по реакции с серной и галловой кислотами. При нагревании тартрата кальция с концентрированной серной кислотой, содержащей немного галловой кислоты, появляется голубое, а при малых количествах тартрата — синевато-зеленое или желто-зеленое окрашивание. Концентрированная серная кислота разлагает винную кислоту (I) с образованием гликолевого альдегида (II):



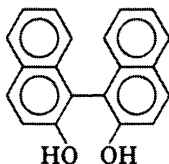
Последний образует окрашенный продукт конденсации с галловой кислотой $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$. Концентрированная серная кислота, по-видимому, играет роль обезвоживающего агента и окислителя.

Окрашенные продукты образуют также гликолевая, тартроновая, глицериновая и глиоксиловая кислоты и, кроме того, формальдегид и углеводы. Щавелевая, лимонная, янтарная, молочная, яблочная, коричная, салициловая и жирные кислоты не дают окрашивания.

Выполнение реакции. Около 50 мг исследуемого на присутствие винной кислоты осадка кальциевых солей, отфильтрованного, промытого и высушенного на плотной фильтровальной бумаге (во избежание попадания волокон целлюлозы, также вступающей в реакцию), переносят в пробирку, обрабатывают 1 мл 0,01%-го раствора галловой кислоты в концентрированной серной кислоте и нагревают на голом огне до $120-150^\circ\text{C}$. Если осадок тартрата кальция очень мал, лучше растворить его на фильтре в 0,5М серной кислоте и взять для анализа одну каплю фильтрата.

Наблюдаемая окраска зависит от содержания винной кислоты (в 10^{-6} г): синяя — 100; сине-зеленая — 10; синевато-зеленая — 5; желтовато-зеленая — 2.

Обнаружение реакцией с β,β' -динафтолом и серной кислотой. При нагревании винной кислоты с концентрированной серной кислотой, содержащей β,β' -динафтол



появляется зеленая флуоресценция.

Окрашенные соединения образуют следующие кислоты: гликолевая и глиоксильная — от красновато-бурых до бурых; глицериновая и мезоксалева — серые; глюконовая, диокси-винная, тартроновая и яблочная — зеленые.

Следующие кислоты не дают с реагентом цветной реакции — молочная, α - и β -оксимасляные, эритроновая, пировиноградная, левулиновая, щавелевая, сахарная, лимонная, салициловая, *m*-оксибензойная, протокатеховая, галловая, α -, β - и γ -резорциновые, пирогаллолкарбоновая, хинная и коричная. Формальдегид и углеводы также не дают положительной реакции.

Выполнение реакции. Твердое исследуемое вещество или каплю его раствора нагревают на водяной бане в течение 30 мин при 85 °С с небольшим количеством твердого β,β' -динафтола или с несколькими миллилитрами 0,05%-го раствора динафтола в концентрированной серной кислоте. В присутствии винной кислоты во время нагревания постепенно появляется более или менее сильная зеленая флуоресценция, которая при охлаждении усиливается, причем одновременно исчезает фиолетовая флуоресценция самого реагента.

При нагревании капли исследуемого раствора в течение 20—30 мин с 1—2 мл раствора реагента можно обнаружить 10^{-5} г винной кислоты, 0,05 г винной кислоты можно обнаружить в присутствии значительного количества щавелевой или янтарной кислот, а также в присутствии 1000-кратного количества лимонной, 150-кратного количества коричной и 10-кратного количества яблочной кислот.

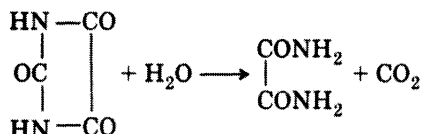
Открываемый минимум: 10^{-5} г винной кислоты.

Парабановая кислота (оксалилмочевина)

Обнаружение спеканием с тиобарбитуровой кислотой.

Если бесцветную смесь парабановой кислоты (т. пл. 243 °С) и тиобарбитуровой кислоты (т. пл. 235 °С), смоченную этиловым спиртом или водой, нагреть до 105—120 °С, образуется крас-

но-бурый продукт реакции, раствор которого в эфире и спирте окрашен в желтый цвет. Химизм этой твердофазной реакции неизвестен. Учитывая, что реакция в данном случае протекает так же, как при взаимодействии тиобарбитуровой кислоты с оксамидом, возможно, что последний образуется в условиях опыта вследствие гидролиза парабановой кислоты:



В соответствии с этим предположением никакой реакции между парабановой кислотой и тиобарбитуровой кислотой в отсутствие воды или разбавленного водой спирта не происходит.

Эту реакцию нельзя выполнять в присутствии оксамида. Последний можно отделить нагреванием исследуемого образца со спиртом, в котором растворяется только парабановая кислота.

Выполнение реакции. Каплю водно-спиртового раствора исследуемого вещества помещают в микропробирку и добавляют 0,05 г тиобарбитуровой кислоты. Пробирку погружают в баню, предварительно нагретую до 105 °С, после чего температуру бани постепенно повышают до 120 °С. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре в течение нескольких минут. В случае положительной реакции получается коричнево-красный или желтый осадок. Раствор остатка в капле спирта — желтого, а в смеси вода — пиридин (1:1) — красного цвета.

Открываемый минимум: $2,5 \cdot 10^{-6}$ г парабановой кислоты.

Глицерин

Обнаружение переводом в акролеин. При нагревании с водоотнимающими средствами, например с гидросульфатом калия, глицерин превращается в ненасыщенный альдегид — акролеин:



С водным раствором нитропруссиды натрия, содержащим немного пиперидина или морфолина, акролеин дает голубое окрашивание, которое под действием едкой щелочи переходит в фиолетово-красное. Химизм этой реакции неизвестен.

Акролеин, образовавшийся в результате дегидратирования глицерина, может также быть обнаружен по реакции с о-анизидином, при которой образуются окрашенные основания Шиффа.

В приведенном ниже способе выполнения реакции использованы летучесть акролеина и описанные цветные реакции.

Этот метод неприменим в присутствии этиленгликоля или молочной кислоты, так как названные соединения разлагаются в условиях опыта с образованием ацетальдегида, который взаимодействует с реагентами так же, как акролеин.

Выполнение реакции. Небольшую массу твердого исследуемого вещества или каплю исследуемого раствора смешивают в тупоплавкой пробирке с тонко размолотым гидросульфатом калия. На открытый конец пробирки кладут кружок фильтровальной бумаги, смоченной реагентом 1, и покрывают стеклянным колпачком. Акролеин, образующийся при нагревании, окрашивает индикаторную бумагу в голубой цвет. При обработке 2М раствором едкого натра голубой цвет переходит в персиковый.

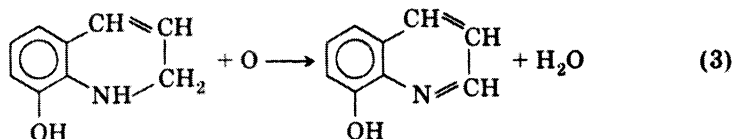
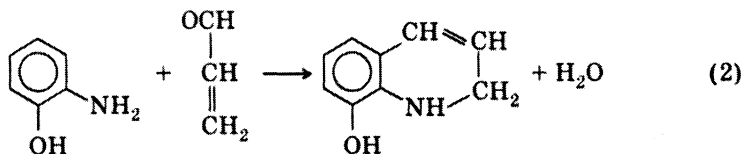
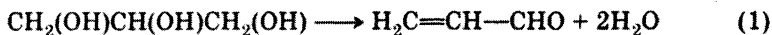
При использовании реагента 2 на бумаге появляется пятно от коричнево-красного до желтого цвета.

Открываемый минимум: $5 \cdot 10^{-6}$ г глицерина.

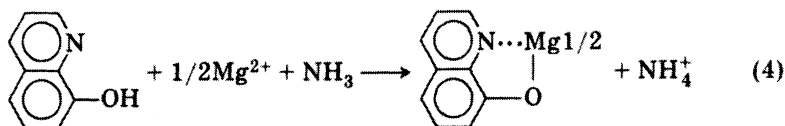
Реагенты. 1. Свежеприготовленная смесь 1 капли 5% -го раствора нитропруссид натрия и 1 капли 20% -го раствора пиперидина или морфолина.

2. Насыщенный раствор о-дианизидина в ледяной уксусной кислоте.

Обнаружение по образованию 8-оксихинолина. При нагревании смеси анилина, глицерина, концентрированной серной кислоты и слабого окислителя, например мышьяковой кислоты или нитроанилина и др., образуется хинолин. Если в этом синтезе (синтез Скраупа) использовать замещенные анилины со свободным соположением, то можно получить соответствующие замещенные хинолина. Например, из о-аминофенола образуется 8-оксихинолин. В данном синтезе глицерин дегидратируется в акролеин концентрированной серной кислотой (1). Акролеин конденсируется с замыканием кольца с о-аминофенолом, образуя 8-окси-1,2-дигидрохинолин (2), который затем окисляется в 8-оксихинолин (3):



8-Оксихинолин с ионами многих металлов образует нерастворимые в воде внутрикомплексные соли. 8-Оксихиноляты неокрашенных ионов металлов как в твердом виде, так и в виде растворов в органических растворителях обнаруживают интенсивную флуоресценцию, в большинстве случаев желто-зеленую. 8-Оксихинолят магния выпадает даже из очень разбавленных растворов:



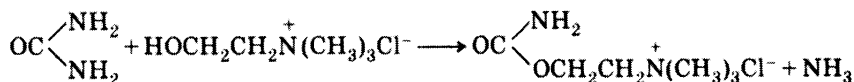
Синтез Скраупа, представленный реакциями (1)—(3), можно осуществить с одной каплей сильно разбавленного водного или спиртового раствора глицерина, а обнаружение образующегося при этом 8-оксихинолята магния флуоресцентной реакцией (4) может быть использовано для определения глицерина. Реакции мешает только кротоновый альдегид: он образует 2-метил-8-оксихинолин, внутрикомплексная магниевая соль которого также флуоресцирует желто-зеленым цветом.

Выполнение реакции. В микропробирке выпаривают 2 капли спиртового раствора *o*-аминофенола при 110 °С. Добавляют каплю исследуемого раствора и 4 капли 1%-го раствора мышьяковой кислоты в концентрированной серной кислоте. Пробирку 15 мин нагревают в масляной бане при 140 °С и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого добавляют 5 капель концентрированного раствора гидроксида натрия, 1 каплю 1М раствора сульфата магния и 3 капли концентрированного аммиака. Смесь перемешивают и охлаждают погружением в холодную воду. На наличие глицерина указывает появление в ультрафиолете синевато-зеленой флуоресценции. При помутнении смеси ее следует отцентрифугировать.

Открываемый минимум: $0,5 \cdot 10^{-6}$ г глицерина.

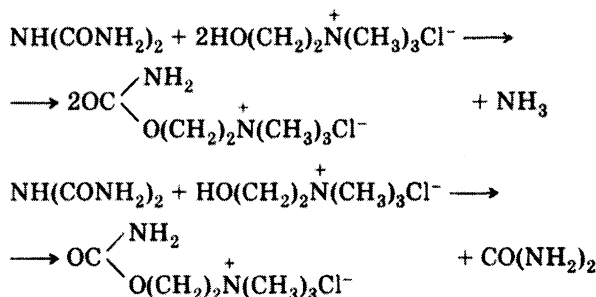
Холин

Обнаружение по образованию холинуретана. При нагревании хлорида холина или других его солей с мочевиной до 120—130 °С происходит выделение аммиака в твердофазной реакции, приводящей к образованию холинуретана:



Температура не должна превышать 130 °С, так как если мочеви́ну нагреть выше температуры ее плавления (133 °С), выделяется аммиак и она превращается в биурет.

Холинуретан образуется также при нагревании хлорида холина с биуретом (т. пл. 192 °С) до 130—160 °С. Это тоже твердофазная реакция:



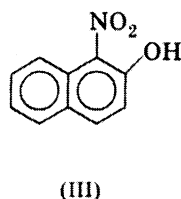
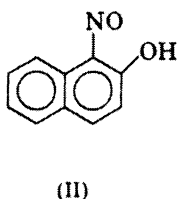
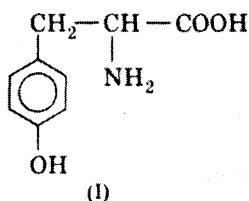
Температурный предел биуретовой реакции определяется тем, что при 165 °С в заметных количествах начинает образовываться аммиак. Биурет более эффективен, чем мочеви́на.

Выполнение реакции. Небольшую массу твердого исследуемого вещества или каплю его водного раствора выпаривают в микропробирке досуха при 110 °С. Прибавляют 0,05 г мочеви́ны и смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Затем пробирку погружают в глицериновую баню, предварительно нагретую до 130 °С, отверстие накрывают кружком индикаторной или фильтровальной бумаги, смоченной реагентом Несслера. При реакции с биуретом температуру бани повышают до 160 °С. На положительную реакцию указывает щелочная реакция индикаторной бумаги или появление бурого пятна на бумаге, смоченной реагентом Несслера.

Открываемый минимум: 10^{-5} г хлорида холина.

Тирозин

Обнаружение реакций с α-нитрозо-β-нафтолом. При действии на тирозин (I) α-нитрозо-β-нафтола (II) и азотной кислоты появляется темно-пурпурное окрашивание:



Химизм реакции неизвестен. По-видимому, α -нитрозо- β -нафтол окисляется в α -нитро- β -нафтол (III) азотной кислотой, так как она может быть заменена диоксидом марганца или свинца. Эта реакция специфична для тирозина в присутствии других аминокислот, 3,4-диоксифенилаланина, адреналина, тироксина, альдегидов, сахаров и мочевины. Подобным же образом реагируют такие *n*-замещенные фенолы, как тирозол, тирамин, *n*-крезол, 1,2,4-ксиленол, *n*-хлорфенол, *n*-бром-*m*-крезол, монометилловый эфир гидрохинона, β -нафтол, фенолфталеин.

Выполнение реакции. К капле исследуемого раствора в микротигле добавляют каплю 0,2%-го спиртового раствора α -нитрозо- β -нафтола и к горячему раствору прибавляют 1 каплю концентрированной азотной кислоты. В присутствии тирозина раствор приобретает пурпурную окраску, ослабевающую в течение нескольких минут¹.

Открываемый минимум: $0,05 \cdot 10^{-6}$ г тирозина.

Почти во всех без исключения протеинах в качестве непременной компоненты содержится тирозин. Эти протеины легко обнаружить с помощью указанной цветной реакции с α -нитрозо- β -нафтолом и концентрированной азотной кислотой. Предварительно следует провести их гидролиз нагреванием с гидроксидом натрия или серной кислотой.

Присутствие тирозина в патологической моче или сыворотке может быть обнаружено следующим образом: 0,5 мл исследуемого объекта разбавляют 1 мл воды и добавляют 1 мл 20%-й трихлоруксусной кислоты. Смесь хорошо перемешивают и фильтруют или центрифугируют для отделения осажденного альбумина. В капле фильтрата или прозрачного центрифугата можно обнаружить до $0,05 \cdot 10^{-6}$ г тирозина.

¹ Окраску можно стабилизировать добавлением раствора железосаммиачных квасцов.

СИНТЕТИЧЕСКАЯ
ЧАСТЬ

Очень важно, чтобы работа выполнялась с полным пониманием смысла всех операций, которые будут проведены. Именно поэтому необходимо, чтобы выполнению синтетических задач предшествовали сдача коллоквиума по данной теме и подробная беседа с преподавателем по составленному плану работы для конкретной задачи.

После сдачи коллоквиума студент получает от преподавателя указание, какую задачу и по какому руководству ему следует выполнять на следующем занятии. План работы и все расчеты должны быть проделаны дома, чтобы в лаборатории не тратить время, которое рассчитано только на выполнение работы.

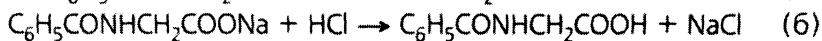
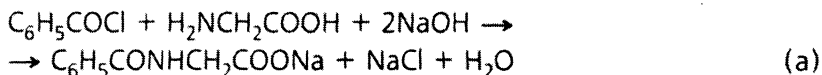
Целесообразно составлять план экспериментов по следующей форме.

РАБОТА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ГИППУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Литературный источник: _____

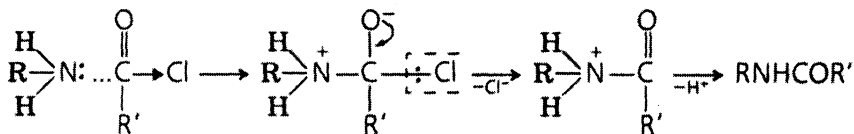
Работа начата 15 октября 2001 г.

Основная и промежуточные реакции:

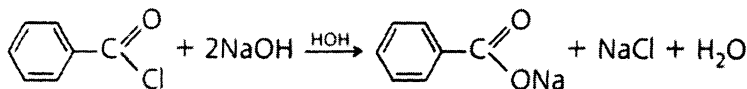


Тип основной реакции: S_N2 .

Механизм основной реакции:

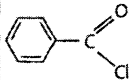
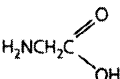


Побочные реакции:



Для основной и промежуточных реакций пишут полные уравнения реакций со стехиометрическими коэффициентами, с указанием механизма и переходных состояний процесса (если это известно) и использованием структурных формул.

Расчет синтеза

Исходные соединения				Требуемые количества					Избыток	
название соединения и его формула	мол. масса	конс-танты по литера-турным данным (т. кип.; т. пл.; n_D^{20} , d_4^{20})	для раство-ров содер-жание (в %) и плот-ность	по расчету		по методике			моль	%
				моль	г	моль	г и мл			
							чистого веще-ства	данной конц.		
Бензоилхлорид 	140,6	Т. кип. 198°; т. пл. -1° n_D^{20} 1,5537; d_4^{20} 1,217	—	1	140,6	0,0151	2,2 г (1,8 мл)	—	0,0018	13,5
Глицин (гликокол) 	75,0	Т. пл. 233°	—	1	75	0,0133	1 г	—	—	—
Гидроксид натрия NaOH	40,0	Т. пл. 328°	10%-й раствор d_4^{20} 1,115	2	80	0,0334	1,35 г	12 мл 10%-го раствора	0,0068	26

Для побочных реакций пишут все возможные теоретические побочные продукты и реакции, по которым они могут образоваться.

Таблицу «Расчет синтеза» заполняют следующим образом. В графу 1 вписывают структурные формулы всех исходных соединений и их названия. В графе 2 проставляют значения молекулярных масс с точностью до 0,1, рассчитанные самостоятельно. В графу 3 вносят данные из приложения. Графы 4 и 9 заполняют в тех случаях, когда в реакции используются не только индивидуальные вещества, но и растворы (главным образом растворы кислот и щелочей). Как правило, плотности этих растворов приводятся в химических справочниках. Затем заполняют графу 8, а по данным этой графы и граф 2, 5 и 6 заполняют графу 7. Сравнивая данные граф 7 и 5, выясняют, какие вещества берутся в избытке и какие в недостатке, и для первых заполняют графы 10 и 11. В приведенном примере избыток (графа 10) бензоилхлорида равен $0,0151 - 0,0133 = 0,0018$ моль, а гидроксида натрия $0,0334 - 0,0133 \cdot 2 =$

= 0,0068 моль. В графу 11 проставляют вычисленные в процентах частные от деления этих цифр на 0,0133.

Если преподаватель внес коррективы в рекомендуемую методику, то в расчет синтеза вносят данные с учетом этих корректив. После заполнения таблицы «Расчет синтеза» на основании рекомендованной методики пишут план работы с рисунками используемых приборов возможно подробнее и по пунктам. В нем записывают все последовательные операции, которые должны выполняться при работе, с объяснениями целей этих операций.

В конце плана работы отмечают специфические свойства получаемого соединения: устойчивость, токсичность, физиологическое действие и заполняют графу «Константы» по литературным данным в таблице «Характеристика полученного соединения». План работы должен быть самостоятельно переосмысленной методикой, приведенной в руководстве, а не являться ее копией.

Отчет о выполнении синтеза пишут в процессе его выполнения. Сначала описывают очистку исходных веществ, если она производилась, затем проверку концентраций растворов кислот или щелочей по плотности.

Потом подробно описывают синтез данного вещества: дают описание прибора и указывают количество каждого из реагентов, вводившихся в реакцию (в граммах и в молях), а также растворителей; указывают условия проведения реакции и характерные особенности ее течения. Особо отмечают изменения, происходящие в реакционной смеси при реакции, и признаки, характеризующие течение реакции (изменение цвета, разогревание и т. п.).

Если были допущены отступления от намеченного в плане хода работы, то обязательно указывают на них и на последствия, вызванные этими отступлениями от методики.

Обязательно отмечают продолжительность отдельных операций и стадию, на которой работа была прервана и отложена до следующего занятия. Особое внимание уделяют описанию способа выделения и очистки продукта реакции, обязательно указывая выход неочищенного препарата. При выделении жидкого продукта реакции указывают способ фракционирования с описанием прибора и указанием числа выделенных фракций, температуры их кипения, массы их при каждой перегонке, потерь при перегонке, констант препарата на каждой стадии очистки вплоть до получения вещества в чистом виде с константами, подтверждающими его чистоту.

При получении кристаллического вещества описывают способ его кристаллизации с указанием количества вещества, взя-

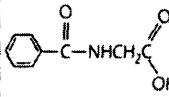
того для перекристаллизации, и количества растворителя. Обязательно указывают температуру плавления вещества как неочищенного, так и после каждой перекристаллизации.

Приводят данные хроматографического анализа и в журнал вклеивают эскизы хроматограмм. Если выполнялись съемки ИК- и УФ-спектров, то вклеивают и полученные спектры.

В отчет включают также и описание неудачно проведенной работы с указанием причины неудачи.

Константы и выходы полученных веществ приводят в конце отчета в таблице «Характеристика полученного соединения».

Характеристика полученного соединения

Наименование соединения и структурная формула	Константы							Выход			
	по литературным данным	установленные в работе									
		т. кип., °C	т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	R_f	ИК, см ⁻¹	УФ	г	от теоретического, %	от методики, %
Гиппуровая кислота (бензоилглицин)  мол. масса 179	Т. пл. 187 °C; УФ: λ_{max} 227 нм; $\lg \epsilon$ 3,70; ИК: 3378 см ⁻¹ (—NH), 1762 см ⁻¹ (C=O); R_f = 0,56	-	186	—	—	0,56	3380 см ⁻¹ 1760 см ⁻¹	λ_{max} = 227 нм; $\lg \epsilon$ = 3,72	1,6	67	89

Работа окончена 23 октября 2001 г.

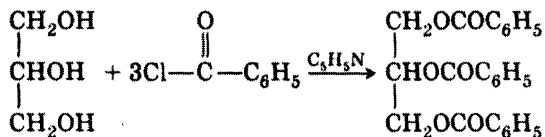
Затрачено 10 рабочих часов.

Препарат сдан 30 октября 2001 г.

Преподаватель _____

1. Липиды и карбоновые кислоты

Глицеринтрибензоат



В коническую колбу вместимостью 50 мл помещают 8 мл абсолютного пиридина ► отмеряют под тягой! ◄ и 1,8 г безвод-

ного глицерина. Смесь охлаждают в бане с холодной водой. Медленно, в 3—4 порции, приливают 8,4 г (6,8 мл) бензоилхлорида ► под тягой! ◀ Реакционную массу оставляют стоять 1 ч. Потом подогревают до 50—60 °С на горячей водяной бане. Охлаждают в бане с холодной водой и разбавляют 30 мл 5%-й соляной кислоты. С густого маслообразного трибензоата глицерина декантируют воду. Промывают его трижды холодной водой по 25 мл, декантируя. Растворяют масло, нагревая в 70%-м этаноле (около 15 мл). После сильного охлаждения отсасывают на воронке с пористым дном кристаллы трибензоата. После сушки на воздухе выход около 4,5 г, т. пл. 74 °С.

Хроматография: $R_f = 0,52$; бумага типа «быстрая»; система метанол — вода (1:1). Проявление: параами иода.

ИК-спектр — рис. 111¹.

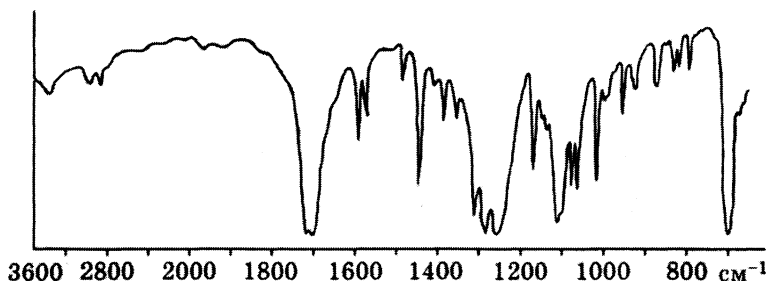


Рис. 111. ИК-спектр глицеринтрибензоата

УФ-спектр — рис. 112.

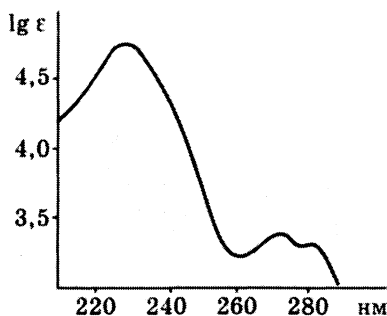


Рис. 112. УФ-спектр глицеринтрибензоата в изопропиловом спирте:

λ_{\max} : 230; 274; 281 нм перегиб; $\lg \epsilon$: 4,51; 3,43; 3,35.

¹ Здесь и далее все ИК-спектры сняты на приборе Jasco IR—S (призма NaCl), твердые вещества — в таблетках с KBr, жидкие — в тонкой пленке. Особые случаи оговорены.

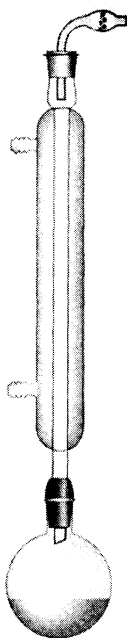
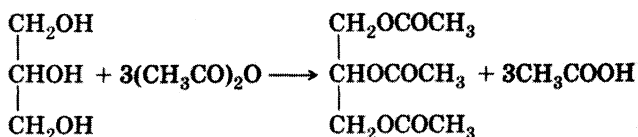


Рис. 113.
Прибор для
получения
глицеринтри-
ацетата

Глицеринтриацетат



В колбе вместимостью 50 мл с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой (рис. 113), нагревают до кипения смесь 24 г (22 мл) уксусного ангидрида ► отмеривать под тягой ◄ и 1 г безводного хлорида цинка. Прибавляют по каплям через обратный холодильник 7,2 г безводного глицерина. Нагревают до кипения 1 ч. Реакционную массу выливают в стакан на 500 мл с 50 мл воды. ► Очень осторожно, во избежание вспенивания и выброса ◄ всыпают поташ до прекращения выделения CO_2 и исчезновения запаха уксусного ангидрида. Еще добавляют заметный избыток поташа. Выделившийся триацетат глицерина экстрагируют 30 мл бензола в делительной воронке. Бензольную вытяжку фильтруют. После отгонки бензола остаток разгоняют в вакууме водоструйного насоса.

Выход 9,6 г; т. кип. 171°C при 40 мм рт. ст., 143°C при 13 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4319.

Хроматография: $R_f = 0,74$; бумага типа «быстрая»; система бензол — гексан (1:1). Проявление: опрыскивают 0,5М раствором солянокислого гидроксиламина в спирте, добавляя щелочь до pH10, и нагревают до 110°C . После охлаждения опрыскивают раствором FeCl_3 в 1М HCl.

ИК-спектр — рис. 114.

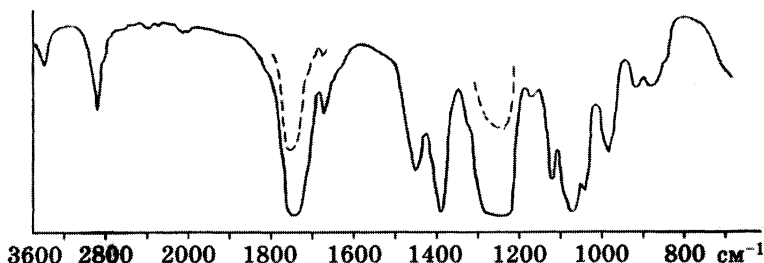


Рис. 114. ИК-спектр глицеринтриацетата

УФ-спектр — рис. 115.

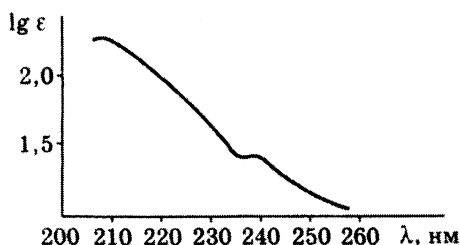
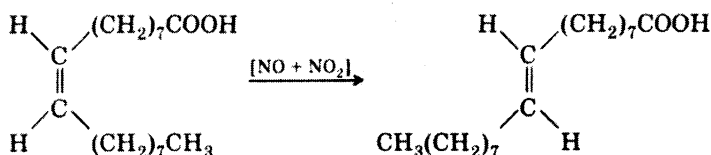


Рис. 115. УФ-спектр глицеринтриацетата в изопропиловом спирте:
 λ_{\max} : 207; 246 нм перегиб; $\lg \epsilon$: 2,28; 1,38

Изомеризация олеиновой кислоты в элаидиновую



Реакцию проводят под тягой, так как выделяющиеся оксиды азота сильно токсичны. В толстостенную пробирку высотой 20 см с резиновой пробкой помещают 1 г олеиновой кислоты и 3 мл 20%-й серной кислоты. Смесь встряхивают. Маленькими порциями за 2 мин вносят 0,7 г нитрита натрия. После добавления каждой порции пробирку закрывают пробкой и тщательно встряхивают несколько секунд, направляя ее отверстие от себя. Сразу открывают пробку ► осторожно, в пробирке давление! ◀ После прибавления всего нитрита натрия смесь оставляют на час, охлаждая льдом. Отделяют застывший слой элаидиновой кислоты. Ее очищают от маслообразной примеси олеиновой кислоты, тщательно размазывая по пористой пластинке. Оставляют в таком состоянии на ночь. Затем соскабливают с пластинки белые кристаллы элаидиновой кислоты.

Выход ~0,1 г; т. пл. 51 °С.

Хроматография: $R_f = 0,76$; бумага типа «быстрая»; система диэтиловый эфир — уксусная кислота — вода (13:3:1). Проявление: опрыскивают очень слабым щелочным раствором бромфенолового синего; после высушивания проявляют парами йода.

ИК-спектр — рис. 116.

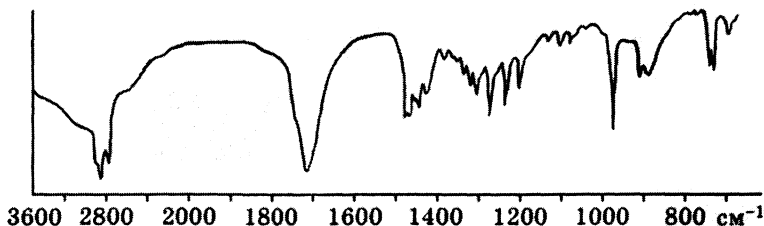


Рис. 116. ИК-спектр элаидиновой кислоты

УФ-спектр — рис. 117.

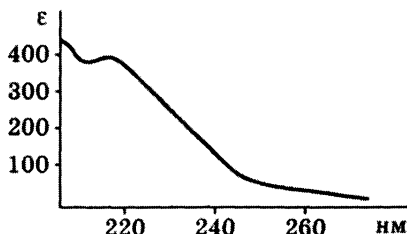
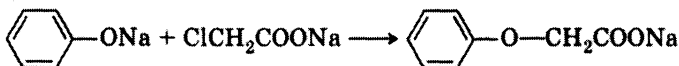


Рис. 117. УФ-спектр элаидиновой кислоты в изопропиловом спирте:
 λ_{max} : 220; 246 нм; $\lg \epsilon$: 392; 32

Феноксиуксусная кислота



В колбе вместимостью 100 мл, снабженной обратным воздушным холодильником, смешивают 1,5 г фенола, 15 мл 25%-го раствора гидроксида натрия с 3,6 г хлоруксусной кислоты ► осторожно, хлоруксусная кислота вызывает ожоги кожи! ◄ и нагревают на кипящей водяной бане 1 ч. Реакционную смесь охлаждают, подкисляют 9 мл 10%-й HCl до pH 3—5 (по конго красному) и экстрагируют дважды эфиром порциями по 8 мл. Эфирные вытяжки в стакане вместимостью 200 мл осторожно смешивают с 20 мл 10%-го раствора Na₂CO₃, после прекращения выделения CO₂ встряхивают смесь в делительной воронке. Эфирный слой отбрасывают, а водный медленно и осторожно при размешивании в стакане вместимостью 200 мл подкисляют концентрированной HCl до pH 3—5 (по конго красному). Выпавшую феноксиуксусную кислоту отсасывают на маленькой воронке с пористым дном, промывают на фильтре 3 мл воды и высушивают на воздухе.

Выход 0,6 г; т. пл. 97—98 °С.

Хроматография: $R_f = 0,58$; бумага типа «быстрая»; система: изопропиловый спирт — аммиак — вода (6:1:1). Проявление: нагреванием в сушильном шкафу при 140—150 °C в течение 30 мин (желтое пятно).

ИК-спектр — рис. 118.

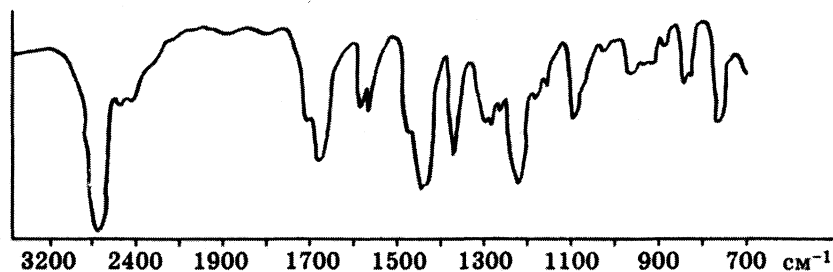


Рис. 118. ИК-спектр феноксиуксусной кислоты

УФ-спектр — рис. 119.

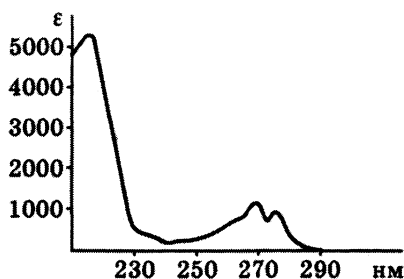
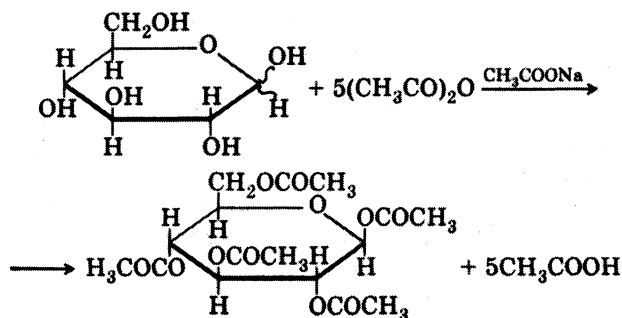


Рис. 119. УФ-спектр феноксиуксусной кислоты в изопропиловом спирте:
 λ_{\max} : 218; 264 нм перегиб; 269; 275 нм; $\lg \epsilon$: 5330; 824; 1122; 947

2. Сахара и оптическая изомерия

Пентаацетат β -D-глюкопиранозы



Тщательно растирают в ступке 1 г безводной *D*-глюкозы и 0,6 г безводного ацетата натрия. Смесь помещают в колбу на 10 мл прибора с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой (см. рис. 113) и приливают 6 мл уксусного ангидрида. Нагревают 3 ч на кипящей водяной бане, после чего реакционную смесь выливают тонкой струйкой в 30 мл холодной воды. Полученную кристаллическую массу растирают и оставляют на 0,5 ч под слоем воды. Затем ее отсасывают на воронке с пористым дном и перекристаллизовывают из 8 мл этилового спирта.

Выход 1,5 г; т. пл. 131 °С.

Хроматография: $R_f = 0,77$; бумага типа «быстрая»; система бензол — гексан (1:1). Проявление: опрыскивают 0,5М раствором солянокислого гидроксилamina в этиловом спирте, pH которого доведен до 10 прибавлением нескольких капель концентрированного раствора гидроксида натрия, нагревают до 110 °С; после охлаждения опрыскивают 3%-м раствором FeCl_3 в 1М HCl .

ИК-спектр — рис. 120.

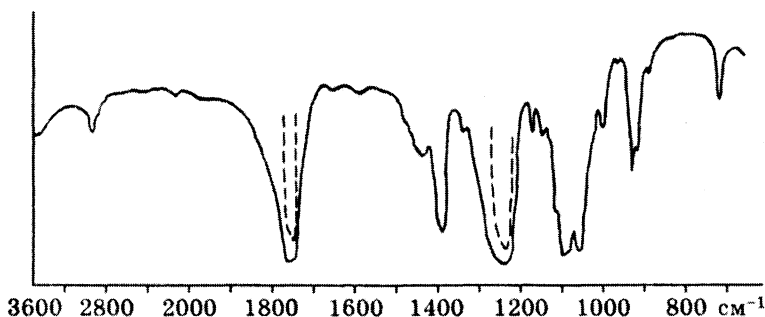


Рис. 120. ИК-спектр пентацетата β -*D*-глюкопиранозы

УФ-спектр — рис. 121.

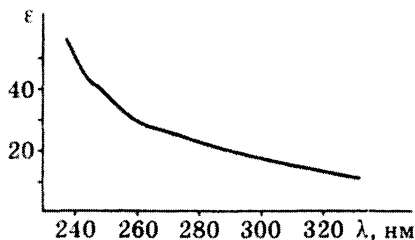
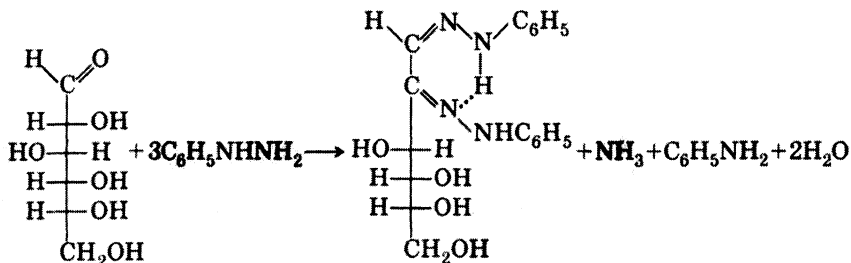


Рис. 121. УФ-спектр пентацетата β -*D*-глюкопиранозы в изопропиловом спирте: λ_{max} : 249 нм перегиб; 274 нм; ϵ : 35,4; 26,2

Фенилозозон *D*-глюкозы



Растворяют в колбе вместимостью 100 мл, снабженной обратным холодильником, 1 г *D*-глюкозы в 50 мл воды. Прибавляют 2,4 г свежеперегнанного фенилгидразина и 1,3 мл ледяной уксусной кислоты. Нагревают на кипящей водяной бане 2 ч. Охлаждают. Отсасывают выпавший фенилозозон на воронке с гвоздиком и промывают 10%-й уксусной кислотой, водой, холодным этанолом и эфиром.

Выход около 0,9 г; т. пл. 204 °С. Если вещество грязное и температура плавления ниже 200 °С, его можно перекристаллизовать из 50%-го раствора пиридина.

Хроматография: $R_f = 0,90$; бумага типа «быстрая»; система бутанол — пиридин — вода (6:5:1); желтое пятно; в УФ-свете темно-желтое пятно.

ИК-спектр — рис. 122.

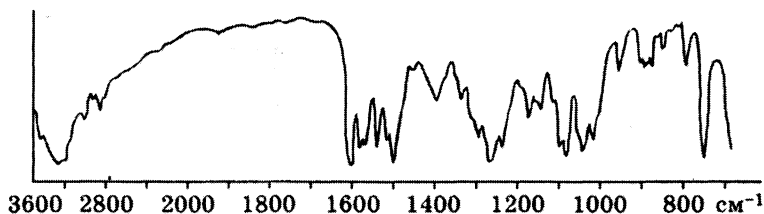


Рис. 122. ИК-спектр фенилозозона *D*-глюкозы

УФ-спектр — рис. 123.

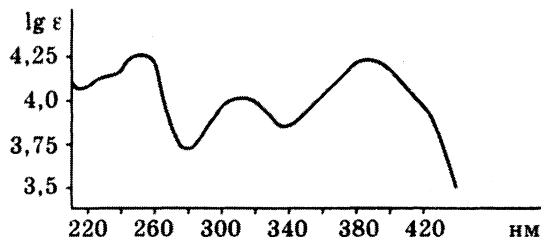
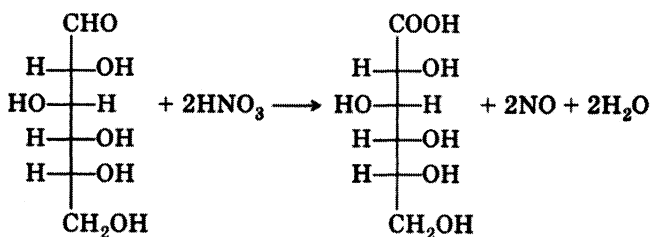


Рис. 123. УФ-спектр фенилозозона *D*-глюкозы в изопропиловом спирте:

λ_{max} : 232, 256, 308, 393 нм; $\lg \epsilon$: 4,11; 4,26; 3,99; 4,25

Глюкосахарная кислота



Эта реакция идет только с *D*-глюкозой и *L*-гулозой, остальные монозы сахарную кислоту при окислении азотной кислотой не образуют.

В фарфоровой чашке смешивают 5,4 г *D*-глюкозы с 32 мл 25-й HNO_3 и нагревают смесь на кипящей водяной бане под тягой ► осторожно — оксиды азота! ◄ при непрерывном перемешивании до прекращения выделения оксидов азота. Раствор упаривают до консистенции сиропа. Затем добавляют 10 мл воды, нагревают до 50—60 °С и осторожно нейтрализуют (сильное вспенивание) мелко растертым в порошок карбонатом калия (карбонат натрия не годится) до pH 6—8 (по лакмусу). Раствор фильтруют, охлаждают и медленно, по каплям, добавляют уксусную кислоту до pH 5 (слабый запах кислоты). Смесь оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы монокальевой соли сахарной кислоты отсасывают на воронке с пористым дном и промывают 2 мл ледяной воды. Для очистки соль перекристаллизовывают из 4 мл воды.

Выход около 1 г.

Хроматография: $R_f = 0,28$; бумага типа «быстрая»; система *n*-бутиловый спирт — уксусная кислота — вода (4:2:5). Проявление нагреванием в сушильном шкафу: при 140—150 °С в течение 1 ч (желтое пятно).

ИК-спектр — рис. 124.

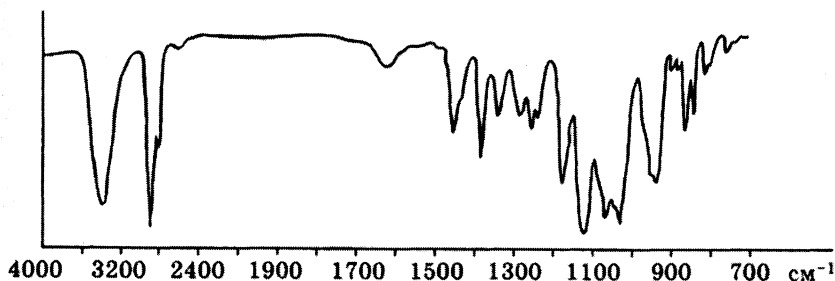
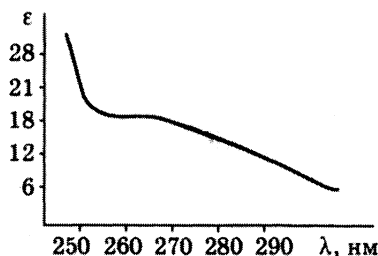
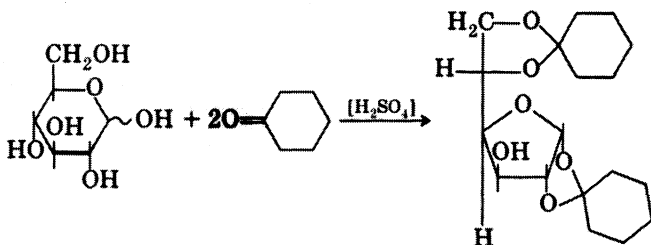


Рис. 124. ИК-спектр сахарной кислоты

УФ-спектр — рис. 125.

Рис. 125. УФ-спектр сахарной кислоты в воде: $\lambda_{\max} = 265$ нм; $\varepsilon = 18$ 1,2,5,6-Ди-О-циклогексиден-*D*-глюкофураноза

В стакане вместимостью 50 мл смешивают 8 мл циклогексана, 5 мл диоксана и 6,5 г безводной тщательно растертой в ступке *D*-глюкозы и нагревают до 60 °С. Затем при помешивании толстой палочкой в стакан медленно, по каплям, добавляют 1,5 мл концентрированной H_2SO_4 , продолжая энергично размешивать реакционную массу. Через 10 мин реакционная масса становится коричневой, а через 45—60 мин густеет и затвердевает. Ее оставляют стоять еще на 30 мин и затем тщательно растирают с 20 мл воды. Серую кристаллическую массу отсасывают на воронке с пористым дном и растирание с 20 мл воды повторяют еще два раза для удаления остатков H_2SO_4 . Промывные воды после третьей обработки водой должны иметь рН 4—5 (по конго красному). Полученные кристаллы сушат и перекристаллизовывают из 180 мл петролейного эфира
 ► осторожно — огнеопасен! ◀

Выход 4,8 г; т. пл. 133 °С.

Хроматография: $R_f = 0,73$; бумага типа «быстрая»; система гексан. Проявление: опрыскивают раствором смеси 20 мл 10%-го раствора $(NH_4)_3MoO_4$, 5 г NH_4Cl и 3 мл HCl (конц). Нагревают при 90 °С 15 мин. Темно-голубое пятно на серо-голубом фоне.

ИК-спектр — рис. 126.

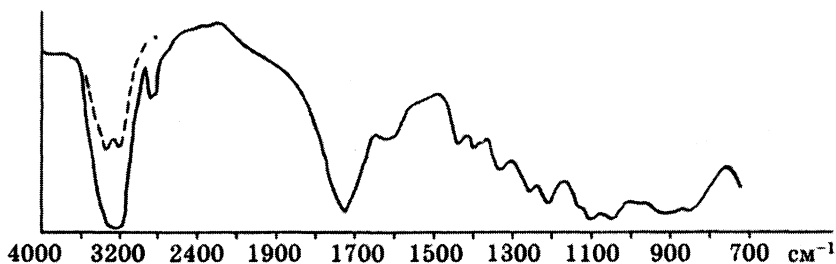


Рис. 126. ИК-спектр 1,2,5,6-ди-О-циклогексиден-*D*-глюкофуранозы

УФ-спектр — рис. 127.

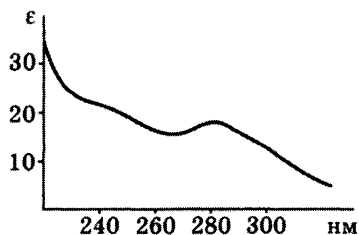
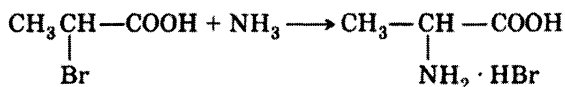


Рис. 127. УФ-спектр 1,2,5,6-ди-О-циклогексиден-*D*-глюкофуранозы в изопропиловом спирте:

$\lambda_{\text{max}} = 233 \text{ нм}$ перегиб 284 нм; $\epsilon = 23,6; 1,7$

3. Аминокислоты. Белки. Межфазный катализ

α -Аминопропионовая кислота (аланин)



В круглодонную колбу вместимостью 100 мл, снабженную воздушным обратным холодильником, помещают 10 мл 25%-го раствора аммиака, 5 мл воды и 22 г карбоната аммония. Раствор нагревают на водяной бане до 60 °С и оставляют стоять 20 мин при комнатной температуре. Добавляют по каплям 3,8 г α -бромпропионовой кислоты и нагревают 3 ч при 85 °С. Содержимое колбы переливают в фарфоровую чашку и выпаривают до тех пор, пока температура оставшегося раствора не поднимется точно до 112 °С.

К полученному концентрированному раствору приливают 4 мл воды. Добавляют 1 г активированного угля. Через 10 мин

фильтруют в коническую колбу вместимостью 50 мл. К еще теплomu фильтрату приливают 35 мл метанола ► ядовит! ◄ Оставляют на ночь в холодильнике. Выпавшую аминокислоту отфильтровывают на воронке с гвоздиком, промывают метанолом и высушивают в сушильном шкафу при 110 °С.

Выход 1,3 г.

Хроматография: $R_f = 0,18$; бумага типа «быстрая»; система бутанол — вода — уксусная кислота (4:5:1) (используется верхний слой). Проявление: нингидрином.

ИК-спектр — рис. 128.

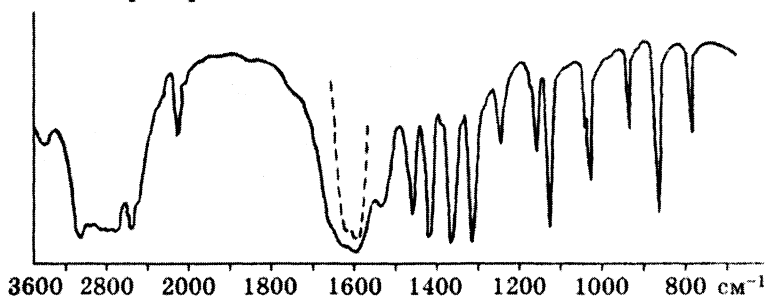


Рис. 128. ИК-спектр аланина

УФ-спектр — рис. 129.

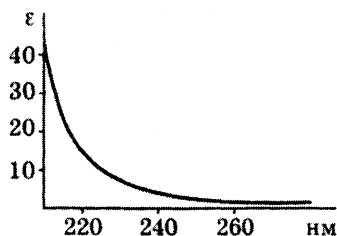


Рис. 129. УФ-спектр аланина в воде (0,36% -й раствор)

Аналогично и с таким же выходом можно получить из хлоруксусной кислоты глицин ($R_f = 0,13$; в той же системе); из α -броммасляной кислоты — α -аминомасляную кислоту ($R_f = 0,40$)¹; из α -бромизокапроновой кислоты — лейцин ($R_f = 0,70$)¹; из α -бромвалериановой кислоты — α -аминовалериановую кислоту ($R_f = 0,56$)¹; из α -бромизовалериановой кислоты — валин ($R_f = 0,51$)¹.

¹ Значения R_f для этих аминокислот даны в системе бутанол—вода—уксусная кислота (12:5:1) на бумаге типа «быстрая». Проявление во всех случаях нингидрином.

Гиппуровая кислота



В конической колбе вместимостью 50 мл растворяют 1 г глицина в 12 мл 10% -го раствора гидроксида натрия. Прибавляют в два приема 2,2 г (1,8 мл) бензоилхлорида ▶ отмерять под тягой! ◀, каждый раз закрывая колбу резиновой пробкой и сильно встряхивая до тех пор, пока не исчезнет запах хлористого бензоила. Вносят в колбу несколько кусочков чистого льда и по каплям при перемешивании концентрированную соляную кислоту до pH 3. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат на воздухе.

Полученная гиппуровая кислота загрязнена бензойной кислотой. Для отделения бензойной кислоты осадок переносят в стакан вместимостью 25 мл. Приливают 5 мл тетрахлорида углерода, накрывают стакан часовым стеклом и осторожно кипятят 5 мин. При этом бензойная кислота растворяется. Смесь охлаждают, отсасывают на воронке с гвоздиком ▶ осторожно, насос полностью не включать! ◀ Осадок гиппуровой кислоты на фильтре промывают 2 мл тетрахлорида углерода. Полученную кислоту перекристаллизовывают из 30 мл воды. Если водный раствор получается окрашенным, его кипятят с небольшим количеством (около 0,2 г) активированного угля и фильтруют горячим. Раствор оставляют для кристаллизации. Чистую гиппуровую кислоту отсасывают и сушат на воздухе.

Выход 1,8 г; т. пл. 187 °С.

Хроматография: $R_f = 0,58$; бумага типа «быстрая»; система изопропиловый спирт — аммиак — вода (8:1:1). Проявление: нингидрином или в УФ-свете (синее пятно).

ИК-спектр — рис. 130.

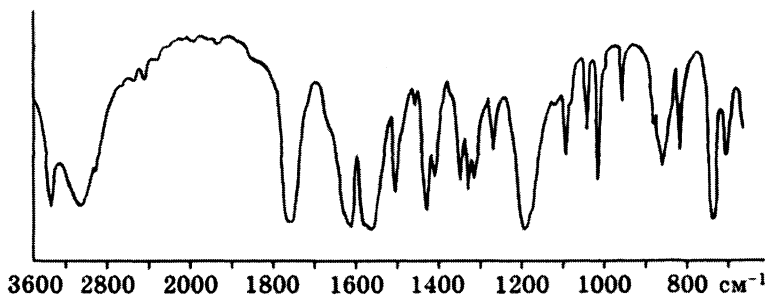


Рис. 130. ИК-спектр гиппуровой кислоты

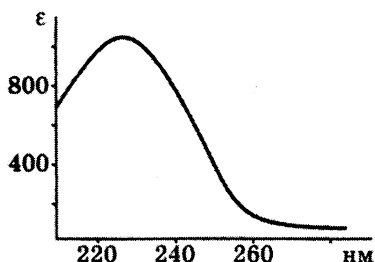
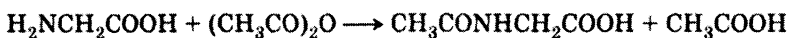
УФ-спектр — рис. 131.

Рис. 131. УФ-спектр гиппуровой кислоты в изопропиловом спирте:
 $\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ нм}; \epsilon = 1091$

Ацетилглицин

В стакан вместимостью 100 мл, снабженный механической мешалкой и помещенный под тягу, помещают 3,7 г глицина и 15 мл воды. После почти полного растворения глицина прибавляют 12 г уксусного ангидрида, энергично размешивают в течение 30 мин и оставляют на ночь в холодильнике. Выпавший осадок отсасывают, промывают 5 мл холодной воды и сушат в сушильном шкафу при 100—110 °С.

Выход: 3,5 г; т. пл. 206 °С.

Хроматография: $R_f = 0,67$; бумага типа «быстрая»; система *n*-бутиловый спирт — уксусная кислота — вода (4:1:5). Проявление нингидрином.

ИК-спектр — рис. 132.

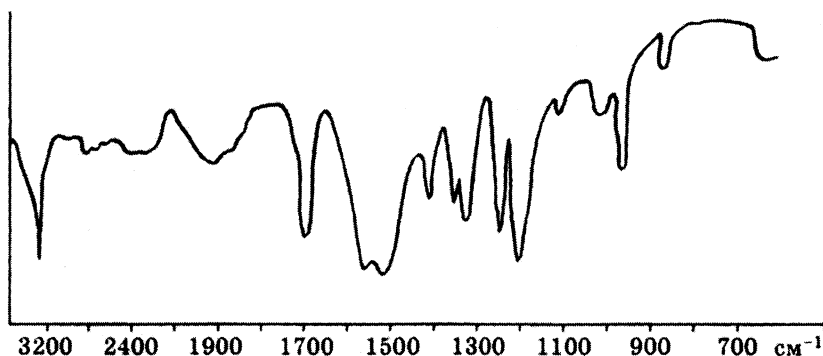
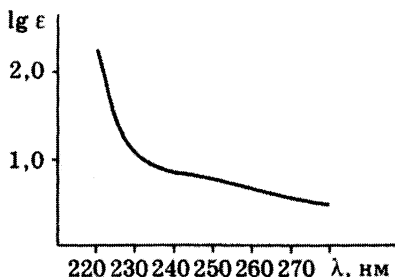
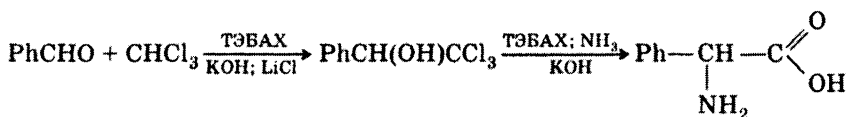


Рис. 132. ИК-спектр ацетилглицина

УФ-спектр — рис. 133.**Рис. 133. УФ-спектр ацетилглицина в воде (0,5%-й раствор)**

α-Фенил-α-аминоуксусная кислота
(в условиях метода межфазного катализа)



В стакане вместимостью 100 мл, снабженном мешалкой, капельной воронкой, термометром и трубкой для барботажа аммиака, помещенном в баню с охлаждающей смесью, смешивают 6,7 г гидроксида калия, 1,7 г хлорида лития, 11 мл концентрированного раствора аммиака, 0,5 г триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ) и 10 мл дихлорметана. Смесь охлаждают до 0 °С и в нее в течение 5 мин барботируют аммиак (например, полученный из хлорида аммония действием щелочи). Затем, продолжая барботаж аммиака и размешивание, в стакан в течение 1 ч добавляют по каплям смесь 2,1 г свежеперегнанного бензальдегида, 2,6 мл хлороформа и 10 мл дихлорметана, поддерживая температуру в пределах от –3 до +3 °С. После этого смесь перемешивают 6 ч при 0 °С, 12 ч при комнатной температуре, прибавляют к ней 30 мл воды и 10 мл дихлорметана и тщательно перемешивают еще 15 мин. Водный слой отделяют, промывают его дважды порциями по 15 мл дихлорметана и упаривают на ротаторном испарителе точно до объема 30 мл, затем охлаждают до 5 °С, фильтруют, подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 6—7 и охлаждают до 0 °С. Выпавшую аминокислоту отсасывают, промывают на воронке с пористым фильтром дважды по 5 мл холодной воды, 5 мл этилового спирта и 10 мл эфира и сушат.

Выход 1,6 г.

Хроматография: $R_f = 0,37$; бумага типа «быстрая»; система бутанол — вода — уксусная кислота (4:5:1) (используется верхний слой смеси). Проявление нингидрином.

ИК-спектр — рис. 134.

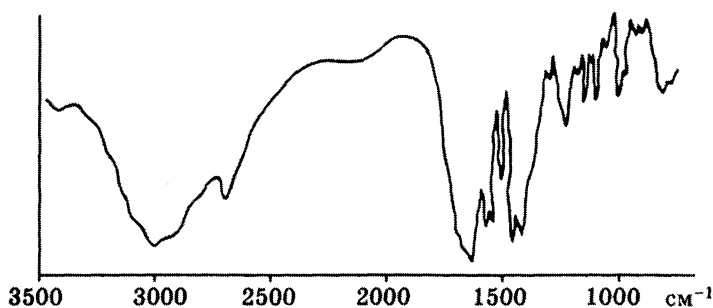


Рис. 134. ИК-спектр α -фенил- α -аминоуксусной кислоты

УФ-спектр — рис. 135.

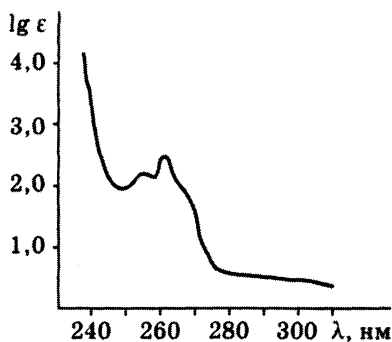


Рис. 135. УФ-спектр α -фенил- α -аминоуксусной кислоты;
 λ_{\max} : 252; 259; 265 нм; $\lg \epsilon$: 2,40; 2,43; 2,32

Межфазный катализ¹

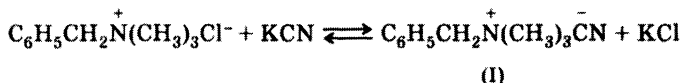
В середине 60-х годов XX столетия появился новый мощный синтетический метод, по существу, проложивший новые пути в органическом синтезе; он получил название *метода межфазного катализа* (МФК).

Для успешного протекания бимолекулярной реакции необходимо столкновение двух молекул. Однако для гетерогенных реакций и несмешивающихся жидких веществ это реализуется с трудом. Например, гексилбромид и цианид калия можно нагревать до кипения в течение 100 ч,

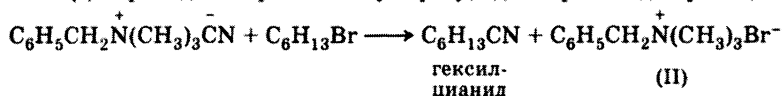
¹ См.: Яновская Л. А., Юфит С. С. Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982; Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980.

однако гексилцианид образовываться практически не будет. В какой-то мере такого рода затруднения преодолеваются использованием подходящих растворителей, чаще всего диполярных и апротонных, типа диметилсульфоксида, гексаметилфосфотриамида, ацетонитрила, которые растворяли, по крайней мере частично, оба реагирующих компонента. Однако МФК дает гораздо лучшие результаты, он дешевле и проще с технологической точки зрения.

Суть метода заключается в следующем. Одна из двух несмешивающихся фаз (как правило, водная) содержит соль (например, KCN), которая в реакции должна выполнять роль нуклеофила. Другая органическая фаза содержит субстрат (например, $C_6H_{13}Br$), который должен реагировать с солью с образованием гексилцианида ($C_6H_{13}CN$). Но так как водная фаза не растворяется в органической фазе, никакой реакции наблюдаться не будет. В смесь добавляют в каталитических количествах соль четвертичного аммониевого основания, содержащую достаточно большую липофильную группу (например, $C_8H_{17}-$ или $C_6H_5CH_2-$). Такого рода соль $C_6H_5CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$ растворяется как в водной, так и в органической фазе. В водной фазе реализуется равновесие:



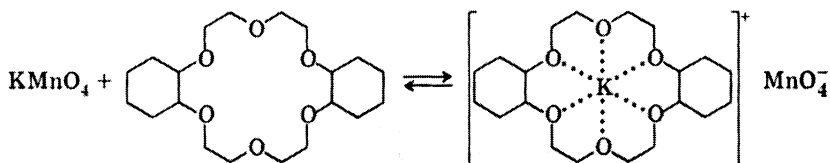
Соль (I) переходит в органическую фазу, где и происходит реакция:



Образовавшийся гексилцианид остается в органической фазе, а соль (II) уходит в водную фазу, обменивает анион Br^- на анион CN^- , и весь процесс повторяется. Таким образом, в сравнительно мягких условиях ($40-70^\circ C$) за 1—4 ч удается получить цианиды с выходами более 90%.

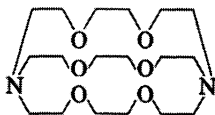
Метод с успехом используется в синтезе галогенопроизводных, тиоцианатов, нитрилов, азидов, нитросоединений, сульфокислот, сульфидов и тиолов; для реакций с участием органических анионов и образования связей $C-C$, $C-N$, $C-O$, $C-S$, $N-P$, а также во многих других областях органического синтеза.

Другой прием, увеличивающий эффективную растворимость ионофоров в органических растворителях, связан с применением краун-эфиров. В 70-х годах XX столетия были получены макроциклические полиэфиры (краун-эфиры), которые образуют растворимые в воде и в органических растворителях комплексы с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов. Так, например, в присутствии эквимольного количества краун-эфира (дициклогексил-18-краун-6) перманганат калия полностью растворяется в бензоле вследствие реакции комплексобразования:



Таким образом, открылась возможность использовать комплексы такого типа для окисления разнообразных соединений в органической фазе. Именно в связи с тем, что эти комплексы растворимы в водной и в органической фазах, краун-эфиры можно использовать как хорошие катализаторы в методе МФК.

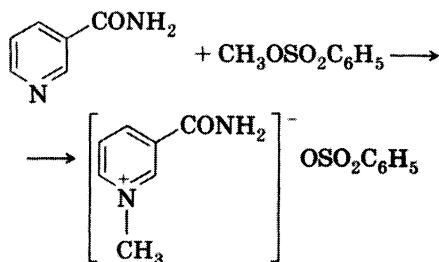
К настоящему времени открыт класс макроциклических аминоэфиров типа:



которые открывают новые возможности для метода МФК. Они действуют по схеме краун-эфиров и дают еще более прочные комплексы с катионами.

4. Гетероциклы. Нуклеиновые кислоты

Четвертичная соль никотинамида и метилового эфира бензолсульфокислоты



Растворяют 0,3 г никотинамида в 1 мл этилового спирта. Одновременно готовят раствор 0,45 г метилового эфира бензолсульфокислоты в 1 мл этилового спирта. Объединенные растворы нагревают в колбе объемом 5 мл с обратным холодильником (рис. 136) на водяной бане 30 мин. Охлаждают 1 ч. Осадок отфильтровывают и сушат на воздухе.

Выход 0,65 г четвертичной соли в виде белых блестящих кристаллов; т. пл. 136—138 °С. Вещество может быть перекристаллизовано из смеси сухого этилацетата со спиртом.

Хроматография: $R_f = 0,21$; бумага типа «быстрая»; система бутанол-2 — муравьиная кислота — вода (75:15:10). Проявление: иодом.

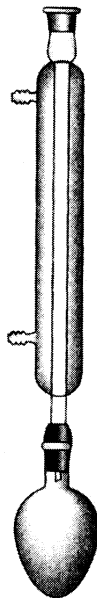


Рис. 136.

Грушеобразная колба с обратным холодильником

ИК-спектр — рис. 137.

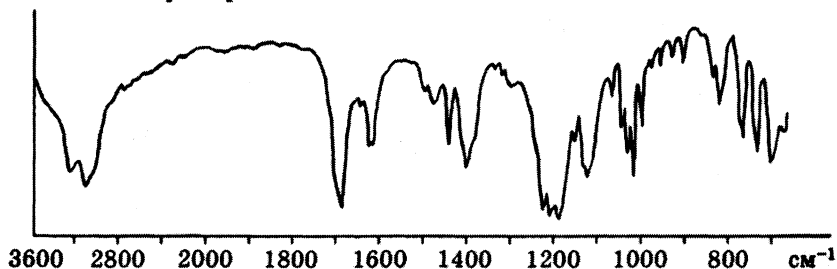


Рис. 137. ИК-спектр четвертичной соли никотинамида и метилового эфира бензолсульфокислоты

УФ-спектр — рис. 138.

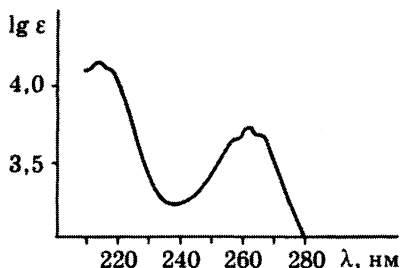
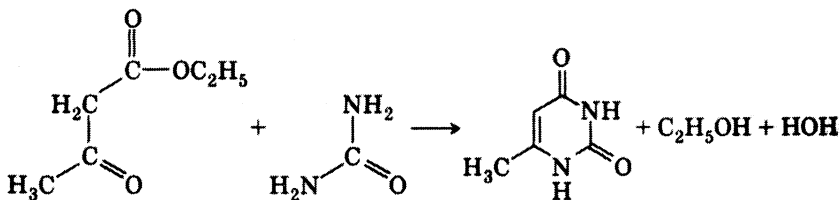


Рис. 138. УФ-спектр четвертичной соли никотинамида и метилового эфира бензолсульфокислоты в воде: λ_{max} : 212; 215 нм перегиб; 259 нм перегиб; 264; 269 нм перегиб; $\lg \epsilon$: 4,14; 4,13; 3,57; 3,65; 3,60

6-Метилурацил



В маленькую чашку Петри диаметром 5—10 см помещают 5 г ацетоуксусного эфира, 2,5 г мочевины, 4 мл абсолютного спирта, 1 каплю концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Чашку помещают в вакуум-эксикатор (рис. 139) с концентрированной серной кислотой на трое суток. Высушенную реакционную массу растирают в ступке и, хорошо пере-

мешивая, вносят в стакан с нагретым до 90 °С раствором, содержащим 2,5 г гидроксида калия в 35 мл воды.

Перемешивают до тех пор, пока масса растворится. Раствор охлаждают до 50 °С и нейтрализуют концентрированной соляной кислотой до pH 6—7. Выпавший осадок отсасывают на воронке с пористым дном или на воронке с гвоздиком. Промывают холодной водой, 2%-й уксусной кислотой, спиртом и эфиром. Перекристаллизовывают из воды (около 15 мл).

Выход 2,8 г; т. пл. 310 °С (в медном блоке).

Хроматография: $R_f = 0,52$; бумага типа «быстрая»; система бутиловый спирт — уксусная кислота — вода (24:3:5). Проявление: парами иода или в УФ-свете — ярко-голубая флуоресценция.

ИК-спектр — рис. 140.

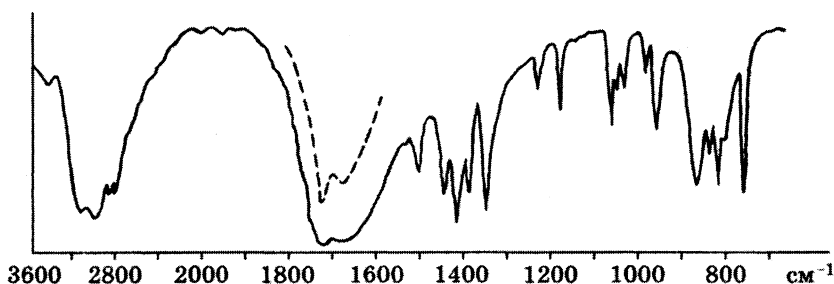


Рис. 140. ИК-спектр 6-метилурацила

УФ-спектр — рис. 141.

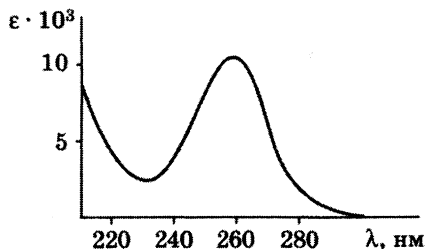


Рис. 141. УФ-спектр 6-метилурацила в изопропиловом спирте:
 λ_{max} 259 нм; ϵ 10 080

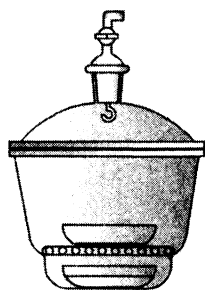
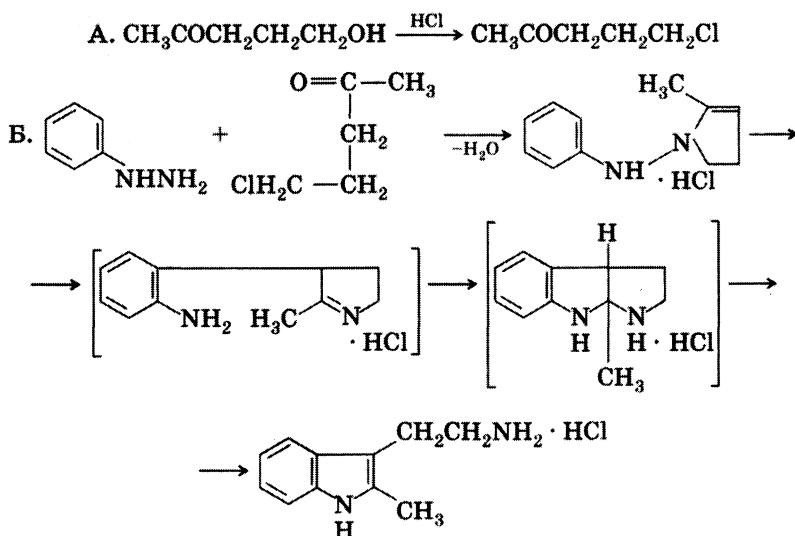


Рис. 139.
Вакуум-эксикатор

2-Метилтриптамин



5-Хлорпентанон-2 (схема А). Технический ацетопропиловый спирт смешивают с пятикратным объемом концентрированной соляной кислоты и перегоняют с паром (рис. 142). Когда в отгоне перестанут отделяться тяжелые капли бесцветного хлоркетона, отгон разбавляют водой в четыре раза и отделяют в делительной воронке нижний слой хлоркетона. После промывки водой в той же воронке его отделяют и сушат плавленым хлоридом кальция.

Выход препарата в зависимости от качества ацетопропилового спирта 70—90%. Он достаточно чист для дальнейших работ. После перегонки в вакууме т. кип. 74 °С при 24 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4384.

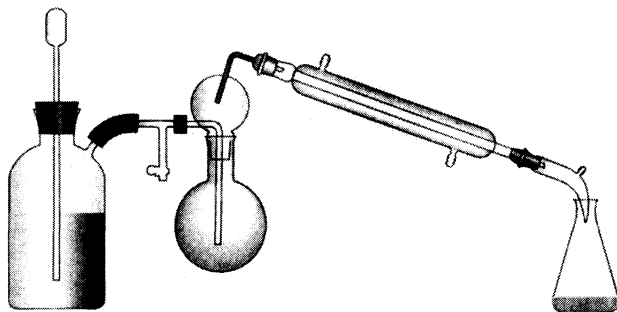


Рис. 142. Прибор для перегонки с паром

2-Метилтриптамин (схема Б). В маленькой колбе с обратным холодильником смешивают 1,6 г свежеперегнанного фенилгидразина, 20 мл этилового спирта, 4 мл воды и 1,8 г 5-хлорпентанона-2.

Реакционную массу нагревают до кипения 4 ч. Затем выливают в фарфоровую чашку. Упаривают этанол на кипящей водяной бане. К сиропообразному остатку добавляют 20 мл 1%-й соляной кислоты и 0,5 г активированного угля и нагревают до 90 °С при перемешивании. После охлаждения фильтруют. Фильтрат подщелачивают аммиаком до появления сильного запаха аммиака. Выделившееся масло экстрагируют 8 мл бензола в маленькой делительной воронке. К бензольной вытяжке добавляют трехкратный объем петролейного эфира и затирают в стакане стеклянной палочкой, охлаждая.

Выпавшие кристаллы 2-метилтриптамина имеют т. пл. 97—98 °С.

Выход 2 г.

Хроматография: $R_f = 0,79$; бумага типа «быстрая»; система бутанол — вода — пиридин (1:1:1). Проявление: нингидрином.

ИК-спектр — рис. 143.

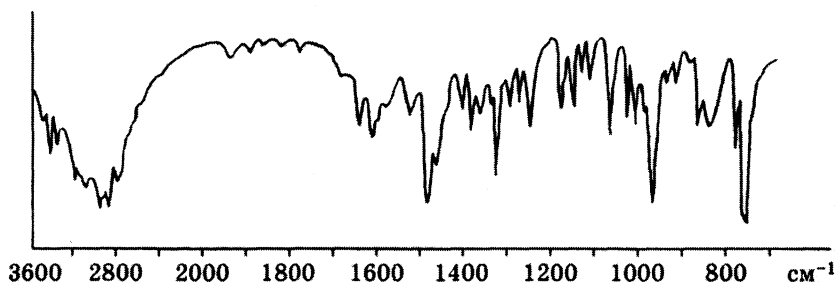


Рис. 143. ИК-спектр 2-метилтриптамина

УФ-спектр — рис. 144.

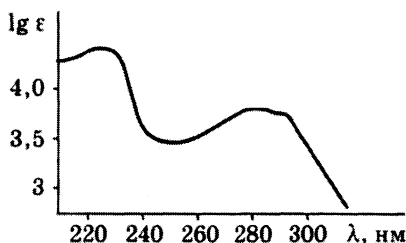


Рис. 144. УФ-спектр 2-метилтриптамина в изопропиловом спирте:
 λ_{\max} : 226; 277 нм перегиб; 282; 289 нм перегиб; $\lg \epsilon$: 4,48; 3,78; 3,81; 3,79

5. Выделение веществ из природных объектов

L-Цистин



Тщательно промывают теплым мыльным раствором 20 г волос в большой фарфоровой или стеклянной чашке. Помещают их в колбу вместимостью 200 мл и наливают 60 мл концентрированной соляной кислоты. Нагревают под тягой, вставив в колбу обратный холодильник, 5 ч на песчаной бане при 130 °С. За час до конца нагревания в колбу осторожно ► возможен выброс! ◄, небольшими порциями, добавляют 1 г активированного угля. Охладив массу, разбавляют ее равным объемом воды и фильтруют. Если раствор остался темным, повторяют нагревание с углем.

Отфильтрованный осадок угля тщательно промывают 50 мл горячей воды. Промывные воды добавляют к основному раствору. К кислому раствору, хорошо охлаждая, добавляют осторожно 2/3 требуемого для нейтрализации расчетного количества 20%-го раствора гидроксида натрия и затем всыпают сухой ацетат натрия до pH 4,5—5,5. После стояния на холоду цистин выкристаллизовывается из маточного раствора.

Выход 1,0—1,3 г.

Хроматография: $R_f = 0,15$; бумага типа «быстрая»; система бутанол — пиридин — вода (1:1:1). Проявление: нингидрином.

ИК-спектр — рис. 145.

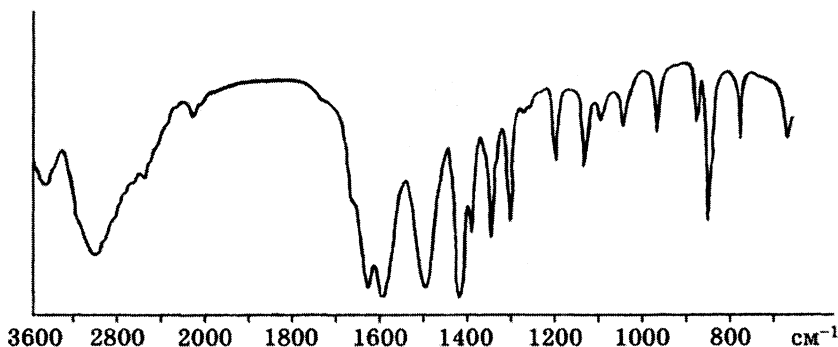


Рис. 145. ИК-спектр L-цистина

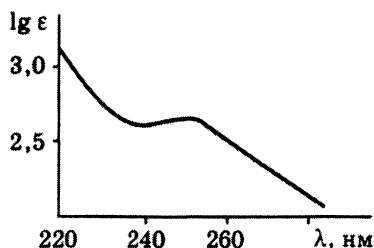
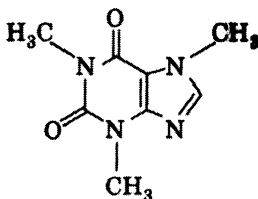
УФ-спектр — рис. 146.

Рис. 146. УФ-спектр *L*-цистина в 0,1 М NaOH: λ_{\max} 248 нм; $\lg \epsilon$ 2,62

Кофеин

В бумажный цилиндр аппарата Сокслета (см. рис. 43) помещают 25 г тонкоизмельченного чая. В нижнюю колбу прибора вносят 120 мл этилового спирта. Колбу со спиртом нагревают на водяной бане до тех пор, пока спиртовая вытяжка, сливающаяся из сифонирующей трубки, станет соломенно-желтой. Спиртовую вытяжку приливают к суспензии 40 г оксида магния в 100 мл воды (для удаления из смеси дубильных веществ) и, часто помешивая, выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Порошкообразный остаток кипятят с водой: сначала с порцией в 120 мл, затем еще три раза с порциями по 60 мл каждая. Осадок всякий раз отсасывают от горячей смеси (экстракцию водой делать быстро: кофеин летуч). К соединенным водным вытяжкам прибавляют 10 мл 5%-й серной кислоты. Упаривают на водяной бане примерно до объема около 100 мл. В случае необходимости раствор еще горячим отфильтровывают от образующегося иногда хлопьевидного осадка. Далее кофеин извлекают четырьмя порциями по 10 мл хлороформа.

К светло-желтому хлороформенному раствору прибавляют для обесцвечивания несколько миллилитров 2%-го раствора гидроксида натрия. Промывают водой. Хлороформ выпаривают. Остающийся сырой кофеин перекристаллизовывают из небольшого количества воды.

Выход 0,5 г кофеина в виде тонких, шелковистых игл, содержащих одну молекулу воды. Плавится в запаянном капилляре после дегидратации при 235 °С с возгонкой.

Хроматография: $R_f = 0,70$; бумага типа «быстрая»; система бутанол — концентрированный раствор аммиака — вода (50:1:8). Для хроматографии берут концентрированный раствор кофеина. Проявитель: 0,005%-й раствор флуоресцеина в 0,5М растворе аммиака. Неинтенсивное темно-синее пятно на общем флуоресцирующем фоне в УФ-свете.

ИК-спектр — рис. 147.

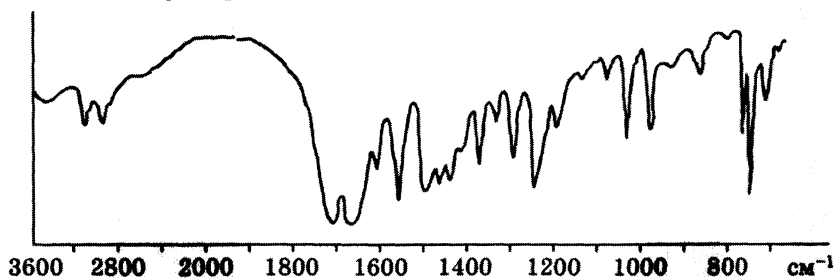


Рис. 147. ИК-спектр кофеина

УФ-спектр — рис. 148.

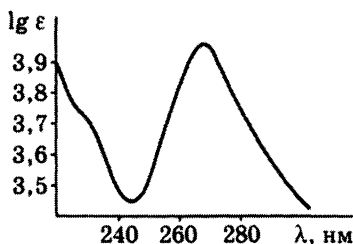
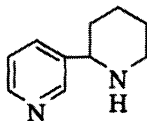


Рис. 148. УФ-спектр кофеина в изопропиловом спирте:

λ_{\max} : 228 нм перегиб; 272 нм; $\lg \epsilon$: 3,74; 3,97

Анабазин



Контактный инсектицид анабазин-сульфат получают из среднеазиатского растения *Anabasis aphylla*. Это водный 30% -й раствор смеси сульфатов алкалоидов. Его основу составляют анабазин и лупинин. Используя нижеприведенную методику разделения, можно получить из смеси чистый анабазин.

► Алкалоид не должен попадать на порезанные, поцарапанные участки кожи, так как он сильно токсичен! ◀

В колбу с обратным холодильником помещают 25 г технического анабазин-сульфата. Очень медленно, охлаждая проточной водой и хорошо встряхивая, вливают по частям через холодильник 13 мл охлажденной концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 6 ч. После охлаждения осадок растворяют в 50 мл горячей воды и подщелачивают, очень осторожно прибавляя 40%-й раствор гидроксида натрия. Выпавший сульфат натрия отсасывают. Водный слой четыре раза экстрагируют хлороформом (в хлороформ переходит анабазин). Экстракт сушат сульфатом натрия. Растворитель отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме.

Выход анабазина 7 г; т. кип. 138—139 °С при 12 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5428.

Хроматография: $R_f = 0,86$; бумага типа «быстрая»; система изопропиловый спирт — концентрированный раствор аммиака — вода (10:1:1). Проявление: парами иода (белое пятно, окаймленное желтым кольцом).

ИК-спектр — рис. 149.

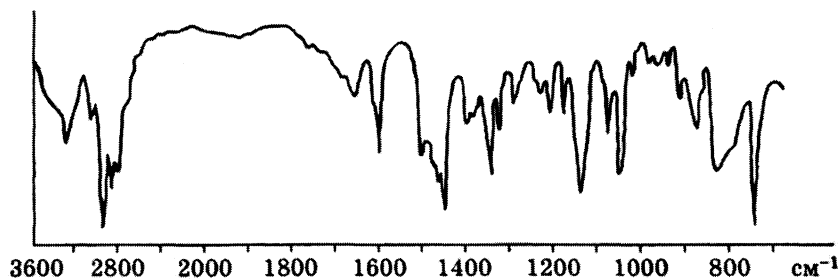


Рис. 149. ИК-спектр анабазина

УФ-спектр — рис. 150.

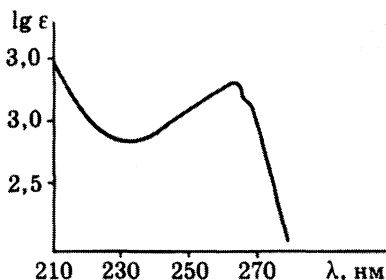
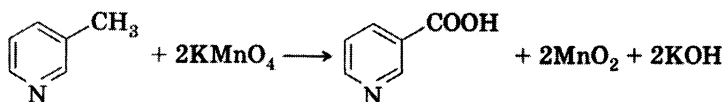


Рис. 150. УФ-спектр анабазина в изопропиловом спирте:
 λ_{\max} : 257 нм перегиб; 261; 267 нм перегиб; $\lg \epsilon$: 3,27; 3,31; 3,18

Никотиновая кислота



В трехгорлую колбу вместимостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, и со свободным горлом (для прибавления KMnO_4), закрытым пробкой (рис. 151), помещают 3,1 мл β -пикотина и 35 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане до 80°C , затем вводят в нее приблизительно 1/10 часть от 14 г KMnO_4 , требующегося для окисления. Поддерживая температуру в бане 80°C , смесь перемешивают до исчезновения фиолетового окрашивания (наносят каплю раствора на фильтровальную бумагу и наблюдают окраску), после чего добавляют новую порцию KMnO_4 . После прибавления приблизительно половины KMnO_4 воду в бане доводят до кипения.

Когда весь KMnO_4 будет «раскислен», еще горячую реакционную массу фильтруют на воронке Бюхнера и тщательно отжимают. Осадок MnO_2 промывают кипящей водой (три раза по 15 мл). Объединенный фильтрат упаривают до объема 25 мл и в стакане вместимостью 200 мл осторожно, не допуская вспенивания, нейтрализуют концентрированной HCl до $\text{pH} 3\text{—}5$ (по конго красному). Затем смесь нагревают до растворения никотиновой кислоты (если при кипении раствора осадок не растворится, добавляют немного воды) и оставляют медленно кристаллизоваться на ночь. Выпавшую кислоту промывают

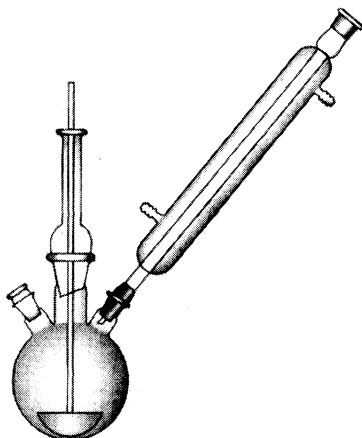


Рис. 151. Прибор для синтеза никотиновой кислоты

1 мл ледяной воды, а затем перекристаллизовывают из 25 мл воды и сушат при 100 °С.

Выход 2,2 г; т. пл. 234 °С.

Хроматография: $R_f = 0,66$; бумага типа «быстрая»; система бутанол — муравьиная кислота — вода (3:1:1). Проявление: в УФ-свете (синее пятно).

ИК-спектр — рис. 152.

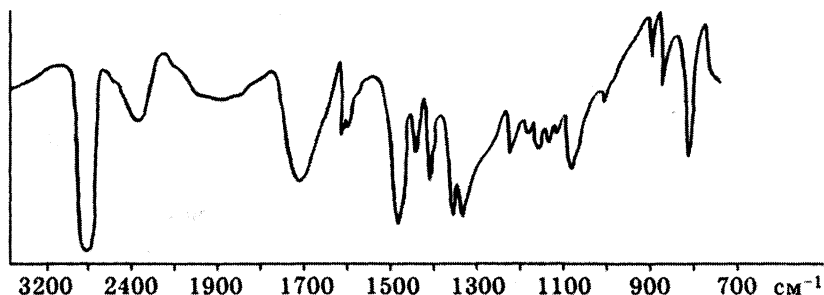


Рис. 152. ИК-спектр никотиновой кислоты в вазелиновом масле

УФ-спектр — рис. 153.

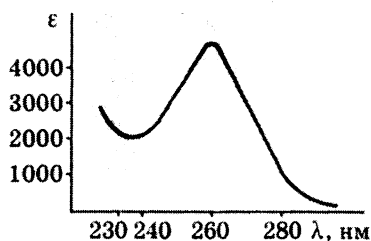


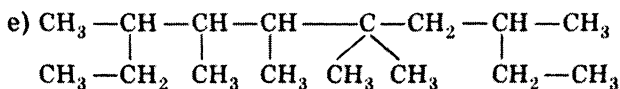
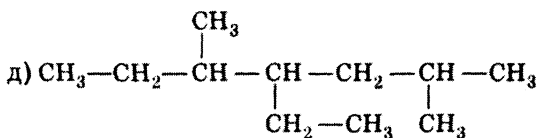
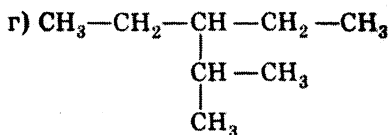
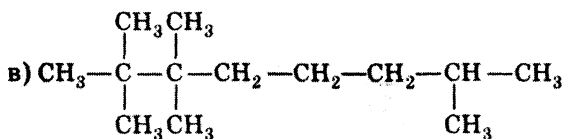
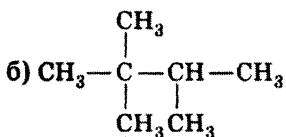
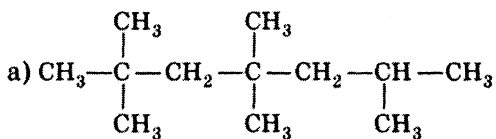
Рис. 153. УФ-спектр никотиновой кислоты в воде:
 λ_{max} : 257 нм перегиб; 261; 267 нм перегиб; ϵ : 3935; 4267; 3557

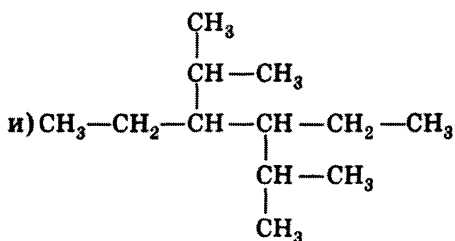
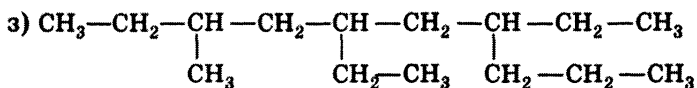
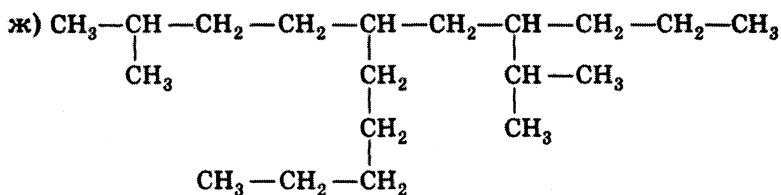
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ
ЧАСТЬ

ЗАДАЧИ ДЛЯ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

1. Алканы

1. Назовите по систематической номенклатуре углеводороды:





2. Напишите структурные формулы углеводородов: а) 2,5-диметилгексана; б) 3-метил-3-этилпентана; в) 4-изопропил-2-метилгептана; г) 3-этилундекана; д) 2,4-диметил-4-этилоктана.

3. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{14} . Назовите их. Укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода.

4. Укажите ошибки в названиях следующих углеводородов, дайте правильные названия: а) 2-этил-6-изопропилгексан; б) 2,2-диметил-1-изопропилпентан; в) 4-изобутил-7,7-диметилоктан.

5. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_8H_{18} с шестью углеродными атомами в главной цепи. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

6. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь: а) метилиодида и изобутилиодида; б) иодистого этила и иодистого изопропила; в) бромистого пропила и бромистого втор-бутила; г) бромистого пропила и бромистого изоамила?

7. Напишите структурную формулу органического вещества состава C_5H_{12} , если известно, что при его хлорировании получается преимущественно третичное хлорпроизводное, а при нитровании — третичное нитросоединение. Объясните, почему замещение наиболее легко происходит у третичного атома углерода.

8. Получите 3-этилпентан: а) гидрированием непредельного углеводорода; б) восстановлением галогенопроизводного. Сколько

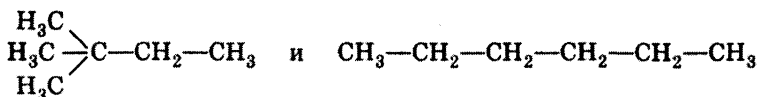
изомерных соединений можно использовать для этого в каждом случае?

9. Напишите схемы получения изобутана (любым способом) и его нитрования.

10. Превратите изобутилбромид в предельный углеводород: а) с тем же строением углеродного скелета; б) с удвоенным числом углеродных атомов.

11. Нарисуйте теоретические спектры ПМР в шкале δ с учетом сравнительной интенсивности и спин-спинового расщепления для: а) пропана; б) тетраметилметана.

12. Можно ли с помощью УФ- и ИК-спектров отличить соединения:



13. Какой группе соответствует полоса поглощения 1380 см^{-1} в ИК-спектре бутана?

14. Из неорганических веществ получить метан.

15. Из неорганических веществ получить изобутан.

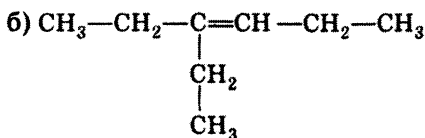
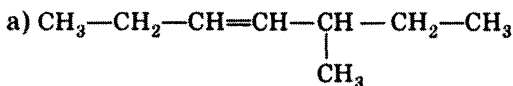
16. Какой объем воздуха (при нормальных условиях — н. у.) потребуется для полного сгорания $35,2 \text{ г}$ парафина, если условно принять, что он состоит только из предельных углеводородов, содержащих 25 углеродных атомов в молекуле? Кислород составляет примерно $1/5$ объема воздуха.

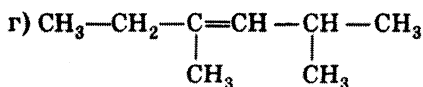
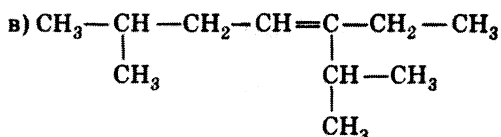
17. Какой объем раствора гидроксида натрия (пл. $1,1 \text{ г/см}^3$) потребуется для поглощения газа, выделяющегося при полном сгорании $2,12 \text{ г}$ предельного углеводорода, содержащего 32 водородных атома в молекуле, если в результате образуется кислая соль? Объем измерен при нормальных условиях (н. у.).

18. Предскажите, сколько монохлорированных изомеров получится при реакции хлора с 2-метилбутаном.

2. Алкены

1. Назовите углеводороды по номенклатуре рациональной и ИЮПАК:



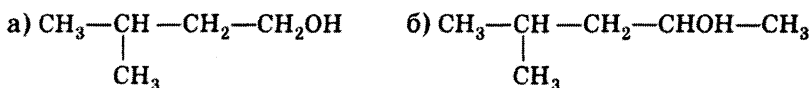


2. Напишите структурные формулы углеводородов: а) 2-метилгексена-3; б) 2,3-диметилпентена-1; в) 2,4,4-триметилпентена-2; г) 2,5,5-триметилгептена-3; д) 2,2,6-триметилоктена-4.

3. Напишите структурные формулы изомерных ациклических углеводородов состава C_6H_{12} . Назовите их.

4. Напишите формулы геометрических изомеров: а) бутена-2; б) пентена-2; в) 2,5-диметилгексена-3; г) 3-метилпентена-2.

5. Напишите уравнения внутримолекулярной дегидратации следующих спиртов:



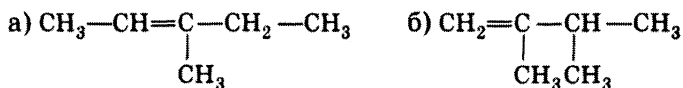
Назовите образующиеся углеводороды.

6. Получите 4-метилпентен-2 из 4-метилпентена-1 и окислите концентрированным раствором KMnO_4 .

7. Получите любым способом 2-метилбутен-1. Напишите для него уравнения реакций с HBr .

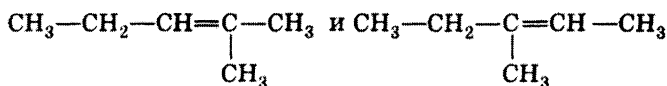
8. Какие углеводороды получатся при действии цинка на дигалогенопроизводные: а) 2,3-дибромпентан; б) 2,3-дибром-2-метилпентан?

9. Напишите формулы дигалогенопроизводных, из которых при взаимодействии с цинком можно получить следующие алкены:



Углеводороды и дигалогенопроизводные назовите.

10. С помощью каких реакций можно отличить



11. Из соответствующего галогенопроизводного получите 3-метилпентен-2. Используйте реакцию озонирования для доказательства его строения.

12. Какой углеводород получится при действии спиртового раствора щелочи на 2-бром-2-метилбутан? Назовите его. Напишите для него реакции с HCl и H_2SO_4 .

13. Напишите структурные формулы этиленовых углеводородов, озониды которых при расщеплении водой образуют формальдегид и 2-метилбутиральдегид.

14. Напишите схему превращения изоамилового спирта в триметилэтилен.

15. Напишите структурную формулу углеводорода C_6H_{12} , если известно, что он обесцвечивает бромную воду, при гидратации образует третичный спирт $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, при окислении хромовой смесью — ацетон и пропионовую кислоту. Напишите уравнения всех реакций.

16. Нарисуйте теоретические спектры ПМР в шкале δ с учетом сравнительной интенсивности и спин-спинового расщепления для: а) пропилена; б) триметилэтилена; в) *асимм.*-метилэтилена.

17. В какой области лежит полоса поглощения двойной углерод-углеродной связи в ИК-спектре?

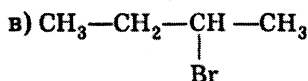
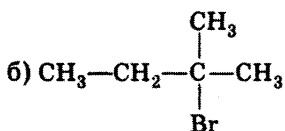
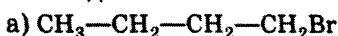
18. Из карбида кальция получите бутadiен-1,3.

19. На полное гидрирование 2,8 г этиленового углеводорода израсходовано 896 мл водорода (при н. у.). Каковы молекулярная масса и структурная формула этого соединения, имеющего нормальную цепь углеродных атомов?

20. Из одноатомного спирта получен этиленовый углеводород симметричного строения, 14 г которого вступает в реакцию с 40 г брома. Каково строение исходного спирта?

21. При окислении 11,2 л этилена (при н. у.) образовалось вещество с молекулярной формулой $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Какое вещество и в каком количестве было получено, если реакция протекала с 80%-м выходом от теоретического?

22. Какой алкен образуется предпочтительно в каждом случае при обработке раствором KOH в этаноле следующих алкилгалогенидов:



Каков порядок изменения реакционной способности этих трех алкилгалогенидов?

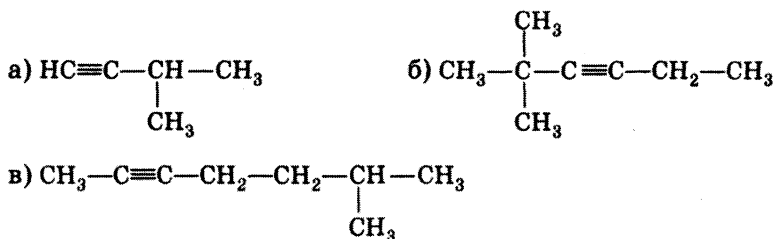
23. Назовите главный продукт, образующийся при взаимодействии HCl : а) с 2-метилпропеном и б) с 2-метилбутеном-2.

24. При обработке бромом пропилена в присутствии хлорида натрия образуется 1-бром-2-хлорпропан или 1-хлор-2-бромпропан, кроме основного продукта 1,2-дибромпропана.

25. Напишите, как присоединяется бромоводород к винил-триметиламмоний бромиду.

3. Алкины

1. Назовите углеводороды по номенклатуре ИЮПАК:



2. Напишите структурные формулы: а) метилацетилен; б) изобутилацетилен; в) неопентацетилен; г) метил-втор-бутилацетилен; д) 2,5-диметилгексина-3; е) 3,4-диметилпентина-1; ж) 2,2,5-триметилгексина-3; з) 2,7-диметилоктина-3; и) 3,3-диметилбутина-1; к) 3-метилгексадиин-1,5.

3. Какой углеводород получится, если на 3,3-диметилбутен-1 подействовать бромом, а затем избытком спиртового раствора щелочи?

4. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеводородных атомов. Назовите их.

5. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующих при гидрировании 2,2-диметилгексан.

6. Используйте пропиловый спирт для получения метилацетилен.

7. Получите 4-метилпентин-2 из 1-бром-4-метилпентана.

8. С помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить превращение: а) пентена-1 в пропилацетилен; б) 3,3-диметилбутена-1 в 3,3-диметилбутин-1; в) гексена-1 в бутилацетилен; г) бутена-1 в бутин-2; д) амилового спирта в метилэтилацетилен?

9. С помощью каких реакций можно отличить пентин-1 от пентина-2?

10. Напишите уравнения реакций конденсации: а) ацетилена с метилэтилкетонем; б) винилацетилена с ацетоном; в) изопропилацетилена с продуктом его гидратации; г) этилацетилена с формальдегидом.

11. Напишите структурную формулу углеводорода C_5H_8 , если известно, что он реагирует с бромом, с аммиачным раствором оксида серебра, при гидратации дает метилизопропилкетон.

12. Углеводород C_6H_{10} присоединяет две молекулы брома, с аммиачным раствором хлорида меди(I) Cu_2Cl_2 дает осадок, при окислении образует изовалериановую и угольную кислоты. Напишите структурную формулу углеводорода и уравнения указанных реакций.

13. Нарисуйте теоретический спектр ПМР с учетом сравнительной интенсивности и спин-спинового расщепления в шкале δ для: а) метилацетилена; б) изопропилацетилена; в) метилэтилацетилена.

14. В какой области лежит полоса поглощения тройной углерод-углеродной связи в ИК-спектре?

15. Из карбида кальция получите бутин-1.

16. Из бутилбромида получите бутин-2.

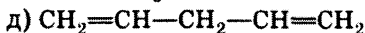
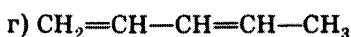
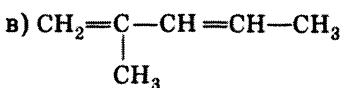
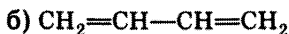
17. Из ацетона и метилиодида получите 3-гидрокси-3-метилбутин-1.

18. При пропускании смеси этана и ацетилена через склянку с бромной водой масса склянки увеличилась на 1,3 г, а при сгорании такого же количества смеси углеводородов выделилось 14 л диоксида углерода. Каков объем исходной смеси газов (при н. у.)?

19. При пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра образовалось взрывчатое вещество, не содержащее водорода. Какова структурная формула соединения? Сколько литров ацетилена (при н. у.) потребуется для получения 24 г этого вещества, если выход реакции 80%?

4. Диеновые и алициклические углеводороды

1. Назовите углеводороды:



2. Напишите структурные формулы углеводов: а) изопропилаллена; б) гексадиена-2,4; в) 2,3-диметилбутадиена-1,3; г) 2-метилгексадиена-1,4; д) 2,5-диметилгексадиена-1,5.

3. Напишите структурные формулы изомерных диеновых углеводов C_5H_8 . Назовите их. Обратите внимание на *цис-транс*-изомерию.

4. Напишите схему получения хлоропрена из ацетилена.

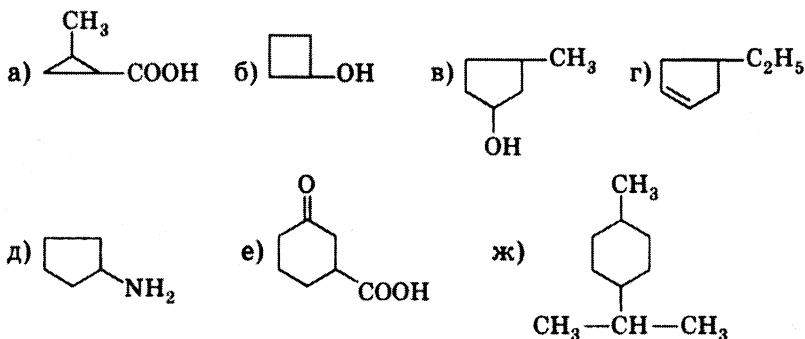
5. Напишите уравнения взаимодействия 2-метилпентадиена-1,3: а) с бромом; б) с бромоводородом.

6. Напишите уравнения реакций димеризации для: а) изопрена; б) хлоропрена.

7. Напишите структурную формулу углеводорода C_6H_{10} , если известно, что в результате его озонлиза получают формальдегид и янтарный диальдегид.

8. Напишите все возможные изомеры, получающиеся в результате присоединения одной молекулы HBr : а) к хлоропрену; б) к изопрену. Условия и катализаторы самые разнообразные.

9. Назовите следующие соединения и укажите, для каких из них возможна геометрическая изомерия:



10. Напишите структурные формулы: а) метилциклопентана; б) 1,2-диметилциклогексана; в) 3-этилциклогексена; г) 2-метилциклогексанола; д) 3-бромциклогексанона; е) циклопентиламина; ж) 2-метилциклобутанкарбоновой кислоты.

11. Напишите структурные формулы изомерных циклоалканов C_6H_{12} с шестичленным, пятичленным и четырехчленным кольцом. Назовите их.

12. Напишите структурные формулы всех стереоизомерных циклобутандикарбоновых кислот.

13. Получите из соответствующих ациклических дигалогенопроизводных: а) метилциклопропан; б) 1,2-диметилциклобутан.

14. Сравните устойчивость циклопропана, циклобутана, цикlopентана и циклогексана. Какие циклы наиболее устойчивы? Какими реакциями это можно подтвердить?

15. Нарисуйте теоретический спектр ПМР в шкале δ с учетом спин-спинового расщепления и сравнительных интенсивностей для: а) метилциклопропана; б) изопрена; в) дивинилметана.

16. В какой области лежат полосы поглощения сопряженных кратных связей диенов: а) в ИК-спектре; б) в УФ-спектре?

17. Какие различия в УФ-спектрах гексатриена и каротина? Чем они обусловлены?

18. Напишите и назовите все изомеры в ряду циклобутана с брутто-формулой C_8H_{16} . Обратите внимание на *цис-транс*-изомерию.

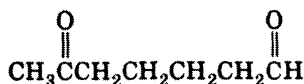
19. Изобразите конформацию кресла для: а) *цис*- и б) *транс*-1,2-диметилциклогексанов. Укажите относительную стабильность обеих конформаций в каждом случае.

20. Сколько геометрических изомеров у $CH_3CH=CHCH=CHCH_3$?

21. Напишите структурные формулы *цис*-1,2-дибромциклопропана и *транс*-1,3-диметилциклобутана.

22. Нарисуйте структурные формулы двух предпочтительных конформаций бутадиена-1,3.

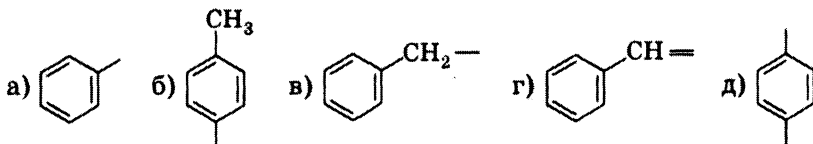
23. Озонолиз алкена формулы C_7H_{12} дает продукт



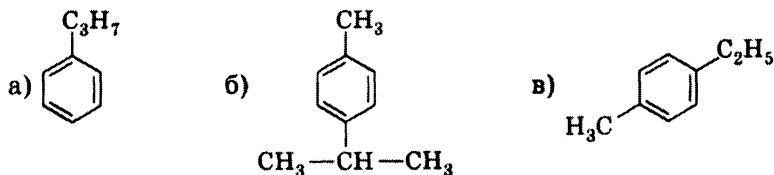
Выведите структуру алкена.

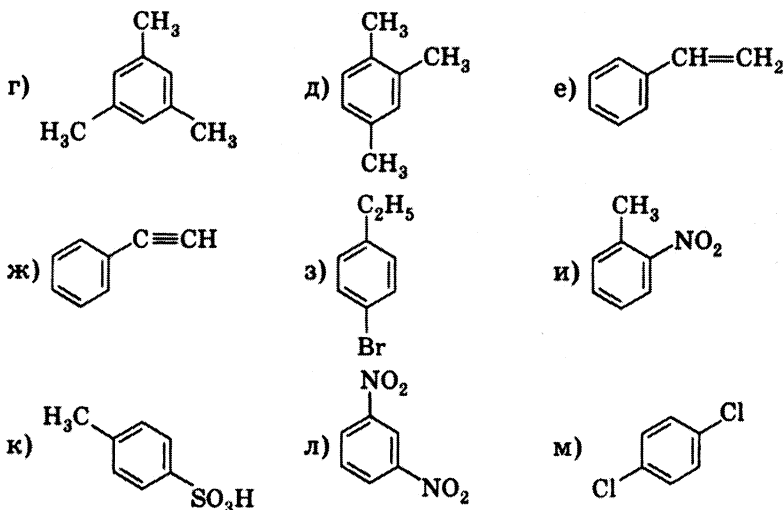
5. Арены. Замещение в ароматическом ряду

1. Назовите радикалы:



2. Назовите соединения:



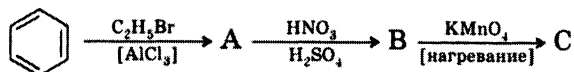


3. Напишите структурные формулы всех изомерных углеводородов бензольного ряда состава C_8H_{10} . Назовите их.

4. Получите всеми известными вам способами этилбензол. Напишите возможные пути его окисления.

5. Напишите уравнения реакций окисления раствором перманганата: а) толуола; б) изопропилбензола; в) бутилбензола; г) о-ксилола; д) цимола.

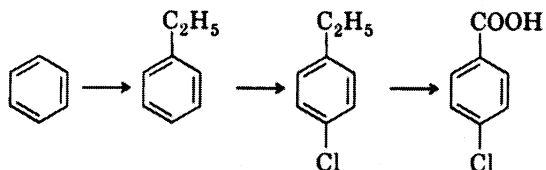
6. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



7. Установите строение углеводорода C_8H_6 , обесцвечивающего бромную воду, образующего белый осадок с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении дающего бензойную кислоту.

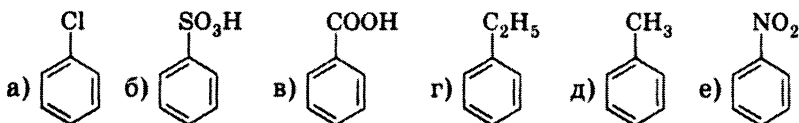
8. Установите строение ароматического углеводорода C_8H_{10} , при окислении которого получается фенилендикарбоновая кислота, а при нитровании — только одно мононитропроизводное.

9. С помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:



10. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *n*-хлорбензолсульфокислоты; б) 3-этилбензолсульфокислоты; в) *n*-толуолсульфохлорида; г) *n*-толуолсульфида; д) *m*-сульфобензойной кислоты.

11. Какие сульфокислоты получатся в результате сульфирования следующих соединений (ориентация):



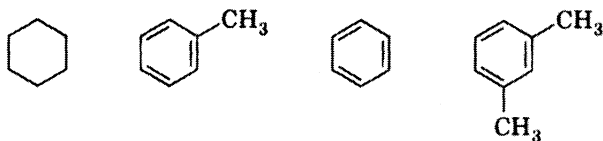
Какая из перечисленных реакций сульфирования проходит легче, чем сульфирование бензола?

12. Проведите нитрование соединений: а) хлорбензола; б) этилбензола; в) кумола; г) нитробензола; д) бензойной кислоты; е) фенола; ж) *o*-нитроэтилбензола. Какие из них нитруются легче, чем бензол? Почему?

13. В какой области лежат полосы поглощения ароматической системы бензола: а) в УФ-спектре; б) в ИК-спектре?

14. Нарисуйте теоретический спектр ПМР с учетом спин-спинового расщепления и сравнительной интенсивности в шкале δ для: а) бензола; б) толуола; в) *n*-ксилола; г) этилбензола; д) изопропилбензола; е) 1,2,3,4-тетраметилбензола.

15. Можно ли с помощью ИК- и УФ-спектров отличить следующие соединения:



16. Из бензола получите *o*-хлорбензойную кислоту.

17. Из бензола получите бензофенон.

18. Из анилина получите *n*-нитробензойную кислоту.

19. В каком объемном соотношении (в газовой фазе при н. у.) следует взять углеводороды метан и бензол, чтобы газ, выделившийся при разложении первого из них на элементы, полностью поглотился при определенных условиях вторым?

20. При пропускании 30,24 л ацетилен над углем в качестве катализатора (при 65 °С) образовалось вещество, горящее коптящим пламенем. Сколько граммов вещества образовалось, если выход реакции составляет 80%? Что можно сказать о химических свойствах продукта реакции?

21. При взаимодействии смеси этилового спирта и фенола с избытком бромной воды выделилось 33,1 г осадка. Такая же масса смеси может прореагировать с 13,8 г металлического натрия. Каков состав исходной смеси в граммах?

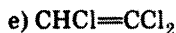
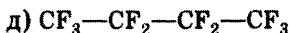
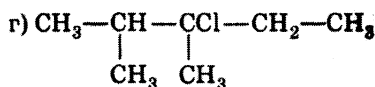
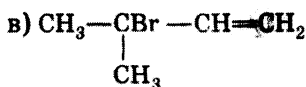
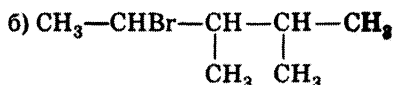
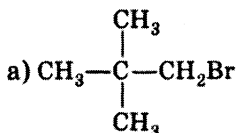
22. Объясните, почему реакция Фриделя—Крафтса 1-хлор-2-метилпропана с бензолом дает только *трет*-бутилбензол $C_6H_5C(CH_3)_3$.

23. Почему 1,3,5-трибромбензол нельзя получить прямым бромированием бензола?

24. Напишите схемы, иллюстрирующие, как мезомерные эффекты OH- и CN-групп влияют на электронную плотность бензольного кольца.

6. Галогенопроизводные. Спирты. Фенолы

1. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК:



2. Напишите структурные формулы соединений: а) 3-метил-2-хлорпентана; б) 2,2-диметил-3-хлоргексана; в) хлористого тетраметилена; г) 3-хлорбутена-1; д) 4-бром-4-метилгексана-2. Какие из них имеют *цис-транс*-изомеры?

3. Напишите структурные формулы галогенопроизводных $C_6H_{13}Br$, содержащих бром у третичного атома углерода. Назовите их.

4. Напишите уравнения реакций 2-метил-2,4-дихлорбутана со спиртовым и водным растворами щелочи.

5. Напишите схемы получения: а) 2-бром-3-метилбутана из изоамилбромида; б) *втор*-бутилбромида из бутилбромида; в) 2-метил-2-хлорбутана из 2-метилбутена-1; г) 1,2-дихлорэтана из этилового спирта.

6. Из соответствующего этиленового углеводорода получите 2-иод-2-метилпентан. Напишите уравнения реакций его: а) с иодоводородом; б) с магнием в среде абсолютного эфира.

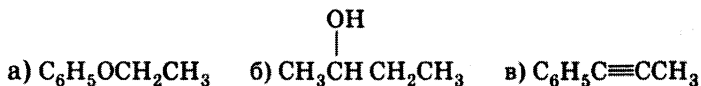
7. Получите любым способом хлористый изобутил. Напишите для него уравнения реакций: а) с цианидом калия; б) с аммиаком; в) с этилатом натрия; г) со спиртовым и водным растворами щелочи.

8. Используя ацетилен и неорганические реагенты, получите: а) винилхлорид; б) этилиденхлорид.

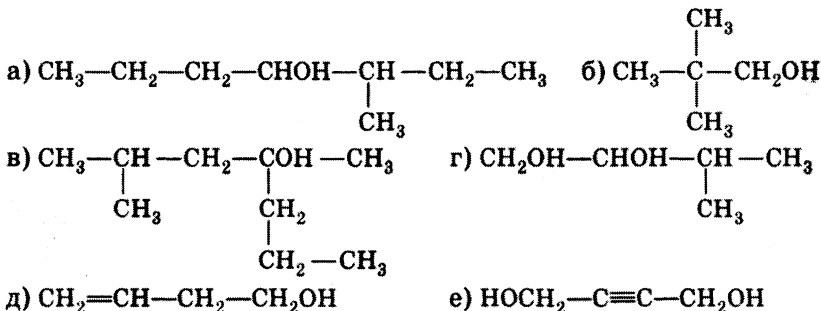
9. Напишите структурную формулу вещества $C_5H_{11}Br$, которое при гидролизе дает третичный спирт, а при дегидробромировании — триметилэтилен.

10. Как из пропилбромиды получить: а) пропан; б) пропилен; в) пропиловый спирт; г) пропилпропионат; д) пропиламин; е) бутиронитрил?

11. Исходя из органического галогенида, предложите методы синтеза следующих соединений:



12. Назовите по номенклатуре ИЮПАК соединения:



13. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по рациональной номенклатуре: а) 2-метилпентанол-3; б) 2,2,4-триметилпентанол-3; в) 2-метилбутанол-1; г) 2-метилбутин-3-ол-2.

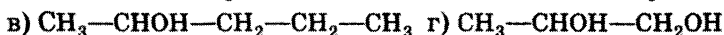
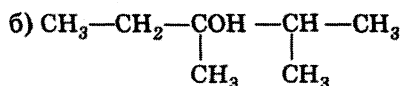
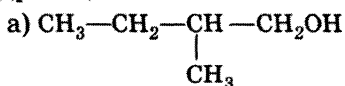
14. Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре ИЮПАК: а) метилизобутилкарбинол; б) диизопропилкарбинол; в) изопропил-*трет*-бутилкарбинол; г) изобутиловый спирт; д) *трет*-бутиловый спирт; е) изопропилвинилкарбинол; ж) аллилкарбинол; з) триметиленгликоль; и) пропиленгликоль.

15. Напишите структурные формулы первичных, вторичных и третичных спиртов $C_6H_{13}OH$. Назовите их.

16. Получите спирты реакцией Гриньяра, исходя из: а) формальдегида и бромистого изопропилмагния; б) уксусного альдегида и бромистого *втор*-бутилмагния; в) метилэтилкетона и бромистого пропилмагния.

17. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза: а) бромистого *втор*-бутила; б) 1-иод-4-метилпентана; в) 3-бромбутена-1; г) этиленхлоргидрина; д) 2,3-дибромбутана? Назовите спирты.

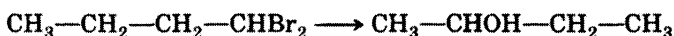
18. Напишите уравнения реакций внутримолекулярной дегидратации:



Для каких из одноатомных спиртов дегидратация протекает легче? Какие дегидратирующие агенты вы знаете?

19. Напишите схемы превращений: а) 2-бром-3-метилпентана в 3-метилпентанол-3; б) изоамилхлорида в метилизопропилкарбинол.

20. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращение



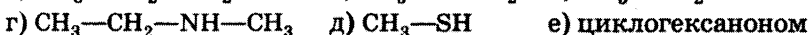
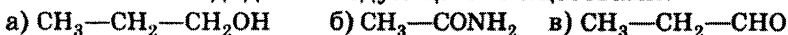
21. Вещество $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ при нагревании с уксусной кислотой в присутствии небольшого количества H_2SO_4 дает соединение $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. На первой стадии окисления оно образует соединение $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, а при последующем окислении — смесь уксусной и пропионовой кислот. Определите строение вещества $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Напишите уравнения всех перечисленных реакций.

22. Получите любым способом 2,2,4-триметилпентанол-3. Напишите уравнения реакций его: а) с метилмагниййодидом; б) с бромоводородной кислотой; в) с уксусной кислотой в присутствии H_2SO_4 .

23. При окислении двухатомного спирта получены триметилуксусная кислота и метилизопропилкетон. Напишите структурную формулу спирта. Назовите его по номенклатуре ИЮПАК.

24. Продукт дегидратации пентанола-2 окислен разбавленным раствором перманганата калия (реакция Вагнера). Полученный гликоль обработан уксусным ангидридом. Напишите уравнения реакций. Назовите все соединения (оптическую изомерию не учитывать).

25. Напишите уравнения реакций эквимольного количества метилмагниййодида со следующими веществами:

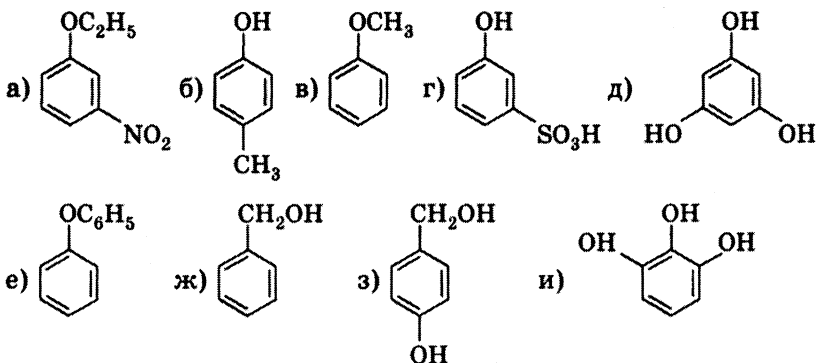


26. В каких условиях из бензола получается гексахлоран? Напишите уравнение реакции.

27. Напишите уравнения реакций бромирования (в присутствии катализатора): а) этилбензола; б) дифенилового эфира; в) *о*-нитротолуола.

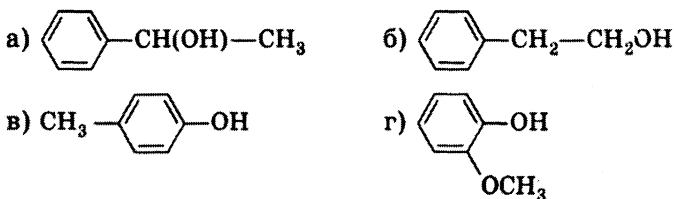
28. Из толуола получите: а) *о*- и *п*-бромтолуол; б) бензилбромид; в) бромистый бензилиден. Для полученных галогенопроизводных напишите уравнения реакций с водным раствором щелочи (укажите условия реакции).

29. Назовите соединения:



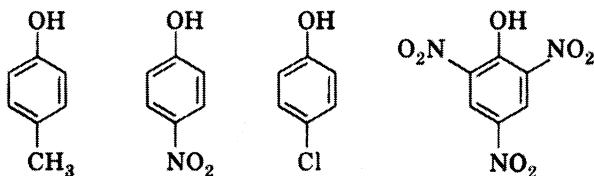
30. Напишите структурные формулы: а) *п*-нитрофенола; б) *м*-бромфенола; в) *о*-крезола; г) *п*-метокситолуола; д) 2-бромфенола; е) этилфенилкарбинола; ж) β -фенилэтилового спирта; з) пикриновой кислоты.

31. Какие из следующих соединений дают цветную реакцию с хлорным железом, реагируют с раствором щелочи, взаимодействуют с соляной кислотой:

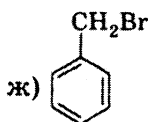
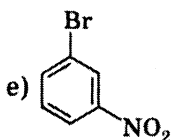
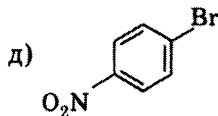
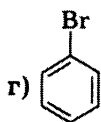


32. Каким способом можно разделить смесь фенола и бензильного спирта?

33. Расположите следующие соединения в порядке убывания кислотных свойств:



34. Сравните и объясните подвижность атома галогена в реакции нуклеофильного замещения у соединений:



35. В какой области ИК-спектра лежит полоса поглощения гидроксильной группы спиртов и фенолов?

36. Нарисуйте теоретический спектр ПМР в шкале δ с учетом сравнительной интенсивности и спин-спинового расщепления для: а) метанола; б) изопропилового спирта; в) *трет*-бутилового спирта; г) *n*-крезола; д) бромистого метила; е) хлористого этила; ж) иодистого изопропила.

37. Как с помощью ИК-спектров доказать наличие водородной связи в этиловом спирте?

38. Из пропана получите изопропиловый спирт.

39. Из этанола получите изопропанол.

40. При хлорировании 96 г предельного углеводорода образовалась смесь моно-, ди- и трихлорзамещенных углеводородов с тем же числом углеродных атомов, что и в исходной молекуле. Объемные соотношения продуктов реакции в газовой фазе (при н. у.) 1:2:3, а плотность паров по водороду дихлорзамещенного углеводорода 42,5. Найдите количественный состав образовавшейся смеси.

41. При нагревании 23 г одноатомного спирта с концентрированной серной кислотой образовался этиленовый углеводород с выходом 80% от теоретического. Каково строение исходного спирта, если полученный углеводород может присоединить 64 г брома?

42. Какие вещества и в каком количестве потребуются для получения 50 г 13,6%-го раствора этилата натрия в этиловом спирте?

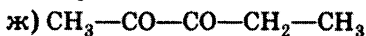
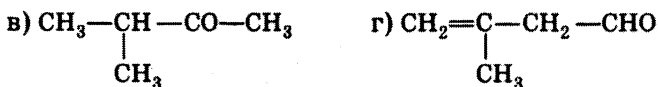
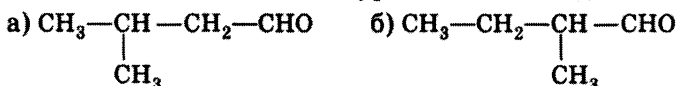
43. Газ, образовавшийся при нагревании 28,75 мл одноатомного спирта (плотность 0,8 г/см³) с концентрированной серной кислотой, присоединяет 8,96 л водорода (при н. у.). Определите строение исходного спирта, если выход углеводорода составляет 80% от теоретического.

44. Этиленовый углеводород, образовавшийся из 24 г одноатомного спирта при нагревании с концентрированной серной кислотой, присоединяет 15,3 мл брома (пл. 3,14 г/см³). Какой

спирт был взят для реакции, если выход этиленового углеводорода составляет 75% от теоретического? Предложите возможные структуры для исходного спирта.

7. Альдегиды и кетоны

1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) изомасляный альдегид; б) метилизобутилкетон; в) 2-метилпентаналь; г) 3-метилгексаналь; д) 5,5-диметилгексанон-3; е) 2,2,6-триметилгептанон-4; ж) 2-метилгептен-2-он-4; з) пентандион-2,4.

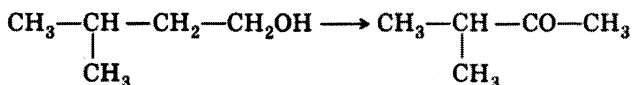
3. Напишите реакции гидролиза дигалогенопроизводных:

- а) 1,1-дибром-3-метилпентана; б) 2-метил-3,3-дихлорпентана. Назовите полученные соединения.

4. Напишите структурные формулы кетонов $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, содержащих главные цепи из пяти атомов углерода. Назовите их.

5. Окислением каких спиртов можно получить следующие соединения: а) этил-*трет*-бутилкетон; б) 3,3-диметилбутаналь; в) ацетонилацетон?

6. С помощью каких реакций можно осуществить превращение:



7. Какие соединения получатся при сухой перегонке кальциевых солей смесей следующих кислот: а) муравьиной и изомасляной; б) пропионовой и изовалериановой?

8. Из какого этиленового углеводорода реакцией оксосинтеза можно получить изовалеральдегид и 2,2-диметилпропаналь?

9. Получите 3-метилпентаналь окислением соответствующего спирта. Напишите для него уравнения реакций с хлоридом фосфора(V), хлором, синильной кислотой.

10. Предложите схемы получения ацетона из следующих исходных веществ: а) этиловый спирт; б) пропиловый спирт; в) пропилен.

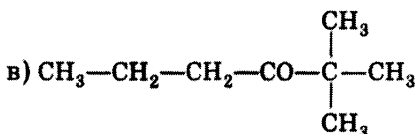
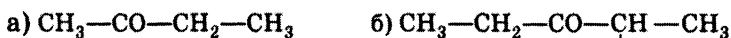
11. Гидратацией соответствующего ацетиленового углеводорода получите 4,4-диметилпентанон-2. Напишите для него уравнения реакций образования семикарбазона и фенилгидразона.

12. Получите любым способом метилизопропилкетон. Напишите уравнение реакции взаимодействия его с гидразином.

13. Напишите уравнения реакции метилэтилкетона с гидросульфитом (бисульфитом) натрия и реакции разложения гидросульфитного соединения разбавленной соляной кислотой или карбонатом натрия при нагревании.

14. Из этилацетиленов получите бутанон. Напишите для него уравнения реакции: а) с хлоридом фосфора(V); б) с синильной кислотой; в) с гидросульфитом (бисульфитом) натрия; г) с гидросиламином.

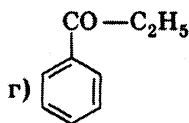
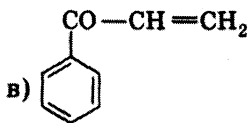
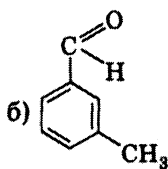
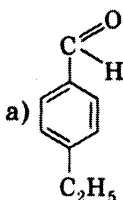
15. Напишите схемы окисления кетонов:



16. Напишите структурную формулу вещества $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, если известно, что оно образует гидросульфитное соединение, реагирует с гидросиламином, дает реакцию «серебряного зеркала» и окисляется в изомасляную кислоту.

17. Соединение $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ образует фенилгидразон и оксим. При действии фуксинсернистой кислоты окрашивания не дает. При окислении образует пропионовую и масляную кислоты. Определите строение соединения. Напишите уравнения указанных реакций.

18. Назовите соединения:



19. Напишите структурные формулы: а) *о*- и *п*-толуиловых альдегидов; б) *п*-нитробензальдегида; в) *о*-метоксибензальдегида.

да; д) фенил-*п*-толилкетона; е) 4,4'-дибромбензофенона; ж) *п*-диметиламинобензальдегида; з) фенилацетальдегида.

20. Напишите структурные формулы всех изомерных карбонильных соединений C_8H_8O ароматического ряда. Назовите их.

21. Напишите схему взаимодействия *п*-толуилового альдегида со следующими веществами: а) синильной кислотой; б) гидросульфитом (бисульфитом) натрия; в) анилином; г) хлоридом фосфора(V); д) диметиланилином; ж) ацетоном; з) спиртовым раствором цианида калия.

22. Какие соединения образуются в присутствии хлорида алюминия при взаимодействии следующих веществ: а) этилбензола с ацетилхлоридом; б) толуола с пропионилхлоридом; в) толуола с уксусным ангидридом?

23. В какой области лежат полосы поглощения карбонильной группы альдегидов и кетонов: а) в ИК-спектре; б) в УФ-спектре?

24. Нарисуйте теоретический спектр ПМР в шкале δ с учетом сравнительной интенсивности и спин-спинового расщепления для:

а) ацетона; б) ацетальдегида; в) бензальдегида; г) изомасляного альдегида; д) метилэтилкетона.

25. Напишите уравнение реакции тримеризации уксусного альдегида.

26. Из этанола получите ацетон.

27. Из этана получите ацетальдегид.

28. Из ацетилена получите бутанон-2.

29. Сколько металлического серебра выделится при взаимодействии ацетальдегида с аммиачным раствором гидроксида серебра, если известно, что ацетальдегид получен по реакции Кучерова из ацетилена, образовавшегося в свою очередь из 6,4 г карбида кальция?

30. Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегида до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (при н. у.). Определите (в %) состав смеси альдегидов.

31. Из этана получите винилхлорид.

32. Из карбида кальция получите иодоформ.

33. Из ацетилена получите 1,2-дибромбутан.

34. Замещение α -водородных атомов на галоген происходит также в кислых условиях. Предложите механизм реакции, считая, что реакция идет через енольную форму.

35. Для многих оксимов известны два геометрических изомера. Они называются *син*- (или *цис*-) и *анти*- (или *транс*-)

изомерами. Напишите структурные формулы двух изомеров оксима ацетальдегида.

36. Предскажите приблизительно угол между связями $C—C—O$ в следующих молекулах:

- а) CH_3CH_2OH (этанол); б) $H_3C-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$ (этаналь);
- в) $H_2C=C \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ / \\ H \end{smallmatrix}$ (метоксиэтилен).

8. Карбоновые кислоты и их производные

1. Назовите соединения:

- а) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-COOH$ б) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-COOH$
- в) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CONH_2$ г) $HOOC-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-COOH$
- д) $CH_3-CH_2-COOC_2H_5$ е) $CH_3-CH=CH-COOH$
- ж) CH_3-CH_2-CN з) $CH_3-CH_2-CO-O-CO-CH_2-CH_3$
- и) CH_3-CH_2-COCl к) $ClOC-CH_2-CH_2-COCl$
- л) $CH_3-COONH=CH_2$ м) $CH_2=CH-COONa$

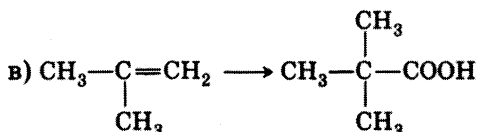
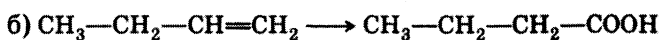
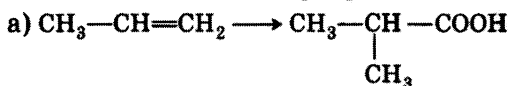
2. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) изомасляная кислота; б) изовалериановая кислота; в) 3,3-диметилбутановая кислота; г) 2,4-диметилпентановая кислота; д) диметилэтилуксусная кислота; е) метилизопропилуксусная кислота; ж) изокапроновая кислота; з) β -этилакриловая кислота; и) 2,3-диметилбутандионовая кислота; к) глутаровая кислота; л) метиловый эфир изомасляной кислоты; м) этилформиат; н) бромангидрид α -бромпропионовой кислоты; о) акрилонитрил; п) бутирилхлорид; р) янтарный ангидрид; с) оксалат кальция.

3. Назовите кислоты, которые получатся при окислении: а) изобутилового спирта; б) 3-метилгептанола; в) гексанола-2.

4. Из пропилового спирта получите масляную кислоту.

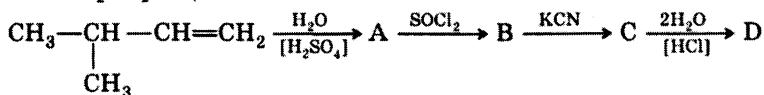
5. Напишите для изомасляной кислоты уравнения реакций образования ангидрида и хлорангидрида всеми возможными способами.

6. Напишите схемы превращений:

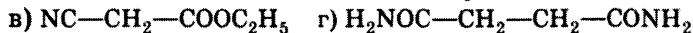
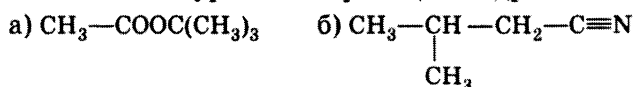


7. Из 1-хлорпропана получите пропионовую кислоту. Напишите уравнение реакции ее с тионилхлоридом.

8. Напишите и назовите соединения, получающиеся в результате превращений:



9. Напишите уравнения реакций гидролиза соединений:



10. Из бутилового спирта получите бутирилхлорид. Напишите уравнение реакции его с безводным ацетатом натрия.

11. Напишите уравнения реакций, отличающих муравьиную кислоту от других карбоновых кислот.

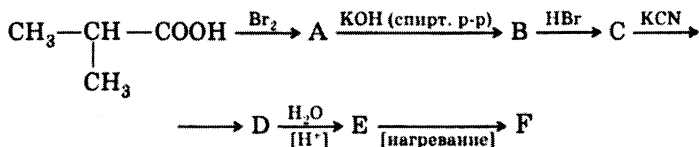
12. Напишите схему получения метакриловой кислоты из изомасляной кислоты. Какие производные метакриловой кислоты находят техническое применение?

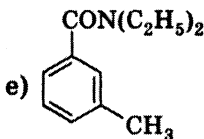
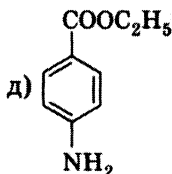
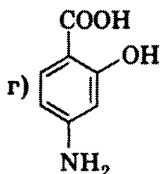
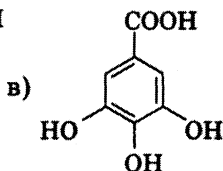
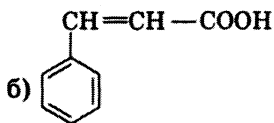
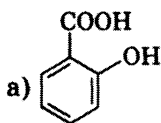
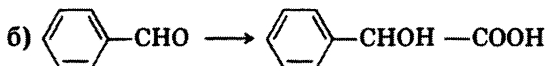
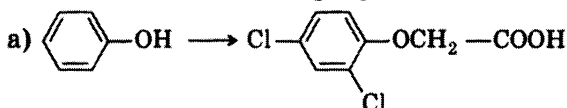
13. Предложите метод выделения масляной кислоты из смеси ее с бутиловым спиртом и хлористым бутилом.

14. Из ацетилена получите акрилонитрил и метиловый эфир акриловой кислоты. Напишите схему полимеризации этих соединений.

15. Предложите способы получения янтарной кислоты: а) из этилена; б) из акрилонитрила.

16. Напишите формулы строения промежуточных и конечного веществ в следующей схеме:

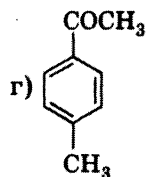
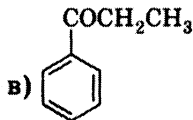
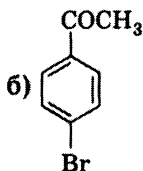
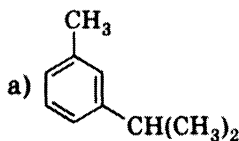


17. Назовите следующие соединения:**18. Напишите схемы превращений:**

Какое практическое и теоретическое значения имеют полученные соединения?

19. Напишите структурные формулы: а) *n*-нитробензойной кислоты; б) *m*-толуиловой кислоты; в) терефталевой кислоты; г) фенилуксусной кислоты; д) хлористого *n*-бромбензоила; е) фталевого ангидрида.

20. Какие ароматические кислоты получатся при окислении соединений:



21. Из *n*-нитроанизола получите *n*-метоксибензойную кислоту. Напишите для нее уравнения реакций: а) с гидроксидом натрия; б) с хлоридом фосфора(V); в) с хлористым тионилем.

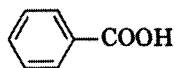
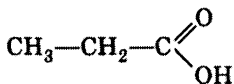
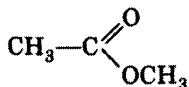
22. Из *o*-ксилола получите диметилфталат (репеллент).

23. Имеется смесь (1:1) двух кислот с $pK_a = 2$ и с $pK_a = 4$. Смесь нейтрализуется половинным числом молей гидроксида натрия. Удастся ли этим способом полностью разделить кислоты? Если нет, то какова степень загрязненности каждой из кислот?

24. Нарисуйте теоретический спектр ПМР в шкале δ с учетом спин-спинового расщепления и сравнительной интенсивности для кислот: а) уксусной; б) изомасляной; в) фенилуксусной.

25. В какой области поглощает карбоксильная группа: а) в УФ-спектре; б) в ИК-спектре?

26. Можно ли с помощью ИК-спектров различить соединения:



27. Из этанола получите этилпропионат.

28. Из этанола получите пропионовую кислоту.

29. Из пропана получите хлорангидрид пропионовой кислоты.

30. Из уксусной кислоты получите малоновую кислоту.

31. При окислении 16 г неизвестного кислородсодержащего органического вещества образовалось 23 г одноосновной органической кислоты, при взаимодействии которой с избытком гидрокарбоната натрия выделилось 11,2 л газа (при н. у.). Определите строение исходного соединения и образующейся органической кислоты.

32. При окислении 5,75 г неизвестного кислородсодержащего органического соединения образовалась уксусная кислота. Для полной нейтрализации газа, образовавшегося при полном сжигании этой кислоты, потребовалось 80 мл 28%-го раствора гидроксида калия (пл. 1,25 г/см³). Какое вещество было взято для окисления и сколько граммов уксусной кислоты образовалось?

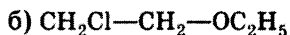
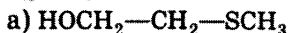
33. Определите молекулярную массу и формулу одноосновной органической кислоты, если плотность ее по водороду равна 30. Какой объем 20%-го раствора гидроксида натрия (пл. 1,2 г/см³) потребуется для нейтрализации 15 г этой кислоты?

34. К 42 г одноосновной органической кислоты прибавили 36,3 мл 20%-го раствора гидроксида натрия (пл. 1,1 г/см³), а затем избыток концентрированного раствора гидрокарбоната натрия; при этом выделилось 11,2 л газа (при н. у.). Определите строение исходной органической кислоты.

35. Сколько граммов жира, представляющего собой чистый триолеат, было взято, если для гидрирования образовавшейся в результате его гидролиза кислоты потребовалось 13,44 л водорода (при н. у.)?

36. Какие продукты образуются в реакции брома: а) с *цис*-бут-2-ендиовой (малеиновой) кислотой и б) с *транс*-бут-2-ендиовой (фумаровой) кислотой?

8. Исходя из этиленоксида, напишите схемы получения следующих соединений:



9. Получите тетраметиленоксид (тетрагидрофуран).

10. Напишите структурные формулы: а) изопропилсерной кислоты; б) диэтилсульфата; в) бутилнитрита; г) пропилнитрата; д) тринитрата глицерина; е) этилфосфорной кислоты; ж) триэтилфосфата.

11. Из этилена получите динитрат этиленгликоля. Укажите область его применения.

12. Нарисуйте теоретический спектр ПМР с учетом сравнительной интенсивности и спин-спинового расщепления для эфиров: а) диметилового; б) метилэтилового; в) метилизопропилового.

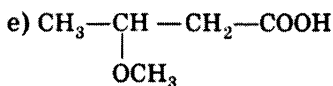
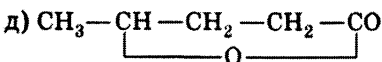
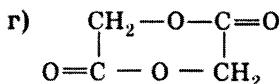
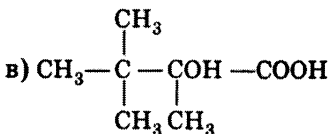
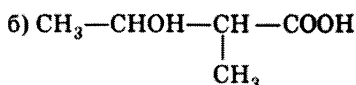
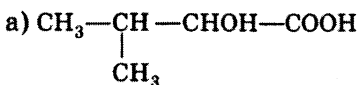
13. Из пропана получите диизопропиловый эфир.

14. Из этана получите 1,4-диоксан.

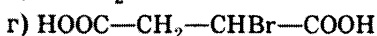
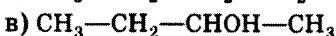
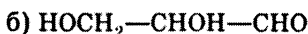
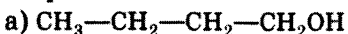
15. Из пропана получите изопропилсульфат.

10. Оксикислоты. Оптическая изомерия

1. Назовите следующие соединения:



2. Какие из следующих соединений могут иметь оптические изомеры:



3. Напишите формулы оптических изомеров для бутандиола-2,3 и пентандиола-2,3. Укажите оптически недеятельные формы. В чем причина этого?

4. Напишите уравнения реакций формальдегида, изомасляного альдегида, метилбутанона, 4-метилгексанона-3 с синиль-

ной кислотой. Проведите гидролиз продуктов присоединения. Назовите полученные соединения.

5. Из пропионового альдегида через продукт альдольной конденсации получите 2-метил-3-оксипентановую кислоту. Напишите уравнения реакций взаимодействия ее: а) с уксусным ангидридом; б) с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

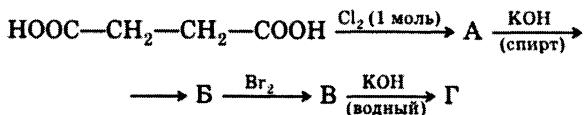
6. Получите из пропионовой кислоты молочную кислоту. Напишите для последней уравнения реакций: а) с уксусным ангидридом; б) с хлороводородом; в) с этиловым спиртом (условия?).

7. Напишите проекционные формулы *D*- и *L*-глицериновой кислоты.

8. Какие соединения образуются при щелочном гидролизе: а) α-бромпропионовой кислоты; б) β-хлормасляной кислоты; в) γ-хлорвалериановой кислоты; г) хлорянтарной кислоты? Назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.

9. Проведите циангидринный синтез, исходя из следующих соединений: а) формальдегид; б) ацетальдегид; в) пропионовый альдегид; г) ацетон; д) гликолевый альдегид. Назовите образующиеся соединения и укажите те из них, которые содержат асимметрический атом углерода. Будут ли полученные соединения реагировать с FeCl_3 ?

10. Напишите формулы всех соединений в приведенной схеме:



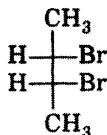
Укажите, какие пространственные изомеры возможны для каждого из этих соединений. Получается ли в данном процессе смесь всех теоретически возможных стереоизомеров или процесс идет стереонаправленно?

11. Какие из следующих алленов хиральны: а) бута-1,2-диен; б) пента-2,3-диен; в) пента-2,3-диеновая кислота?

12. Какие из перечисленных ниже соединений могут проявлять оптическую изомерию: а) 2-бромпропановая кислота; б) 2-метилпропановая кислота; в) 2-метилбутановая кислота; г) 3-метилбутановая кислота?

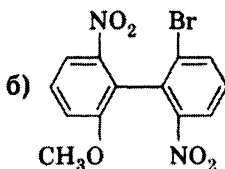
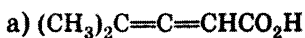
13. Хиральны или ахиральны следующие молекулы: а) *транс*-циклопропан-1,2-дикарбоновая кислота и б) *транс*-1,3-дихлорциклобутан?

14. Изобразите заторможенные конформации мезо-2,3-дибромбутана и объясните их относительную стабильность:



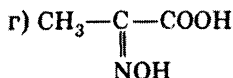
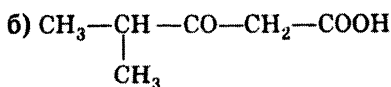
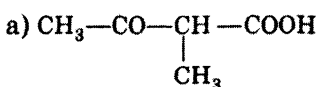
мезо-2,3-дибромбутан

15. Будут ли приведенные ниже соединения проявлять оптическую изомерию:



11. Альдегидо- и кетокислоты. Кето-енольная таутомерия

1. Назовите соединения:



2. Напишите уравнения реакций гидролиза и последующего декарбоксилирования кислот: а) 3,3-диброммасляной; б) β,β-дихлоризокапроновой.

3. Какие вещества образуются при обработке хлористого пропионила, бромистого бутирила, бромистого изовалерила и бромацетона цианидом калия с последующим гидролизом? Для одного из полученных веществ напишите уравнение реакции с гидроксиламином.

4. С помощью ацетоуксусного эфира получите: а) изовалериановую кислоту; б) 2,3-диметилмасляную кислоту; в) 3,4-диметилпентанон-2; г) метилизобутилкетон; д) ацетилацетон; е) ацетонилацетон; ж) метилантарную кислоту; з) глутаровую кислоту.

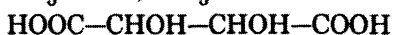
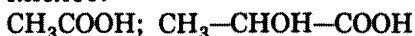
5. Напишите уравнение реакции сложноэфирной конденсации (Кляйзен) для этилпропионата. Напишите схемы реакций

полученного соединения: а) с бромом; б) с иодистым метилмагнием.

6. Напишите для ацетоуксусного эфира уравнения реакций: а) с синильной кислотой; б) с гидросульфитом (бисульфитом) натрия; в) гидроксиламином; г) ацетилхлоридом; д) аммиаком.

7. Напишите схемы кислотного и кетонного расщепления: а) этилацетоуксусного эфира; б) *втор*-бутилацетоуксусного эфира; в) метилэтилацетоуксусного эфира. Назовите продукты реакции.

8. Напишите схемы получения пировиноградной кислоты из кислот:

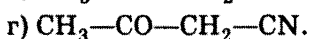


Какое вещество получится при нагревании пировиноградной кислоты в присутствии серной кислоты?

9. Напишите формулы кетонной и енольной форм следующих соединений:

а) изобутирилуксусной кислоты;

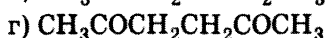
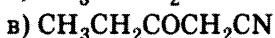
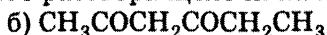
б) метилацетоуксусного эфира;



10. Напишите схему конденсации метилформиата с ацетоном под действием этилата натрия. Какое соединение получится, если продукт реакции метилировать диметилсульфатом?

11. α - и β -Кетокислоты неустойчивы. Какие вещества образуются при нагревании следующих кислот: а) α -метил- β -кетовалериановой; б) β -кетокапроновой; в) 3-оксовалериановой; г) пировиноградной?

12. Какие из приведенных ниже соединений образуют еноляты при действии разбавленного раствора щелочи на холоду:



12. Сахара

1. Напишите формулы открытой и циклической форм моносахаридов: *L*-глюкозы, *L*-маннозы, *L*-фруктозы.

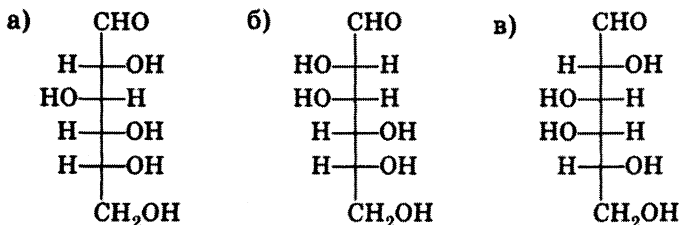
2. Напишите проекционные формулы: а) α - и β -галактозы; б) α - и β -фруктозы.

3. Напишите проекционные формулы моноз, эпимерных *D*-глюкозе и *D*-галактозе.

4. Напишите формулы: а) метил- α -*D*-глюкопиранозид; б) метил- β -*L*-глюкопиранозид; в) метил- α -*D*-фруктофуранозид.

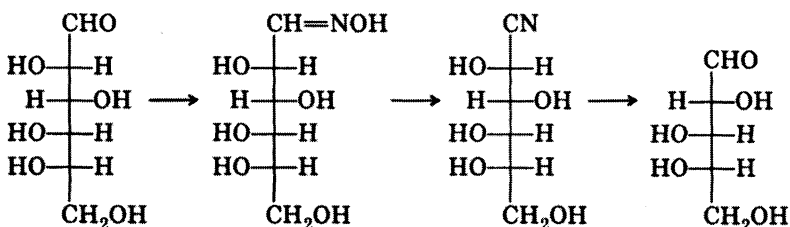
5. Напишите уравнения реакций окисления и восстановления моноз: а) *L*-глюкозы; б) *D*-маннозы; в) *D*-галактозы.

6. Напишите схему образования озазонов моносахаридов:



7. Напишите уравнения реакций фруктозы: а) с синильной кислотой; б) с гидроксиламином; в) с уксусным ангидридом.

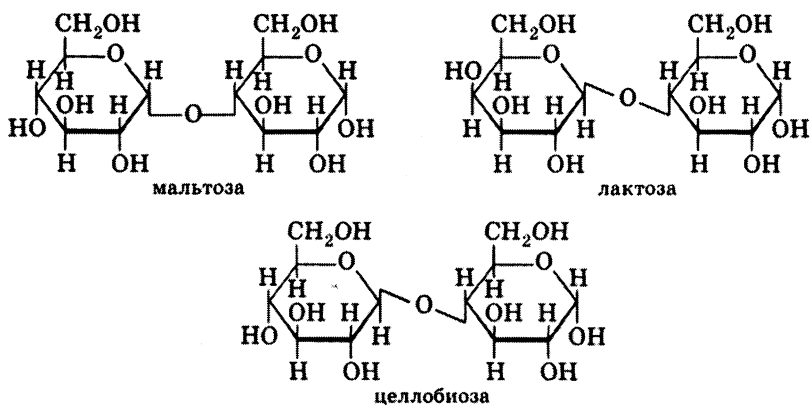
8. С помощью каких реактивов можно осуществить следующие превращения:



9. Покажите циклоцепную таутомерию; а) мальтозы; б) лактозы.

10. Сахарозу подвергните гидролизу. Для каждого полученного соединения напишите уравнение реакции с избытком фенилгидразина. Какое соединение обладает мутаротацией?

11. Проведите гидролиз биоз:



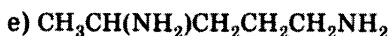
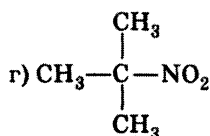
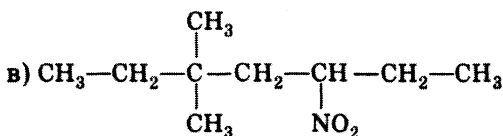
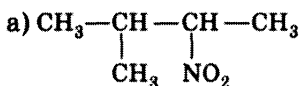
12. Напишите формулы цепных таутомеров: а) γ -оксимасляного альдегида; б) δ -оксивалерианового альдегида. Каким физическим методом можно доказать преимущественную форму этих соединений?

13. Сколько металлического серебра можно получить при взаимодействии 18 г глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра, если выход реакции составляет 75% от теоретического? Какой объем газа (при н. у.) может выделиться при спиртовом брожении такого же количества глюкозы, если считать, что брожение протекает на 75%?

14. Сколько граммов глюкозы было подвергнуто спиртовому брожению, протекающему с выходом 80% от теоретического, если для нейтрализации образовавшегося при этом оксида углерода(IV) потребовалось 65,57 мл 20%-го водного раствора гидроксида натрия (пл. 1,22 г/см³)? Сколько граммов гидрокарбоната натрия при этом образовалось?

13. Нитросоединения. Амины

1. Назовите соединения:



2. Напишите структурные формулы соединений: а) 2-нитробутан; б) 3,3-диметил-2-нитропентан; в) 3,5-диметил-2-нитрогексан; г) 4-нитропентен-2.

3. Напишите схему перехода от метана к нитрометану (условия?).

4. Напишите структурные формулы соединений: а) изопентиламин; б) втор-бутиламин; в) диметилизобутиламин.

5. Напишите все возможные структурные формулы аминов $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ и $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Укажите первичные, вторичные и третичные амины.

6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из этилена можно получить: а) этиламин; б) пропиламин; в) триэтиламин; г) хлористый тетраэтиламмоний.

7. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их основных свойств: мочеви́на, метила́мин, тримети́ламин, гидроокси́с тетрамети́ламмония, сукци́нимид.

8. Из пропилового спирта получите диизопропиламин. Напишите для него уравнение реакции с азотистой кислотой.

9. Используйте ацетон для получения изопропиламина. Напишите для изопропиламина уравнения реакций: а) с ацетилхлоридом; б) с азотистой кислотой.

10. Предложите химические методы выделения в чистом виде трипропиламина из смеси с пропиламином и дипропиламином.

11. Имеются два амина, pK_a которых отличаются на: а) 1; б) 3; в) 5 единиц. Удастся ли полностью разделить их смеси (1:1) нейтрализацией половинным числом молей сильной кислоты? Если нет, то каковы составы разделенных смесей?

12. Нарисуйте теоретический спектр ПМР в шкале δ с учетом спин-спинового расщепления и сравнительной интенсивности для: а) диметиламина; б) триэтиламина; в) N-метиланилина.

13. Как доказать наличие водородной связи в аминах с помощью ИК-спектров?

14. Чем отличаются ИК-спектры ди- и триметиламина?

15. Из этанола получите пропиламин.

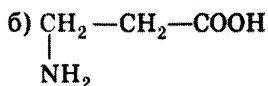
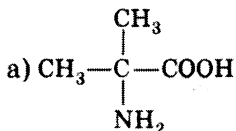
16. Через 10 г смеси бензола, анилина и фенола пропустили сухой хлороводород, причем выпало 1,3 г осадка. На нейтрализацию такого же количества смеси потребовалось 3,35 мл 20%-го раствора гидроксида натрия (пл. 1,2 г/см³). Каков количественный состав исходной смеси?

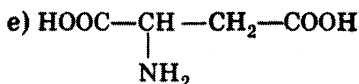
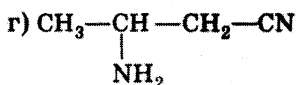
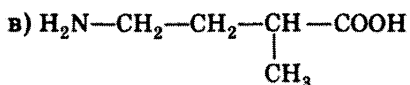
17. 18 мл бензольного раствора фенола и анилина (пл. 1,0 г/см³) последовательно обработаны водной щелочью, а затем соляной кислотой, причем масса раствора уменьшилась на 3,6 и 5,4 г соответственно. Каков количественный состав исходного раствора органических соединений? Напишите уравнения химических процессов.

18. Объясните, почему первичные амины образуют сульфонамиды, растворимые в щелочи, а сульфонамиды, образующиеся из вторичных аминов, в щелочи нерастворимы.

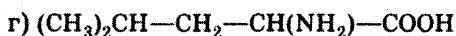
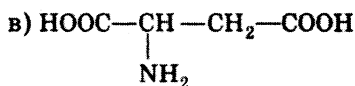
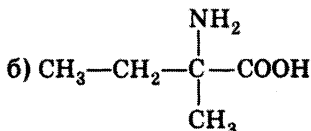
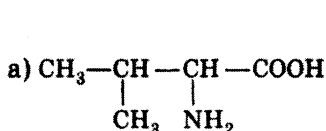
14. Аминокислоты и полипептиды

1. Назовите следующие соединения:





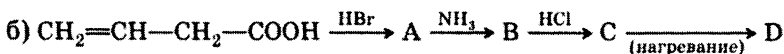
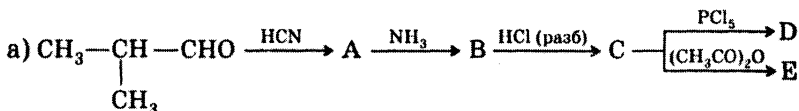
2. Действием аммиака на галогензамещенные кислоты получите следующие соединения:



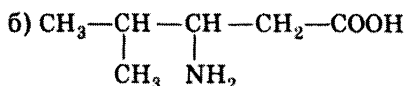
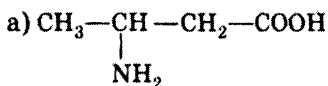
Назовите аминокислоты. Какие соединения образуются при действии на них азотистой кислоты?

3. Подвергните нагреванию α -, β - и γ -аминовалериановые кислоты. Назовите полученные соединения.

4. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в схемах:



5. Следующие аминокислоты получите по Родионову:



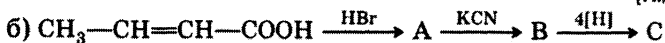
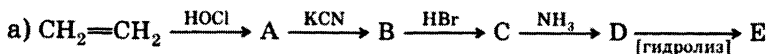
Какие вещества образуются из них при нагревании?

6. Напишите строение вещества $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, если известно, что оно растворяется в щелочах и кислотах, с этиловым спиртом в присутствии H_2SO_4 образует соединение $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Исследуемое вещество при нагревании выделяет аммиак и переходит в соединение, при окислении которого образуются ацетон и щавелевая кислота.

7. Напишите уравнение реакции хлорангидрида α -хлоризовалериановой кислоты с аланином. На полученный продукт воздействуйте аммиаком.

8. Предложите схему синтеза аланина из этилового спирта. Для аминокислоты напишите уравнения реакции: а) с HCl ; б) с NaOH ; в) с HNO_2 .

9. Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов в схемах:



10. Напишите уравнения реакций гидролиза: а) аланилглицина; б) аланилаланина.

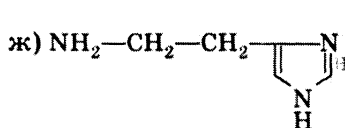
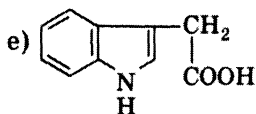
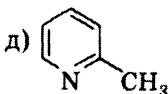
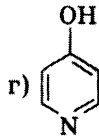
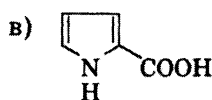
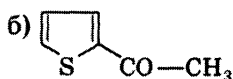
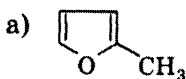
11. Получите: а) глицилаланин; б) аланилглицилвалин; в) глициллизилтриптофан.

12. Из изобутанола получите валин.

13. Сколько миллилитров 10%-го раствора гидроксида натрия (пл. $1,1 \text{ г/см}^3$) потребуется для нейтрализации карбоксильной группы аминокислоты (глицина), полученной из 3,2 г карбида кальция?

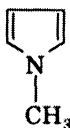
15. Гетероциклы

1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы соединений: а) 2,5-диметилфурана; б) α -бромтиофена; в) α, α' -диметилпиррола; г) 2-аминопиридина; д) β -пиридинсульфокислоты; е) 4-индолкарбоновой кислоты.

3. Получите из фурана соединения:



4. Сравните основные (щелочные) свойства пиридина и пиперидина.

5. Сравните основные (щелочные) свойства пиррола и пирролидина.

6. Напишите уравнения реакций, происходящих при пропускании над нагретым до 450 °С оксидом алюминия (реакция Юрьева) веществ: а) α-метилфурана с метиламином; б) тиюфена с этиламином; в) α-метилпиррола с сероводородом.

7. Без учета резонанса определите, по какому атому азота будет протонироваться: а) имидазол; б) пурин.

8. Напишите таутомерные формы: а) 2-аминопиридина; б) 4-оксипиридина; в) урацила; г) тимина; д) цитозина; е) аденина; ж) гуанина.

9. Напишите возможные типы водородных связей между молекулами: а) имидазол — имидазол; б) индол — имидазол; в) аденин — тимин; г) гуанин — цитозин.

10. По какому атому азота будет протонироваться молекула 5-окси-3(2'-аминоэтил) индола (т. е. серотонина)?

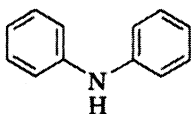
11. Напишите уравнение реакции гидролиза витамина РР (никотинамид). Какова структура получившегося вещества в кислой, нейтральной и щелочной средах?

12. Напишите структурные формулы всех изомерных монометилиндов. Назовите их.

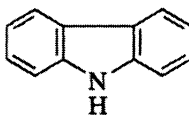
13. Сравните на примере галогенирования (например, иодирования) реакционную способность ядра пиррола, тиюфена, бензола и пиридина.

14. Сравните пиридин и пиперидин по их основности, отношению к уксусному ангидриду, иодистому метилу, азотистой кислоте.

15. Какое из соединений и почему должно быть более сильной кислотой:



или



16. Почему для сульфирования фурана используется пиридинсульфотриоксид? Каково строение этого реагента? Напишите уравнение реакции сульфирования 2-метилфурана. Рассмотрите механизм действия электрофильных агентов на соединения типа фурана.

17. Расставьте в ряд по легкости нитрования следующие соединения: пиридин, *m*-динитробензол, тиюфен, *p*-ксилол, бензол.

ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

1. С помощью каких превращений можно различить 2-метилгептен-3 и 2-метилгептен-2?

2. Сколько процентов гексена-1 содержится в смеси с гексаном, если 5 г этой смеси присоединяют 8 г брома?

3. При дегидратации двух изомерных спиртов $C_8H_{18}O$ образуется один и тот же алкен. При его окислении получают ацетон и валериановая кислота. Какова структура исходных спиртов?

4. Сколько винилбромида надо взять, чтобы при действии спиртового раствора щелочи получить из него 1,12 л ацетилена (н. у.)?

5. Какова структура углеводорода C_4H_6 , если он присоединяет четыре атома брома, не реагирует с аммиачным раствором оксида меди(I), а при кипячении с водой в присутствии сульфата ртути $HgSO_4$ образует метилэтилкетон?

6. Сколько бромида получается при действии 4 г брома на 10 г 20%-го раствора гексена-1 в хлороформе?

7. Какой из атомов галогена легче замещается на группу OH в реакциях нуклеофильного замещения в соединениях: 2-метил-1,2-дихлорбутан; 1,3-дибромпентан; 1-иод-4-хлорбутан; 1,4-дихлорбутен-1; 3,4-дибромпентен-1; 2,3-дихлорпентадиен-1,4?

8. С помощью каких реакций можно различить изомерные 1,2-дибромэтан и 1,1-дибромэтан?

9. Получите из изобутилового спирта *трет*-бутиловый спирт.

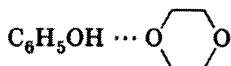
10. Какое из двух веществ: $CH_3COCH_2CH_2CH=CH_2$ или $CH_3COCH=CHCH_2CH_3$ будет иметь в ИК-спектре полосы поглощения при 1715, 1640, 995 и 915 cm^{-1} ?

11. Какой ориентировочный спектр протонного магнитного резонанса можно ожидать для соединений: а) $(CH_3CH_2O)_3CH$; б) $CH_3COOC_2H_5$; в) $(CH_3)_2CHCH_2Br$?

12. Расположите в порядке возрастания констант диссоциации следующие кислоты: цианоуксусную, β -цианопропионовую, α -цианопропионовую. Будут ли они сильнее уксусной кислоты?

13. Некоторые из приведенных ниже соединений участвуют в образовании водородных связей, что влияет на их температуру кипения. Укажите более высококипящее вещество в каждой паре: а) CH_3COOH и CH_3CHO ; б) CH_3CH_2OH и $CH_3CH_2CH_3$; в) *о*- $HO-C_6H_4CHO$ и *м*- $HO-C_6H_4CHO$.

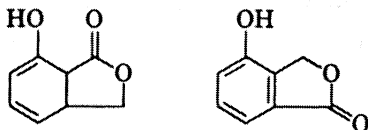
14. Фенол с диоксаном образуют водородную связь:



Как изменится прочность такой водородной связи при введении в молекулу фенола следующих заместителей: *п*-CH₃, *м*-Cl, *п*-Cl, *п*-NO₂, *м*-CH₃O, *п*-CH₃O?

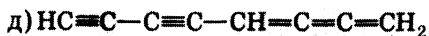
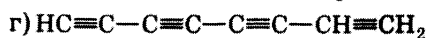
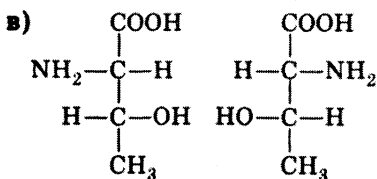
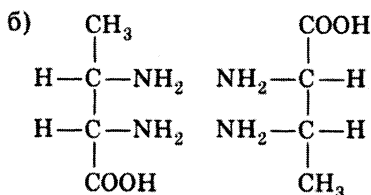
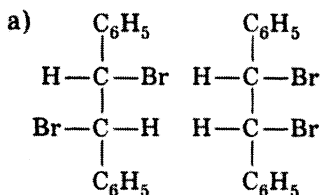
15. Расположите следующие соединения в порядке увеличения pK_a (уменьшения кислотности): C₆H₅OH, CH₃COOH, CH₃SO₂CH₂COOH, CH₃CH₂OH, *п*-CH₃C₆H₄OH, (CH₃)₂CCOOH, (C₂H₅)₃CH.

16. Каким образом с помощью ИК-спектроскопии можно отличить эти соединения друг от друга:



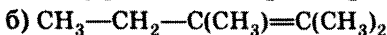
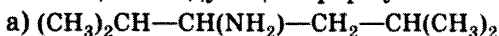
17. Напишите структурные формулы оптических и геометрических изомеров следующих соединений; а) бутен-2; б) CH₃CHClCHBrCH₃; в) молочная кислота; г) гексадиен-2,4; д) бутен-1; е) малоновая кислота; ж) гексин-3; з) 4-хлорпентен-2; и) CH₃CHClCHClCOOH; к) CH₃CHBrCH₂Br; л) 1,2-циклобутандикарбоновая кислота; м) 1,3-диметилциклопентан; н) 1,2,3-трихлорциклобутан. Какие из них будут вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света?

18. Являются ли следующие пары изомеров энантиомерами, эпимерами, диастереомерами, геометрическими изомерами, структурными изомерами или они идентичны друг другу? Какие из них оптически активны:



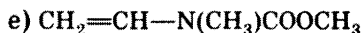
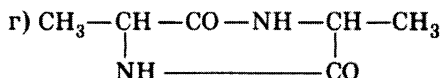
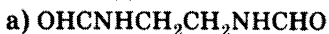
19. Каково должно быть строение кислоты состава $C_5H_{10}O_2$, если она оптически активна?

20. Укажите число и характер возможных стереоизомеров, отвечающих следующим формулам:

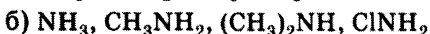
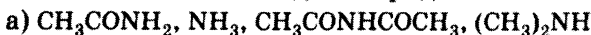


21. Какое из соединений легче гидролизуется: а) ацетилхлорид или метилацетат; б) винилхлорид или аллилхлорид; в) бромуксусная кислота или ацетилбромид; г) пропионовый ангидрид или пропионилхлорид; д) 1-хлорэтан или 1-иодэтан; е) метилацетат или метилтрифторацетат? Объясните.

22. Проведите гидролиз веществ, назовите исходные и конечные соединения:



23. Расположите следующие соединения по степени увеличения основности в каждом из рядов:

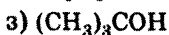
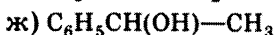
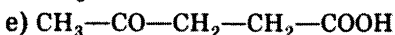
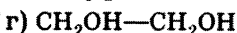
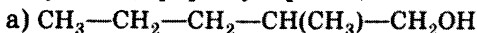


24. С помощью каких реакций можно различить: а) этан и этилен; б) этан и ацетилен; в) этилен и ацетилен; г) этилацетилен, диметилацетилен и пропилен; д) пентан, пентен-2 и пентен-1? Как разделить соответствующие смеси?

25. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) *Z*-2,3-дихлорпентен-2; б) *E*-2-фенилбутен-2; в) *цис-транс*-1,4-дифенилбутadiен-1,3; г) *E*-4-метилоктен-3; д) *цис*-1,3-дихлорциклобутан.

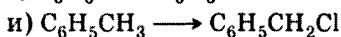
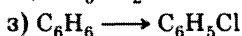
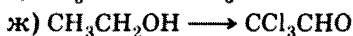
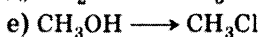
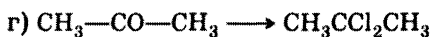
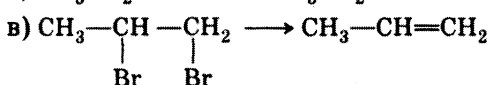
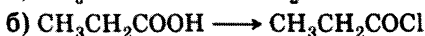
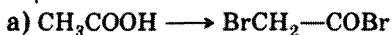
26. Какие из перечисленных веществ могут дать положительную иодоформную реакцию:



27. Как различить следующие соединения: а) бутиламин и дибутиламин; б) гексиламин и гексанол; в) дибутиламин и трибутиламин?

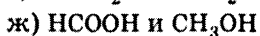
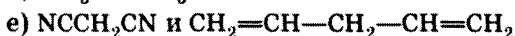
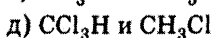
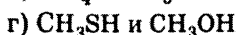
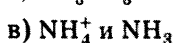
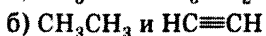
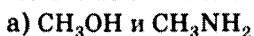
28. Какие соединения получатся при озonoлизe и последующем гидролизе перечисленных веществ: а) пентадиена-1,3; б) метиленициклогексана; в) кротоновой кислоты; г) 1,2-диметилциклогексена; д) циклогептатриена-1,3,5; е) 1-аллилциклопропена-1?

29. Какие реагенты надо использовать для следующих превращений:



30. Предложите способ разделения следующих смесей (каждое вещество должно быть выделено в индивидуальном состоянии): а) гексан, метанол, гексановая кислота, пентаналь; б) муравьиная кислота, гексан, гексин-1; в) метилбутилкетон, триэтилуксусная кислота, декан; г) дибутиламин, триметиламин, октанол; д) гептан, октанон-2, трипропиламин, этиленгликоль.

31. Какое соединение в каждой из следующих пар является более сильной кислотой:



32. Как из изопропилэтилена получить следующие вещества:



33. Даны ацетилен, этилен, метилиодид и неорганические реагенты. Предложите способ синтеза следующих веществ:

а) гексин-3; б) 1,2-дихлорпропан; в) 2-иодбутан; г) 1,2-дибром-2-хлорбутан; д) пентин-2; е) 3,4-диметилгексан; ж) 1,1,2,2-тетрабромбутан; з) 1-хлорпентанол-2; и) 1,2,3-трихлорбутан; к) β -аланин.

34. Получите кетон $\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, исходя из 1-бром-4-метилпентана (через 4-метилпентин-1).

35. Напишите уравнение реакций конденсации: а) метилацетилена с метилэтилкетон; б) винилацетилена с ацетоном; в) изопропилацетилена с продуктом его гидратации; г) этилацетилена с формальдегидом.

36. Какая конформация предпочтительнее для: а) 4-метилпентен-3-она-2; б) окиси мезитила?

37. Сколько пространственных изомеров и сколько конформеров есть у гептадиена-2,4? Изобразите их и укажите наиболее предпочтительные с точки зрения устойчивости.

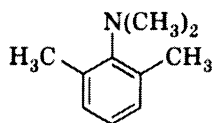
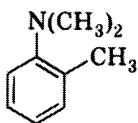
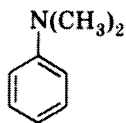
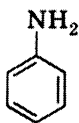
38. Практически все алкилиденацетоны ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COSH}_3$), получаемые в химических реакциях, имеют *транс*-конфигурацию. Какова их конформация?

39. Во скольких стереоизомерных формах существует 1,4-циклогександикарбоновая кислота? Изобразите все формы в виде проекций Ньюмена и укажите наиболее устойчивую из них.

40. С учетом теплот гидрирования (в кДж/моль): этилен — 137,1; пропилен — 125,8; бутен-1 — 126,6; *цис*-бутен-2 — 119,5; *транс*-бутен-2 — 115,3; изобутилен — 118,7; тетраметилэтилен — 111,1 — расположите эти соединения в ряд сравнительной устойчивости и объясните этот ряд. Сравните и объясните сравнительную устойчивость *цис*- и *транс*-изомеров.

41. Исходя из стандартных представлений, дипольный момент μ 1,2-дихлорэтана должен быть равным 0. Однако экспериментально определенный дипольный момент равен $3,6 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (1,1D)¹ при 20 °С, а при 250 °С становится равным $5 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (1,5D). Объясните эти результаты.

42. Расположите в ряд по увеличению основности следующие соединения и объясните:



43. Изомерные аминокислоты А, В и С имеют молекулярную массу 117 и дают при нагревании три соединения:

¹ В литературе можно встретить единицу измерения дипольного момента дебай (D). $1\text{D} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

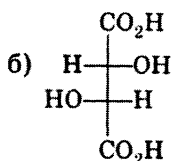
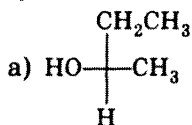
А', В' и С'. Анализ соединения А' показал, что оно является ди-изопропилдикетопиперазином. Образование В' сопровождается выделением газа; при озонировании В' образуются пропионовый альдегид и глиоксиловая кислота. С' представляет собой γ -метилпирролидон. Установите структуры А, В и С и объясните образование А', В' и С'.

44. Объясните, почему в ИК-спектре этилвинилкетона имеются две полосы $\nu_{\text{C=O}}$ при 1708 и 1687 см^{-1} и почему соотношение интенсивности этих полос меняется при низкой температуре.

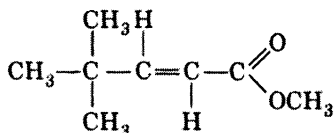
45. Два изомерных соединения А и В имеют брутто-формулу $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. В спектре ПМР А дает два синглета: при 2,15 м. д. и 11,35 м. д.; В тоже дает два синглета при 2,12 м. д. и 8,18 м. д. Каковы структуры А и В?

46. Дайте систематические *E/Z*-названия для *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-дихлорэтена.

47. Назовите следующие соединения, используя *R/S*-систему:



48. Предскажите примерный вид спектра ПМР для соединения



49. При нагревании $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ происходит реакция отщепления. Предскажите продукты реакции и предложите ее механизм.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

1. Общие правила работы

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

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

3. Запрещается производить в лаборатории какие бы то ни было работы, не связанные непосредственно с выполнением задания.

4. Приступайте к каждой работе только с разрешения руководителя и после полного уяснения всех ее операций. План работы должен быть записан в рабочем журнале и утвержден подписью руководителя.

5. Перед проведением каждой операции тщательно осмотрите аппаратуру и посуду, убедитесь в том, что установка или прибор собран правильно и что взятые химические вещества соответствуют указанным в работе. Рекомендуется предварительно испытать реакции в пробирке с минимальным количеством реагентов.

6. Рабочее место содержите в чистоте и порядке, не загромождайте его посудой, бумагой и материалами.

7. Нельзя нагревать закупоренными никакие сосуды или аппараты, кроме тех, которые специально для этого предназначены.

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

9. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Определяйте запах соединения, осторожно направляя к себе

его пары легким движением руки. Ни в коем случае нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

10. Выдача высокотоксичных соединений и работа с ними проводится только в присутствии преподавателя. Особую осторожность соблюдайте, работая со следующими веществами: синильной кислотой, цианидом калия, цианидом натрия, фосгеном, диметилсульфатом, хлорангидридами простейших кислот, хлором, бромом, оксидом углерода(II), оксидом и диоксидом азота, галогенопроизводными фосфора. Если их применяют в больших количествах, то следует работать в специальном помещении. Работу с малыми количествами можно проводить в общей лаборатории, но обязательно в хорошо действующем вытяжном шкафу.

11. Галогенопроизводные жирного ряда — бромистый этил, хлороформ, бромформ и др. — если они не находятся в растворе, нельзя приводить в соприкосновение с натрием, калием (например, сушить их), так как от толчка может произойти очень сильный взрыв.

12. Во всех случаях особое внимание уделяйте защите глаз! Помните, что для роговицы глаз особенно опасны щелочь и аммиак. Пользуйтесь защитными очками и защитными масками!

13. Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей и сильно пахнущих жидкостей; сливайте их в специальные склянки.

14. Не бросайте в раковины бумагу, песок и другие твердые вещества.

15. Не пейте воду в лаборатории, не принимайте пищу, не курите; никотин часто притупляет восприятие предупреждающих запахов токсичных веществ.

16. Экономьте газ, электричество и реактивы; не превышайте установленных норм расхода реактивов. По окончании пользования газом, водой и электричеством немедленно закрывайте краны и выключайте электроприборы.

17. Немедленно сообщайте лаборанту или преподавателю о замеченной неисправности электрической проводки, газовой и водопроводной сети, лабораторной аппаратуры, приборов, аналитических весов, вакуум-насосов, тяги и т. п.

18. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли газ, вода и электричество на вашем рабочем месте.

2. Работа со взрывоопасными веществами

19. Работая с натрием и калием, концентрированным раствором аммиака, едкими щелочами, кислотами, взрывчатыми веществами (взрывчатыми смесями), при пониженном давлении (перегонка в вакууме, эвакуирование эксикатора), при повышенном давлении (например, с запаянными стеклянными трубками, закрытыми бутылками, автоклавами), а также выполняя все другие работы, связанные с опасностью для глаз, включая растирание гидроксидов калия и натрия, надевайте на глаза защитные очки.

20. Работая с натрием и калием, соблюдайте особую осторожность. При неосторожном обращении с ними не раз происходили несчастные случаи с тяжелыми последствиями. Обращайтесь с натрием и калием особенно осторожно. Ни в коем случае не допускайте соприкосновения их с водой, так как может произойти сильный взрыв, пожар.

Натрий и калий хранят под слоем сухого керосина или ксилола в банке, закрываемой корковой пробкой (нельзя закрывать банки стеклянной пробкой). Калий и натрий нельзя брать руками, а только пинцетом или щипцами. Все работы с калием и натрием следует проводить только надев защитные очки.

Отвешивайте натрий и калий в сухом керосине, лигроине, бензоле, толуоле, ксилоле или абсолютном эфире. Очищайте металл от корки и разрезайте на куски вдали от других работающих и от приборов с действующими холодильниками или водоструйными насосами.

Нельзя бросать обрезки натрия или калия в раковины или мусорные ящики — это может привести к несчастному случаю или пожару. Обрезки или непригодные кусочки также храните под слоем сухого керосина или ксилола в банках, закрытых корковыми пробками.

Небольшие массы (0,3—0,5 г) обрезков растворяют маленькими порциями вдали от открытого пламени в 30—50-кратном объеме этилового или пропиловых спиртов. Остатки металлического натрия или калия, приставшие ко дну колбы, также растворяют в больших объемах спирта, приливая его сразу столько, чтобы остатки металла были полностью покрыты спиртом; когда видимые частички натрия исчезнут, можно прилить немного воды. Категорически запрещается растворять в спирте значительные количества остатков натрия. Эти остатки вместе с той посудой, в которой они находятся, сдают лаборанту.

При работе с натрием или калием, помещенными в колбу с обратным холодильником, тщательно проверьте холодильник до начала реакции, а также удалите капельки воды, стекающие с муфты холодильника (вследствие конденсации влаги воздуха на холодной поверхности) фильтровальной бумагой или сухой хлопчатобумажной тканью.

Категорически запрещается проводить реакции с натрием и калием на кипящей водяной или паровой бане; даже при отгонке эфира над натрием применяйте воздушную, песчаную или масляную баню. Особенно внимательно надо следить за плотностью всех соединений в приборе и хорошим качеством его частей.

Никогда не оставляйте кусочки натрия в пустых склянках из-под абсолютного эфира. Слив весь эфир, тотчас же перенесите весь натрий в банку с керосином для остатков натрия. Несоблюдение этого правила может стать причиной несчастного случая, так как натрий, покрытый белым налетом гидроксида, легко спутать с хлоридом кальция и можно вызвать взрыв, если налить воду

в склянку. Приборы и посуду, в которых можно подозревать присутствие частиц натрия или калия, сначала промойте большим количеством спирта, и только после того, как весь металл растворится, можно мыть водой.

21. Не работайте без защитных очков и масок со взрывчатыми веществами. Если вещество неизвестно, обязательно испытайте его отношение к нагреванию: внесите очень маленькое количество на металлическом шпателе в пламя горелки, а основную его массу предварительно отставьте далеко в сторону. Для защиты глаз от непредвиденных взрывов (что никогда не может быть полностью исключено) надевайте в лаборатории защитные очки или маски с не дающими осколков органическими стеклами.

22. Категорически запрещается перегонять диэтиловый эфир и другие простые эфиры, тетрагидрофуран, диоксан и тетралин неизвестного качества. Во всех таких случаях надо произвести пробу на отсутствие перекисей, быстро образующихся при стоянии растворителей в контакте с воздухом. Взрывы, происходящие при перегонке неочищенных от перекисей растворителей, часто имеют самые серьезные последствия.

3. Работа с горючими веществами

23. Этиловый эфир, бензол, ацетон, уксусноэтиловый эфир, сероуглерод, петролейный эфир и другие горючие и легковоспламеняющиеся жидкости (табл. 1) нельзя нагревать на голом огне, на сетке, вблизи горелки в открытых сосудах. Эти вещества нагревают и отгоняют на электрической, водяной или воздушной бане со скрытыми нагревательными элементами и токоведущими частями.

24. Прежде чем разобрать прибор, в котором содержится воспламеняющееся вещество, сначала потушите горелки, находящиеся поблизости. Наполняя газометры горючими газами, погасите горелки, выключите нагревательные приборы в лаборатории и включите тягу.

25. Не храните воспламеняющиеся или легколетучие вещества (эфир и эфирные растворы, этилбромид, метилиодид и др.) в теплом месте, вблизи работающего термостата, электропечи, нагретой батареи и т. д.

26. Не храните легколетучие жидкости (эфир, эфирные растворы, ацетон и т. д.) и выделяющие газы, растворы или твердые вещества (растворы гидросульфита натрия, некоторые хлорангидриды кислот, хлорид алюминия и др.) в тонкостенной посуде, плотно закрытой пробкой. Такие вещества следует хранить в реактивных склянках и банках. Эфир сохраняйте в закрытой пробкой склянке, в которую вставлена оттянутая в капилляр трубка или хлоркальциевая трубка.

27. Химические реактивы можно хранить в рабочем столе только в соответствующей посуде с этикетками и ясными надписями на них.

**Т а б л и ц а 1. Классификация огнеопасных жидкостей
по температуре вспышки**

Вещество	Температура вспышки, °C ¹	Температура само- воспламенения, °C ²
Ацетон	-1,8	465
Амилацетат	25	450
Бензины	От -50 до 28	230—350
Бензол	-15	535
Бутиловый спирт	27	345
Сероуглерод	-43	90
Изопропиловый спирт	12	400
Ксилолы	20—25	480—510
Метилацетат	-15	470
Метиловый спирт	-1	465
Толуол	6	535
Этилацетат	-5	400
Этиловый спирт	9	365
Эфир диэтиловый (серный)	-20	165
Диоксан	11	340
Амиловый спирт	40	500
Керосины	28—45	500
Скипидар	34	500
Мазут	60—100	600
Моторное топливо	70—120	600
Вазелин	> 150	600
Диметилфталат	132	600
Диэтилфталат	141	600
Дибутилфталат	163	600
Минеральные масла	135—330	600
Парафины	158—195	600

¹ Температура вспышки — это минимальная температура вещества, при которой его пары вспыхивают в воздухе от внешнего пламени. Огнеопасные жидкости делятся на четыре класса: к первому классу относятся вещества с температурой вспышки ниже 28 °C (это особо опасные вещества), ко второму — от 28 до 45 °C, к третьему — от 45 до 120 °C и к четвертому — с температурой вспышки выше 120 °C.

² Температура самовоспламенения — это минимальная температура вещества, при которой оно самовоспламеняется в воздухе без контакта с пламенем.

4. Нагревание на масляной или силиконовой бане

28. Нагревание на масляной бане проводят в вытяжном шкафу, опустив возможно ниже стекло шкафа или надев защитные очки.

29. Предотвращайте попадание в масляные бани воды, реакционной массы и пр., так как это может вызвать выброс горячего масла. При попадании горячего масла на кожу его тотчас смывают этиловым спиртом, а обожженное место смазывают мазью от ожогов.

30. Не нагревайте масляные бани выше 200—220 °С, так как масло начинает дымить и может воспламениться. Температуру бани контролируйте опущенным в нее термометром.

31. Еще до начала нагревания установите баню на нужной высоте и правильно соберите прибор — так, чтобы колба не касалась термометра, стенок и дна бани; колбу опускают в баню настолько, чтобы масло находилось примерно на одном уровне с содержимым колбы и заполняло около 2/3 объема бани.

32. Избегайте большого перегрева или сильного охлаждения масла в бане. Не нагревайте баню большим пламенем, не оставляйте надолго горелку. Отрегулируйте пламя так, чтобы температура колебалась лишь в пределах нескольких градусов. Обычно бывает достаточно небольшого пламени (высотой 3—4 см).

5. Тушение местного пожара и горячей одежды

33. Если возникает пожар, немедленно выключите газ, засыпьте песком или накройте войлочным, шерстяным или асбестовым одеялом очаг пожара. Большое пламя тушат с помощью углекислотных огнетушителей.

34. Если на ком-либо загорится одежда, пострадавшего следует облить водой или немедленно повалить на пол и накрыть войлочным одеялом; одеяло не снимают до тех пор, пока не погаснет пламя, можно применить и углекислотный огнетушитель.

35. О сильном пожаре следует тотчас же сообщить дежурному пожарной охраны.

6. Помощь при ожогах и отравлениях

36. Наиболее легким термическим ожогом является ожог I степени. Для него характерны покраснение кожи и появление болевых ощущений. При ожоге II степени возникают пузыри, прокалывать которые не рекомендуется. Ожоги III и IV степени сопровождаются сильным поражением кожи и появлением обнаженных участков тканей. При таких ожогах накладывают стерильную сухую повяз-

ку, дают большую дозу анальгетика и пострадавшего транспортируют к врачу.

При термическом ожоге I или II степени делают длительную примочку обожженного места 0,5% -м раствором перманганата калия или этиловым спиртом, потом закрывают его стерильной повязкой и обращаются к врачу.

37. При ожогах кислотами кожи или глаз сначала хорошо промойте место проточной водой, затем раствором гидрокарбоната натрия.

38. При ожогах едкими щелочами кожи или глаз хорошо промойте обожженное место проточной водой, затем 1% -й уксусной кислотой. Особенно опасно попадание щелочи и аммиака на роговицу глаз. Поэтому при измельчении твердой щелочи обязательно надевайте очки!

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

40. При ожогах кожи бромом быстро смойте его большим количеством спирта и смажьте пораженное место мазью от ожогов.

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

42. перевязочные средства: вата, бинт, пластырь, растворы и медикаменты — должны всегда находиться в аптечке, в легкодоступном постоянном месте. Растворы гидрокарбоната натрия, аммиака и уксусной кислоты нужно держать на каждом рабочем столе.

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

7. Работа со сжатыми газами

44. При работе со сжатыми газами — водородом, кислородом, хлором, метаном, ацетиленом, аммиаком и др. — соблюдайте особую осторожность. Опасность работы обусловлена возможностью взрыва, пожара или отравления, что может повлечь за собой тяжелые несчастные случаи, увечья или даже человеческие жертвы. При соблюдении всех мер предосторожности работа со сжатыми газами безопасна.

45. Баллоны со сжатыми газами устанавливают в специальных стойках, исключающих возможность их падения, или прикрепляют

к столам железными хомутами (при падении баллон может взорваться).

46. Предохраняйте баллоны от нагревания, толчков, ударов. Категорически запрещается ударять как по наполненным, так и по пустым баллонам молотком, гаечным ключом и т. д.

47. Перемещая баллоны в лаборатории, их перекатывают осторожно вручную в наклонном положении. Переноса их в другое помещение, пользуются носилками или тележками. Нельзя переносить баллоны на плечах, так как можно уронить их, вызвав взрыв.

Т а б л и ц а 2. Окраска и маркировка баллонов для сжатых и сжиженных газов

Газ	Окраска баллона	Цвет надписи с названием газа	Цвет полосы под надписью
Азот	Черная	Желтый	Коричневый
Аммиак	Желтая	Черный	—
Аргон:			
технический	Черная	Синий	Синий
сырой	•	Черный	Белый
чистый	Серая	Зеленый	Зеленый
Ацетилен	Белая	Красный	—
Водород	Темно-зеленая	•	—
Воздух сжатый	Черная	Белый	—
Гелий	Коричневая	•	—
Кислород	Голубая	Черный	—
Метан	Красная	Белый	—
Бутилен	•	Желтый	Черный
Сероводород	Белая	Красный	Красный
Серы диоксид	Черная	Белый (надпись «Сернистый ангидрид»)	Желтый
Углерода(IV) оксид	•	Желтый (надпись «Углекислота»)	—
Фосген	Защитная	—	Красный
Хлор	•	—	Зеленый
Циклопропан	Оранжевая	—	Черный
Этилен	Фиолетовая	—	Красный
Горючие газы (не указанные в данной таблице)	Красная	Белый	—

48. Баллоны устанавливают возможно дальше от источников тепла (термостатов, электропечей, батарей парового отопления) и предохраняют их от нагревания солнечными лучами.

49. Все баллоны с газами должны быть снабжены редукторами или коническими вентилями для понижения давления на выходе газа. Вентиль открывают руками медленно и осторожно, избегая возможности применения ключей и других приспособлений.

50. Пользуясь баллоном с кислородом, тщательно следят, чтобы трубопровод, вентиль, руки и другие соприкасающиеся с кислородом предметы были без малейших следов жира, масел и других горючих веществ — во избежание их самовоспламенения.

51. Необходимо следить, чтобы газ не просачивался в вентиле, горловине баллона, а также во всех газопроводах, соединительных трубках и пробках. При обнаружении просачивания газа через сальник вентиля быстро открывают вентиль на $1/2$ — $3/4$ оборота маховика и закрывают. Если такой продувкой просачивание не устраняется, то вентиль плотно закрывают и сообщают о неисправности специальному лицу, в ведении которого находится баллонное хозяйство.

52. Категорически запрещается: самостоятельно исправлять вентиль, пользоваться редукторами с неисправными манометрами, подтягивать ключом резьбовые соединения на вентиле, редукторе и трубопроводах, находящихся под давлением, так как можно сорвать резьбу.

53. По прекращению отбора газа из баллона вентиль плотно закрывают.

54. Работая со сжатым газом, прежде чем пустить газ, надлежит:

а) убедиться по окраске баллона и надписи (табл. 2), что в нем находится именно тот газ, с которым предстоит работать;

б) убедиться в прочности закрепления баллона в стойке;

в) проверить исправность редукционного вентиля;

г) проверить целостность и надежность трубопровода, по которому газ идет в прибор;

д) если газ горюч и им наполняют газометр, то устранить сначала все источники огня в лаборатории (потушить горелки, выключить электроплитки и т. д.) и пустить в ход тягу.

8. Работа с вакуумом

55. При работе с любым вакуумом надевайте защитные очки!

56. Помните, что давление столба воздуха практически одинаково и при вакууме 10^{-3} мм рт. ст., и при вакууме 40 мм рт. ст. и близко к 1 кг/см^2 .

57. Ни в коем случае при работе в вакууме не употребляйте плоскостенных тонкостенных колб — они будут мгновенно раздавлены.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК- И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ¹

Для структурного анализа и идентификации органических соединений применяется ИК- и УФ-спектроскопия.

Наряду с другими физическими методами, такими, как ядерный магнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия и др., или в сочетании с ними, абсорбционная спектроскопия в УФ-, видимой и ИК-областях электромагнитного спектра дает возможность получить важную информацию о структуре и свойствах химических соединений.

Мало кто из химиков-органиков, занимающихся исследованием строения молекул или аналитическими исследованиями, может обойтись теперь без результатов измерений в УФ-, видимой и ИК-областях спектра поглощения. Независимо от того, будут они выполнять эти измерения сами или получают готовые спектры своих соединений, важно, чтобы они могли достаточно хорошо понимать спектр для правильной оценки и интерпретации полученных результатов.

При этом необходимо знать не только область применимости спектрального метода, но и те случаи, когда он недостаточно эффективен и когда для разрешения возникающих неясностей или получения более полной картины необходимо обращаться к другим физико-химическим методам исследования.

Широко применяясь в исследовательских, аналитических и промышленных лабораториях, УФ-, видимая и ИК-спектроскопия начинают постепенно вводиться и в студенческие программы, что, несомненно, будет практиковаться все шире и шире по мере увеличения выпуска недорогих и устойчивых в работе отечественных спектральных приборов.

В настоящее время спектрофотометрические методы с большим успехом используются при решении таких вопросов, как контроль чистоты химических соединений, идентификация, установление структуры, исследование различных видов изомерии, количественный анализ смесей, определение констант диссоциации кислот и оснований, исследование кинетики химических реакций, определение микропримесей и т. д.

¹ Перед чтением этого раздела целесообразно сначала ознакомиться с соответствующей главой в учебнике И. И. Грандберга «Органическая химия». Более подробно см.: *Казицына А. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., Изд-во МГУ, 1979; *Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., Химия, 1986.

1. Области измерения и единицы измерения

При действии электромагнитного излучения на молекулярную систему происходит взаимодействие излучения с молекулами, которое количественно выражается в неодинаковом ослаблении интенсивности пропущенного вещества излучения в разных участках электромагнитного спектра. Исследование такого взаимодействия является предметом спектроскопии.

Здесь мы рассмотрим только спектроскопию в УФ-, видимой и ИК-областях, охватывающих лишь небольшую часть электромагнитного спектра.

Энергия перехода E между двумя энергетическими уравнениями в системе и длина волны поглощаемого света (λ) связаны соотношением Планка:

$$E = E_2 - E_1 = hc/\lambda,$$

где c — скорость света, h — постоянная Планка.

В качестве единицы длины волны в ИК-спектроскопии обычно используют так называемое волновое число ν , имеющее размерности см^{-1} и равное числу волн, укладывающихся в 1 см. Для краткости волновое число называют обычно просто частотой. В УФ- и видимой областях спектра в качестве единицы длины волны наиболее часто используют нанометр (нм), равный 10^{-9} м.

Энергию перехода E можно выразить также в джоулях или электрон-вольтах. Спектроскопия в УФ- и видимой областях изучает переходы между молекулярными уровнями, образованными электронами валентных оболочек атомов в молекулах. Энергии таких переходов составляют 1,77—6,2 эВ, что соответствует $\lambda = 700$ —200 нм или $\lambda = 16\,000$ —50 000 см^{-1} .

ИК-спектроскопия имеет дело с переходами между колебательными уровнями атомов в молекулах. Энергия таких переходов составляет 0,05—1,24 эВ, что соответствует изменению волнового числа от 10 000 до 400 см^{-1} .

Колебательные уровни, между которыми происходит переход, принадлежат основному электронному состоянию молекулы. Поглощение в УФ- и видимой областях спектра обусловлено переходами между электронными состояниями молекулы, и поэтому спектры в УФ- и видимой областях часто называют электронными спектрами. При поглощении энергии в этой области спектра происходит одновременно и изменение в колебательных состояниях. Поэтому электронные спектры состоят из широких полос поглощения, на которых иногда видна колебательная структура, принадлежащая колебательным переходам в возбужденном электронном состоянии.

2. Способы изображения спектров поглощения

Спектры поглощения, получаемые на приборах с автоматической регистрацией, представляют собой график, по оси абсцисс которого откладывается длина волны или волновое число, а по ординате —

пропускание или оптическая плотность. Пропусканием называется величина, равная отношению интенсивностей прошедшего через поглощающее вещество (I) и падающего на него (I_0) излучения. Пропускание обозначают через T и обычно выражают в процентах: $T = (I/I_0)100\% ^1$.

Оптической плотностью называется величина, равная логарифму величины, обратной пропусканию (т. е. $\lg I_0/I$). Согласно закону Ламберта — Бугера — Бера, оптическая плотность, обычно обозначаемая через D , прямо пропорциональна концентрации поглощаемого вещества c (моль/л), толщине поглощающего слоя l (см) и мо-

лярному коэффициенту экстинкции $\epsilon \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}} \right)$:

$$D = \epsilon cl.$$

Для графического изображения спектров применяется как линейная, так и логарифмическая система координат. По вертикальной оси откладывают пропускание, оптическую плотность, коэффициент экстинкции или его логарифм, а по горизонтальной оси — длину волны или волновое число.

При записи спектра в виде $T = f(\nu)$ или $D = f(\lambda)$ необходимо указывать условия, при которых был получен спектр — концентрацию вещества и толщину поглощающего слоя. Если спектр представляют в виде $\epsilon = f(\nu)$ или $\lg \epsilon = f(\nu)$ (последнее соотношение особенно часто используется в УФ- и видимой спектроскопии, так как оно позволяет с одинаковой точностью передать форму спектральных полос, отличающихся по интенсивности на несколько порядков), то указывать условия регистрации спектра не нужно.

3. Положение, форма и интенсивность полос поглощения

Если излучение проходит через вещество (раствор или твердый образец), которое его не поглощает, то практически интенсивность прошедшего пучка света не меняется. Веществ, пропускающих излучение во всем рассматриваемом нами диапазоне электромагнитного спектра, не существует. Каждое вещество поглощает, по крайней мере, в одном или нескольких участках спектра. При графическом изображении зависимости пропущенного веществом излучения от длины волны или волнового числа существуют участки, на которых поглощение не изменяется или только монотонно возрастает или падает. Такое поглощение называют непрерывным (сплошным). На других участках спектр изображается рядом максимумов и минимумов. В этих случаях поглощение называют избирательным. Область спектра, в которой поглощение проходит через максимум, называют полосой поглощения.

¹ Часто пользуются термином *поглощение*. Поглощение также выражают в процентах: в сумме поглощение и пропускание дают 100%.

Для аналитических целей используют почти исключительно области с избирательным поглощением. На рис. 154 представлены основные параметры, характеризующие полосу поглощения. Положение полосы, как правило, определяют длиной волны или волновым числом, соответствующим максимуму поглощения, — λ_{\max} или ν_{\max} . Интенсивность полосы в максимуме поглощения (пиковую интенсивность) определяют по значению оптической плотности или пропускания.

По значению оптической плотности, зная молярную концентрацию вещества c и толщину слоя раствора l , определяют молярный коэффициент экстинкции $\epsilon \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}} \right)$ в максимуме полосы поглощения:

$$\epsilon_{\max} = \frac{D_{\max}}{cl}.$$

В ИК-спектроскопии по ряду соображений используют интегральную интенсивность $A \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}^2} \right)$, под которой подразумевается сумма значений коэффициента экстинкции в пределах всей рассматриваемой полосы поглощения, т. е. площадь, заключенная между спектральной кривой и осью абсцисс:

$$A = 2,303 \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\nu_2.$$

Приблизительно величину A можно оценить как произведение высоты полосы (в единицах оптической плотности) на ширину полосы на середине ее высоты $\nu_{1/2}$:

$$A \approx 2,303 \frac{\pi}{2} \epsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2}.$$

Чаще всего при качественной оценке ИК-спектров величину интенсивности полосы поглощения характеризуют весьма приблизительно понятиями: очень интенсивная, интенсивная, средней интенсивности, слабо интенсивная, очень слабо интенсивная.

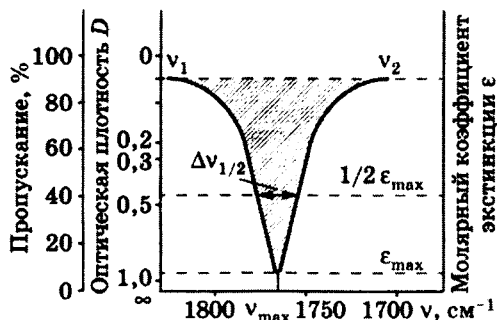


Рис. 154. Параметры карбонильной полосы в ИК-спектре

4. Общие принципы устройства спектрофотометров

Спектры веществ получают с помощью приборов, называемых спектрофотометрами.

Все спектрофотометры состоят из следующих основных частей (см. блок-схему, приведенную на рис. 155):

1 — источник излучения с непрерывным спектром излучения в УФ-, видимой или ИК-области спектра. Используемый источник излучения определяет тип прибора — УФ-спектрофотометр, ИК-спектрофотометр и т. д. В УФ-области источником излучения служит обычно водородная лампа, в видимой области — лампа накаливания, в ИК-области — глобар, представляющий собой стержень из карбида кремния SiC;

2 — кюветное отделение, в которое помещаются исследуемые образцы. В спектрофотометрах для УФ- и видимой областей спектра кюветное отделение располагают, как правило, после монохроматора, чтобы не происходило разложения вещества под действием источника излучения;

3 — монохроматор — устройство, включающее призму или дифракционную решетку, обеспечивающее разложение сплошного излучения источника излучения на монохроматические пучки и позволяющее делать развертку (сканирование) спектра по длинам волн или волновому числу. Призма в монохроматоре должна быть прозрачной для длин волн в исследуемой части спектра, она изготавливается из кварца, если измеряют пропускание веществ в УФ- и видимой областях спектра, из стекла для видимой области и из галогенидов щелочных металлов для ИК-спектрофотометров;

4 — приемник пропущенного веществом излучения, преобразующий световую энергию в электрические сигналы, которые далее усиливаются и поступают на регистрирующее устройство;

5 — регистрирующее устройство, с помощью которого производится отсчет (гальванометр) или запись (самописец) усиленных сигналов, поступающих с приемника радиации.

Все спектрофотометры подразделяются на две группы — однолучевые и двухлучевые.

В однолучевых приборах процесс получения спектра требует последовательного выполнения двух операций: сначала измеряют

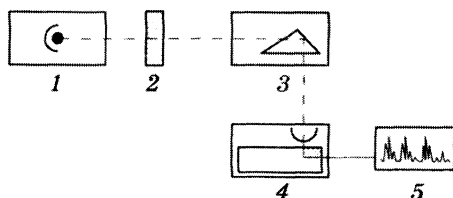


Рис. 155. Блок-схема спектрофотометра

пропускание чистого растворителя, а затем пропускание раствора исследуемого вещества в этом же растворителе. Разность оптических плотностей этих растворов дает оптическую плотность исследуемого вещества на фиксированной длине волны поглощения.

В двухлучевых приборах световой поток от источника излучения делится на две равные части и распространяется по двум каналам, в один из которых (канал сравнения) ставится кювета с чистым растворителем, а в другой — кювета с исследуемым раствором. Это позволяет сразу получить кривую пропускания или оптической плотности образца.

5. Анализ ИК-спектров органических соединений

После получения ИК-спектра исследуемого соединения необходимо его проанализировать. При этом наиболее часто преследуются следующие цели:

- 1) установление идентичности образцов;
- 2) определение функциональных групп (структурный анализ);
- 3) количественные измерения.

Рассмотрим более подробно, как решаются эти задачи.

Установление идентичности образцов

Даже из простого рассмотрения ИК-спектра вещества можно получить ценную информацию о его структуре. Во-первых, ИК-спектр лучше, чем другие спектральные методы, позволяет установить идентичность соединений. Два вещества полностью идентичны, если их ИК-спектры, полученные в одинаковых условиях, полностью совпадают. Особое внимание при этом уделяют поглощению в области нехарактеристических частот, где находят отражение даже небольшие изменения в структуре органических соединений.

Определение функциональных групп в органических соединениях

При расшифровке ИК-спектра необходимо знать экспериментальные данные по поглощению отдельных функциональных групп — так называемые характеристические частоты.

В табл. 3 (с. 302) и на форзацах книги приведены характеристические частоты групп, наиболее часто встречающихся в ИК-спектрах органических соединений.

Расшифровка ИК-спектров заключается в отнесении наблюдаемых полос поглощения к колебаниям атомов по определенной связи или к колебаниям групп атомов. При этом пользуются экспериментальными табличными данными по положению и интенсивности характеристических частот, имеющимися в литературе. В табл. 3

приведены данные по положению характеристических частот в ИК-спектрах, а на форзацах приведены более полные данные и по их положению и интенсивности. Отметим, что некоторая, даже приблизительная оценка интенсивности полос чрезвычайно важна для правильного их отнесения. Так, было бы совсем неправильно приписать относительно слабую полосу около 1700 см^{-1} в ИК-спектре чистого соединения наличие карбонильной группы, если наблюдаемая интенсивность не соответствует такому отнесению. С другой стороны, количественные определения (см. ниже) дают возможность при оценке интенсивности провести различие между одной-двумя или большим количеством карбонильных групп с очень близкими значениями частот поглощения, так как коэффициенты экстинкции ϵ для таких перекрывающихся полос приблизительно аддитивны.

Рассмотрим пример расшифровки ИК-спектра поглощения неизвестного вещества.

6. Пример расшифровки ИК-спектра

Строгих правил для проведения расшифровки спектров не существует. Последовательность обсуждения зависит во многом от объема дополнительной информации, которой обладает исследователь, и от характера решаемой задачи (задача установления строения индивидуального соединения, определение в сложной смеси веществ, относящихся к узкому классу соединений, и др.).

Рассмотрим один из возможных вариантов подхода к расшифровке спектра органического соединения неизвестного состава, имеющего полосы в области $3600\text{—}700\text{ см}^{-1}$.

В первую очередь обращают внимание на хорошо разрешенные полосы, поглощение которых больше 10%, в областях $3600\text{—}3100$, $3100\text{—}2800$, $2800\text{—}1800$ и $1800\text{—}1400\text{ см}^{-1}$. Пики меньшей интенсивности целесообразно рассматривать позже, при установлении частот колебаний связей C—H , $\text{C}\equiv\text{C}$ и фенильной группы. Область ниже 1400 см^{-1} , особенно богатая пиками и перегибами, которую часто называют областью «отпечатка пальцев» или «фингерпринта», как правило, с большим трудом поддается расшифровке по табличным данным, так как в этой области спектра соединения, для которых наблюдаются сходные полосы поглощения в области $3600\text{—}1400\text{ см}^{-1}$, имеют почти всегда различные частоты колебаний. Поэтому на первом этапе расшифровки спектров эту область не рассматривают.

Последовательность рассмотрения спектра может быть такой:

1. Наличие полос в области $3600\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ указывает на возможность присутствия в молекуле групп NH_2 , OH . Если в указанном спектральном интервале никаких полос поглощения нет, то в молекуле эти группы отсутствуют. Обратное утверждение не всегда верно, и если в какой-либо спектральной области имеется характе-

**Т а б л и ц а 3. Характеристические частоты и их интенсивности
для некоторых функциональных групп**

Частота	Природа колебания	Тип соединения	Интенсивность
3640—3610	Валентные O—H	Разбавленные растворы спиртов в неполярных растворителях	40—70
3530	Асимм. валентные свободной NH ₂	Разбавленные растворы первичных амидов	130
3415	Симм. валентные свободной NH ₂	То же	120
3305—3270	Валентные C—H	Монозамещенные ацетилены	100
2963	Асимм. валентные —CH ₃	Предельные углеводороды	150 на каждую CH ₃
2872	Симм. валентные —CH ₃	Предельные углеводороды	90 на каждую CH ₃
1820—1650	Валентные C=O	Карбонильные соединения	250—1250
1678—1668	Валентные —C=C—	RHC=CHR' (транс)	2
1662—1652	Валентные —C=C—	RHC=CHR' (цис)	5—10
1658—1648	Валентные —C=C—	RR'C—CH ₂	30
1648—1638	Валентные —C=C—	RHC=CH ₂	25—45
1590—1588	Деформационные —N—H	Разбавленные растворы первичных амидов в CHCl ₃	180—210
1560—1480	Колебания кольца	Арены	50—100
1470—1420	Асимм. деформационные —CH ₃	Производные алкилбензолов	20—50
1335—1310	Асимм. валентные —SO ₂	Алкилсульфоны	250—600
1280—1150	Асимм. валентные —C—O—C—	Сложные эфиры, лактоны	500—1200
1160—1130	Симм. валентные —SO ₂	Алкилсульфоны	500—900

ристическая полоса поглощения определенной функциональной группы, то для ее уверенного отнесения должны быть получены дополнительные данные в других спектральных областях.

2. Частоты колебаний в области $3100\text{—}2800\text{ см}^{-1}$ обычно рассматривают совместно с полосами поглощения в области $1650\text{—}1400\text{ см}^{-1}$, а также $1000\text{—}900\text{ см}^{-1}$. Наличие поглощения в этих областях указывает на присутствие связей С—С в молекуле, причем совместное рассмотрение всех трех областей позволяет часто сделать вывод о наличии, расположении и состоянии связей С—С, поглощающих в этой области.

3. Полосы в области $2800\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям связей S—H, $\text{C}\equiv\text{N}$, к карбоновым кислотам, аммониевым солям, алкинам, аминокислотам. Окончательное подтверждение существования в молекуле той или иной связи получают при рассмотрении других областей спектра.

4. В области $1800\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ могут находиться частоты колебания бензольного кольца, карбонильных, карбоксильных, ангидридных, нитро- и нитрозогрупп, колебания связи С=C, деформационные колебания CH, NH и др.

5. При отнесении частот в спектре необходимо учитывать условия регистрации спектра: физическое состояние образца, химическую природу растворителя, концентрацию, температуру и т. д. Все эти факторы могут привести к смещению частот колебаний, приведенных в таблицах характеристических частот из-за влияния внешних (ассоциация, сольватация) и внутренних (электрические, стерические и др.) факторов. Наблюдаемые отклонения составляют обычно $\pm 10\text{—}20\text{ см}^{-1}$, однако иногда достигают 50 см^{-1} и больше. Интенсивности полос должны иметь ожидаемую величину, и все другие доступные данные, как химические, так и спектральные (ЯМР, УФ и др.), должны согласовываться с предложенной структурой.

6. Необходимо, если есть возможность, проводить прямое сравнение со спектрами родственных соединений. Производные и продукты разложения данного соединения должны проявлять предсказанные спектральные свойства.

7. Практическое применение спектроскопии в УФ- и видимой областях.

Экспериментальные данные по УФ-спектрам органических соединений

Полосы в спектрах УФ- и видимой областях обусловлены поглощением света, вызывающим переходы между электронными состояниями, поэтому эти спектры называются иногда *электронными спектрами поглощения*.

Если бы во время перехода менялась только энергия электронов, то линия поглощения в электронных спектрах была бы узкой.

Однако обычно для молекул в растворе при поглощении света изменяется не только электронная, но обязательно и колебательная, и вращательная энергии. Поэтому набор линий, соответствующих электронному переходу, в спектрах электронного поглощения растворов выглядит как широкая линия поглощения. Большой экспериментальный материал показывает, что появление поглощения в области 200—700 нм связано с наличием в органических молекулах кратных связей или функциональных групп, имеющих неподеленные пары электронов. Группы, вызывающие поглощение в УФ- и видимой области спектра, получили название *хромофорных*. Эти хромофорные группы в разных молекулах имеют довольно близкие спектральные характеристики λ_{\max} и ϵ и часто специфическую форму спектральной кривой, что позволяет в ряде случаев сразу делать однозначные выводы. Рассмотрим более подробно особенности электронных спектров некоторых классов органических соединений.

Ненасыщенные соединения

Непредельные углеводороды с изолированными двойными или тройными связями имеют интенсивную полосу поглощения, обусловленную переходом $\pi \rightarrow \pi^*$ в области 170—200 нм с коэффициентом экстинкции 6000—12 000. Алкильные заместители приводят к незначительному смещению максимума полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в длинноволновую область (батохромный сдвиг) на несколько нанометров.

Сопряжение двойных связей вызывает батохромное смещение полос поглощения с одновременным увеличением интенсивности (не менее чем в два раза на каждую пару сопряженных кратных связей). Кроме того, для спектров большинства полиенов характерно

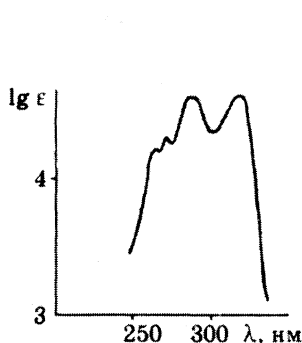


Рис. 156. Электронный спектр поглощения диметилтетраена $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CH}_3$ в гексане

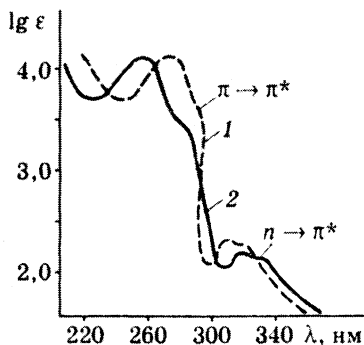


Рис. 157. Спектры поглощения бензофенона в этаноле (1) и в циклогексане (2)

появление дополнительных пиков на основной полосе поглощения (так называемая колебательная структура) (рис. 156).

Замена в полиеновой цепочке фрагмента $-\text{CH}=\text{CH}-$ на $-\text{C}\equiv\text{C}-$ практически не сказывается на положении полосы поглощения, но вызывает уменьшение интенсивности. Например, бутадиен-1,3 имеет $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ нм}$ и $\epsilon = 21\,000$, а винилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ имеет $\lambda_{\text{max}} = 219 \text{ нм}$ и $\epsilon = 6500$.

Циклические диены поглощают при значительно больших длинах волн, чем линейные, но интенсивность поглощения у них меньше.

Соединения с карбонильной группой

К карбонильным соединениям принадлежат альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их эфиры, хлорангидриды, амиды и др. Все эти соединения содержат атом кислорода, связанный с атомом углерода кратной связью. В таких группах возможны три типа переходов: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$.

Т а б л и ц а 4. Сравнение характеристик
 $n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов

Характеристика	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
Максимальное значение ϵ	< 100	> 1000
Структура электронно-колебательных полос	Отчетливая в неполярных растворителях, размазанная в полярных. Специфический набор колебательных полос (на- пример, для >C=O)	Вполне заметная в большинстве растворителей. Специфический набор колебательных полос для $\text{C}\equiv\text{C}$
Влияние увеличения полярности растворителя или введения электронодонорных заместителей	Переходы сдвигаются в коротковолновую сторону	Переходы сдвигаются в длинноволновую сторону
Кислая среда	Исчезает вследствие блокирования неподеленной пары гетероатома	Не влияет
Положение полосы в спектре	Обычно наиболее длинноволновая	

В молекуле бензофенона $(C_6H_5)_2CO$, например, можно выделить две независимо поглощающие системы — карбонильную группу и всю сопряженную систему в целом. Длинноволновая полоса поглощения в молекуле бензофенона, характеризующаяся низкой интенсивностью, обусловлена переходом $n \rightarrow \pi^*$, локализованным главным образом в карбонильной группе. Очень интенсивная полоса поглощения в коротковолновой части спектра относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, возбужденный электрон в котором делокализован по всей молекуле.

Для того чтобы различать переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ в карбонильных соединениях, предложен ряд эмпирических критериев (они справедливы и для других хромоформных групп), перечисленных в табл. 4.

На рис. 157 приведен спектр поглощения молекулы бензофенона, на котором наглядно видны изменения в спектре этой молекулы в соответствии с табл. 4. Разбор УФ-спектров ароматических и гетероциклических систем приведен в учебнике.

Рассмотрим примеры определения структур соединений с использованием ИК- и УФ-спектров.

ПРИМЕР 1.

Определим строение соединения C_7H_9N , если в его ИК-спектре имеют полосы при 3480 и 3390 см^{-1} , а в УФ-спектре — полоса с колебательной структурой с $\lambda_{\max} = 260\text{ нм}$ и $\ln \epsilon \approx 2,3$ со сплошным поглощением выше 220 нм ($\lg \epsilon > 3$).

Сначала определим, в какой форме находится азот в исследуемом соединении. В ИК-спектре имеются две полосы поглощения при 3480 и 3490 см^{-1} , где обычно проявляются валентные колебания связей $N-H$ первичной аминогруппы NH_2 . Соотношение углерода и водорода и сплошное поглощение выше 200 нм указывают на наличие в соединении системы с сопряженными связями, вероятнее всего, это бензольное кольцо. Небольшая интенсивность полосы с $\lambda_{\max} = 260\text{ нм}$ и ее коротковолновое положение свидетельствуют о том, что электроны неподеленной пары аминогруппы не находятся в сопряжении с бензольным кольцом. Следовательно, исследуемое соединение является бензиламином $C_6H_5CH_2NH_2$.

ПРИМЕР 2.

Можно определить структуру соединения C_4H_8O по УФ-спектру $\lambda_{\max} = 275\text{ нм}$, $\epsilon = 91$, в изооктане (рис. 158) и ИК-спектру (рис. 159).

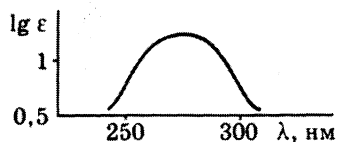


Рис. 158. УФ-спектр

Полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 275\text{ нм}$ и $\epsilon = 90$ вызвана $n \rightarrow \pi^*$ -переходом карбонильной группы. Присутствие карбонильной группы подтверждается и наличием интенсивной полосы в ИК-спектре с $\nu_{C=O} = 1708\text{ см}^{-1}$. Кроме того, в соединении присутствуют только алифатические

протоны с $\nu_{\text{C-H}} = 2940; 1460$ и 1380 см^{-1} . Следовательно, структура соединения $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

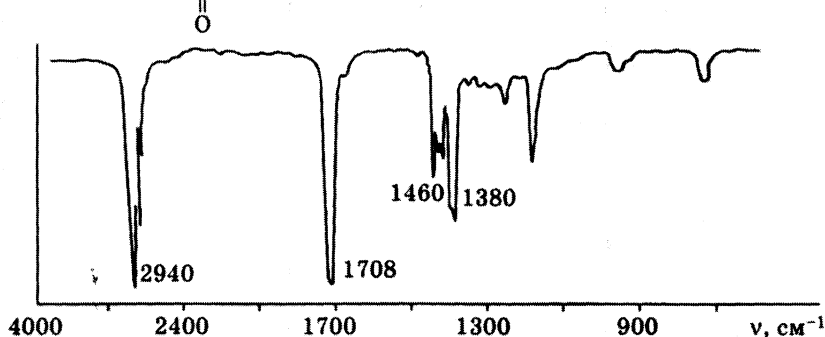


Рис. 159. ИК-спектр

ПРИМЕР 3.

В УФ-спектре гептаноаля $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ наблюдается поглощение малой интенсивности при 292 нм в растворе циклогексана ($\epsilon = 23$). ИК-спектр дан на рис. 160. На этих данных можно сопоставить спектральные свойства соединения с его структурой.

Полоса поглощения в УФ-спектре с $\epsilon = 23$ обусловлена $n \rightarrow \pi^*$ -переходом и может быть связана с поглощением альдегидной группы. В ИК-спектре довольно однозначно можно отнести полосу поглощения 1730 см^{-1} к $\nu_{\text{C=O}}$ альдегида; 2730 см^{-1} к $\nu_{\text{C-H}}$ альдегидной группе и полосы 2960 и 2940 см^{-1} к колебаниям $\nu_{\text{C-H}}$ в метильной и метиленовой группах соответственно.

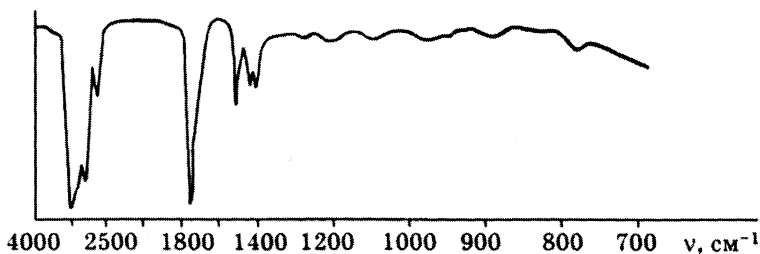


Рис. 160. УФ-спектр

ПРИМЕР 4.

Для хлорофиллов *a* и *b*, содержащихся в экстрактах растений, процентный состав смеси может быть определен из следующих соотношений:

$$\text{Содержание хлорофилла } a (\%) = \frac{A_c - A_b}{A_a - A_b} 100. \quad (1)$$

$$\text{Содержание хлорофилла } b (\%) = \frac{A_c - A_a}{A_b - A_a} 100. \quad (2)$$

где A_c — оптическая плотность смеси при заданной длине волны (обычно 660 и 642,5 нм — наиболее длинноволновые максимумы), A_a и A_b — оптическая плотность для чистых хлорофиллов a и b при той же длине волны, что и A_c .

Ниже приведены значения оптической плотности раствора, содержащего 1% вещества в кювете длиной 1 см ($A_{1\text{ см}}^{1\%}$) для чистых хлорофиллов a и b при нескольких длинах волн.

Интенсивность поглощения чистых хлорофиллов a и b (в эфире)

Длина волны, нм ...	568	581	600	642	660
$A_{1\text{ см}}^{1\%}$ хлорофилл a ...	71	80,5	99,5	163	1020
$A_{1\text{ см}}^{1\%}$ хлорофилл b ...	71	80,5	99,5	575	45

Пользуясь этими данными и соотношениями (1) и (2), можно легко определить как суммарное содержание хлорофилла a и хлорофилла b в экстрактах растений, так и концентрации индивидуальных хлорофиллов в растворе.

НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендовал для использования номенклатуру, получившую название *номенклатура ИЮПАК*. Ранее широкое распространение имела женевская номенклатура. В связи с тем что отличия номенклатуры ИЮПАК от женевской довольно значительны, ниже приводятся в сокращенном виде ее основные положения. Правила ИЮПАК опубликованы в дополнительном (шестом) томе «Справочника химика» (М., Химия, 1968) и в книге «Номенклатурные правила ИЮПАК по химии» (Органическая химия. М., ВИНТИ, 1979. Т. 2). Следует отметить, что эти правила крайне сложны даже для специалиста, и, по-видимому, лучше ознакомиться с ними по книге: Бенкс. Названия органических соединений. М., Химия, 1980, или в журнале «Известия Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева». 1983, № 3. Номенклатура еще не «устоялась», и в нее постоянно вносятся изменения¹.

Правила, предложенные комиссией ИЮПАК, допускают некоторые разночтения, так как они сформулированы исходя из звучания названия на английском языке. Поэтому каждой стране было пре-

¹ Самые последние данные см.: Nomenclature of organic chemistry. Sect. A. — Н., Oxford, Pergamon Press, 1979; Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. М.: Химия, 1983.

доставлено право менять и приспосабливать правила к особенностям своего языка. Отчасти это сделано и у нас в стране. Поэтому при чтении научной литературы могут встретиться несколько различающиеся по форме названия одного и того же вещества, например при пользовании алфавитным признаком, который существенно отличается русский текст от английского, или при расстановке цифр.

Ациклические углеводороды

Предельные углеводороды (алканы). Первые четыре представителя ряда насыщенных углеводородов (алканов) имеют тривиальные названия: метан, этан, пропан, бутан. Названия последующих углеводородов производят от греческих числительных с суффиксом *-ан* (табл. 5). Углеводороды, в которых все атомы углерода расположены в одну цепь, называются нормальными.

Т а б л и ц а 5. Названия предельных углеводородов

Формула углеводорода	Название	Формула углеводорода	Название
C_5H_{12}	Пентан	$C_{11}H_{24}$	Ундекан
C_6H_{12}	Гексан	$C_{12}H_{26}$	Додекан
C_7H_{16}	Гептан	$C_{13}H_{28}$	Тридекан
C_8H_{18}	Октан	$C_{14}H_{30}$	Тетрадекан
C_9H_{20}	Нонан
$C_{10}H_{22}$	Декан	$C_{20}H_{42}$	Эйкозан

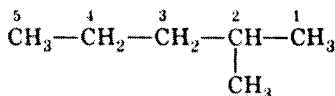
Радикалы называют, заменяя суффикс *-ан* в названии углеводорода на *-ил*:

метил CH_3-
 этил CH_3-CH_2-
 пропи́л $CH_3-CH_2-CH_2-$
 бути́л $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$
 пенти́л $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ и т. д.

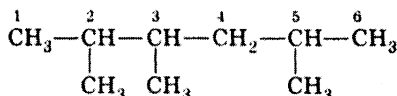
Название *амил* для радикала C_5H_{11} теперь не применяется.

Разветвленные насыщенные углеводороды называют исходя из названия самой длинной нормальной цепи и добавляя в качестве приставки названия боковых радикалов, приведенных в табл. 6.

Для этого цепь нумеруют. Направление нумерации выбирают так, чтобы цифры, указывающие положение заместителей, были наименьшими:

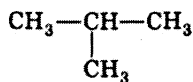


2-метилпентан

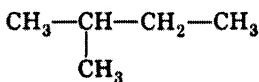


2,3,5-триметилгексан
(но не 2,4,5-триметилгексан)

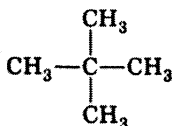
Для простейших углеводов изостроения сохраняются их не-систематические названия:



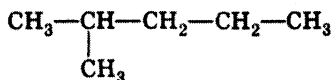
изобутан



изопентан

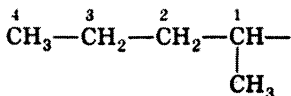


неопентан

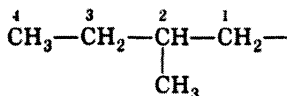


изогексан

При построении названия сложных радикалов нумерацию их атомов начинают от углеродного атома со свободной валентностью:



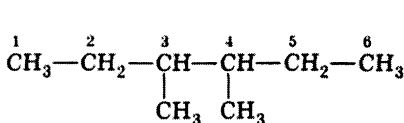
1-метилбутил



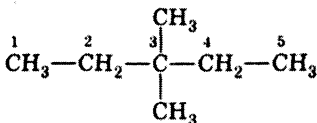
2-метилбутил

Если в алкане несколько разных боковых цепей, то их названия перечисляют в алфавитном порядке.

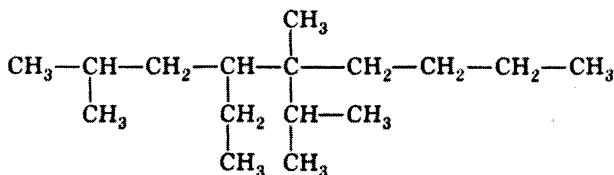
Наличие нескольких одинаковых радикалов обозначается приставками *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т. д. Эти приставки не влияют на алфавитное положение заместителей



3,4-диметилгексан

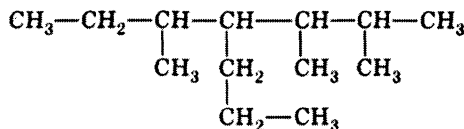


3,3-диметилпентан




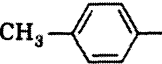
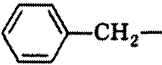
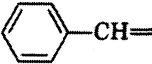
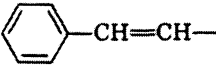
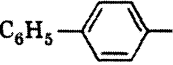
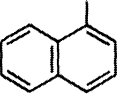
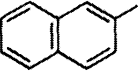


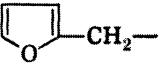
5-изопропил-2,5-диметил-4-этилнонан

Если в разветвленном углеводороде имеются цепи равной длины, то в качестве главной цепи выбирают наиболее разветвленную:

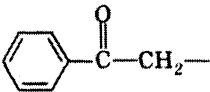
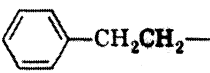
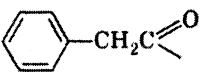
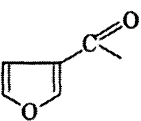

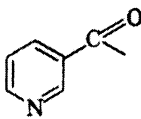
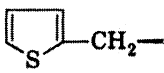
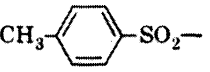
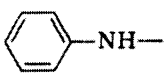
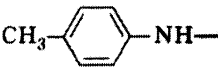


2,3,5-триметил-4-пропилгептан

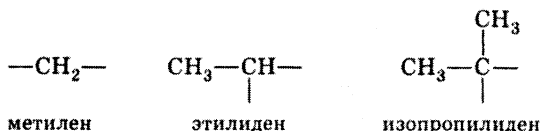
Т а б л и ц а 6. Названия важнейших радикалов

Радикал	Название	Радикал	Название
CH_3-	Метил		Фенил
CH_3-CH_2-	Этил		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -Пропил		Толил (приведен <i>p</i> -изомер)
CH_3CHCH_3 	Изопропил (пропил-2)	CH_3- 	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -Бутил		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ 	<i>втор</i> -Бутил		Бензил
$\text{CH}_3\text{CHCH}_2-$ 	Изобутил (2-метилпро- пил-1)		Бензилиден
CH_3 			
$\text{CH}_3-\text{C}-$ 	<i>трет</i> -Бутил		Стирил
CH_3			
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -Пентил	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-$	Бензгидрил (дифенил- метил)
$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 	Изопентил	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$	Тритил
CH_3			
CH_3 			
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-$ 	Неопентил	C_6H_5- 	Бифенил (приведен <i>p</i> -изомер)
CH_3			
CH_3 			
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-$ 	<i>трет</i> -Пентил		1-Нафтил
CH_3			
			2-Нафтил
$\text{CH}_2=$	Метилен		
$\text{CH}\equiv$	Метин		
$\text{CH}_3\text{CH}=$	Этилиден		2-Фурил
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Этилен		
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Триметилен		3-Фурил
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Винил		
$\text{HC}\equiv\text{C}-$	Этинил		Фурфурил (но не «фу- рилметил» и только для 2-изомера)
$\text{CH}_2=\text{C}=$	Винилиден		
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	Пропенил		

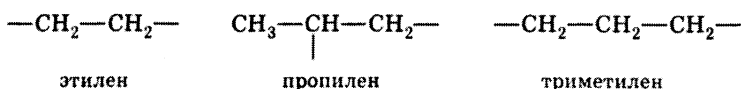
Продолжение

Радикал	Название	Радикал	Название
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	Аллил		Фенацил
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$	Изопропенил	CH_3SO_2-	Мезил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$	1-Бутенил		Фенэтил
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	2-Бутенил		Фенилацетил
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_2-$	Метилаллил (металлил)		Фуруил (приведен 3-изомер)
	Тенил (приведен 2-изомер)		Никотиноил
	Тиенил (только для 2-изомера; для 3-изоме- ра — 3-тенил- метил)	$\text{CH}_3\text{O}-$	Метокси- (аналогично этоксид- и во- обще алкоксид- си-, феноксид- и т. д.)
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$	Ацетил (ана- логично «про- пионил», «бу- тирил», «изо- бутирил»)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$	Метилен- диокси-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})-$	Бензоил		Тозил (толь- ко для п-изо- мера)
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$	Ацетиламино- (аналогично и для других кислотных остатков)	$\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$	Уреидо-
	Анилино-	$\text{NH}=\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-$	Амидино-
	Толуидино- (приведен п-изомер)		
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2-$	Ацетонил		

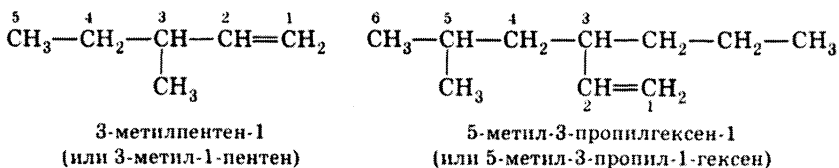
Двухвалентные радикалы называют, добавляя к названию радикала суффикс *-иден* (кроме «метилен»):



Двухвалентные радикалы, образованные отнятием атомов водорода от двух разных атомов углерода, имеют в простейших случаях названия:

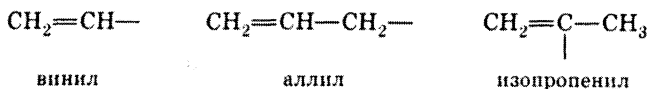


Этиленовые углеводороды (алкены). Названия ненасыщенных углеводородов с одной двойной связью (алкены) образуют, заменяя суффикс *-ан* в соответствующем алкане на *-ен*. В качестве главной выбирают самую длинную углеродную цепь, содержащую двойную связь, и нумеруют ее так, чтобы двойная связь получила наименьший порядковый номер¹:



Для углеводорода $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ сохраняется несистематическое название — этилен.

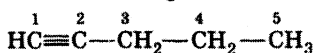
Одновалентные радикалы, образованные от алкенов, имеют суффикс *-енил*. Для некоторых простейших радикалов сохраняются несистематические названия:



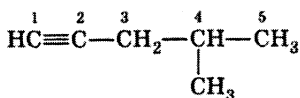
Ацетиленовые углеводороды (алкины). Названия ненасыщенных углеводородов с одной тройной связью (алкины) образуют от названия соответствующих алканов; заменяя суффикс *-ан* на *-ин*. Выбирают самую длинную цепь, содержащую тройную связь, и ну-

¹ Правила ИЮПАК не строго регламентируют место цифры, обозначающей положение двойной связи. Ее ставят вслед за суффиксом *-ен*, обозначающим двойную связь, или выносят вперед, ставя перед корнем слова, но после префиксов, обозначающих заместители.

меруют так, чтобы положению тройной связи соответствовал наименьший номер:



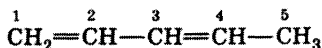
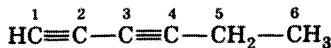
пентин-1 (или 1-пентин)

4-метилпентин-1
(или 4-метил-1-пентин)

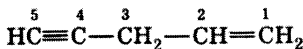
Для $\text{HC}\equiv\text{CH}$ сохраняется несистематическое название «ацетилен».

Одновалентные радикалы, образованные из алкинов, имеют суффикс *-инил*, например этинил $\text{HC}\equiv\text{C}-$.

Полиненасыщенные углеводороды (полиены). Ненасыщенные ациклические углеводороды с двумя, тремя и более двойными связями получают суффиксы соответственно *-диен*, *-триен* и т. д. Углеводороды с двумя, тремя и более тройными связями получают суффиксы соответственно *-диин*, *-триин* и т. д. Углеводороды, имеющие как двойные, так и тройные связи, получают суффиксы *-енин*, *-диенин* и т. д. Нумерация производится так, чтобы сумма цифр, обозначающих положение кратных связей, была наименьшей. При прочих равных условиях наименьший номер дают атомам двойной, а не тройной связи (в женевской системе было наоборот):

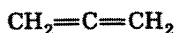
пентадиен-1,3
(или 1,3-пентадиен)

гексадиин-1,3



пентен-1-ин-4

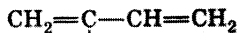
Сохраняются следующие несистематические названия:



аллен



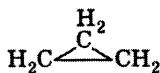
дивинил



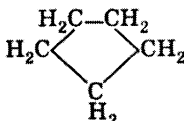
изопрен

Карбоциклические углеводороды

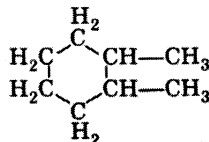
Циклоалканы. Насыщенные углеводороды с карбоциклическими кольцами (циклоалканы) называют, добавляя приставку *цикло-* к названию соответствующего нормального алкана:



циклопропан



циклопентан



1,2-диметилциклогексан

Одновалентные радикалы, образованные от циклоалканов, называют, заменяя суффикс *-ан* на *-ил*:

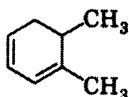


циклопропил



циклогексил

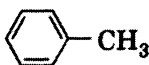
Ненасыщенные циклические углеводороды называют, заменяя суффикс *-ан* в соответствующих циклоалканах на *-ен*, *-диен* и т. д. Положение двойных и тройных связей обозначают по возможности наименьшими цифрами:



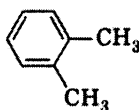
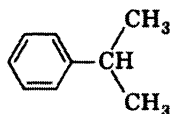
4,5-диметилциклогексадиен-1,3

Ароматические углеводороды (арены). Моноциклические и полициклические ароматические углеводороды называют *арены*. Систематическое название углеводорода C_6H_6 — бензол¹.

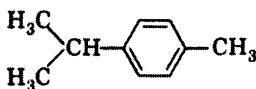
Сохраняются названия:



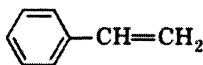
толуол

о-ксилол (аналогично *м*-, *п*-)

кумол

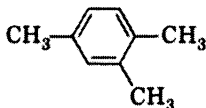


п-цимол

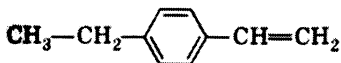
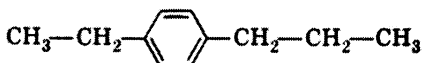


стирол

Другие ароматические углеводороды рассматривают как производные бензола либо как производные вышеназванных углеводородов, если вводимый заместитель не идентичен уже имеющемуся в данном соединении. Положение заместителей обозначают наименьшими номерами или терминами *орто*-, *мета*-, *пара* (*о*-, *м*-, *п*-):

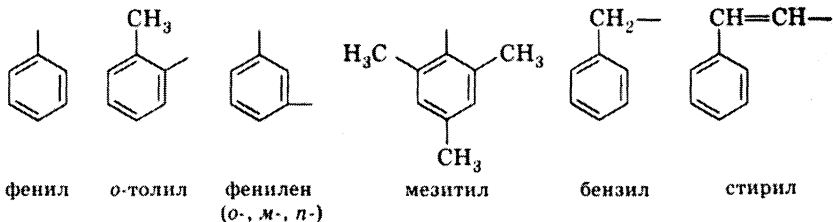


1,2,4-триметилбензол (но не диметилтолуол и не метилксилол)

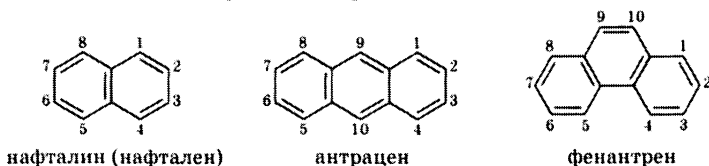
4-этилстирол
(или *п*-этилстирол)1-этил-4-пропилбензол
(или *п*-этилпропилбензол)

¹ По правилам ИЮПАК рекомендуется ввести вместо традиционных названий с суффиксом *-ол* более соответствующие общей системе названия бензен, толуен, ксилен, кумен, цимен, стирен. Однако эти названия пока еще очень трудно приживаются.

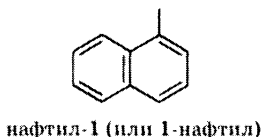
Названия радикалов ароматических углеводородов:



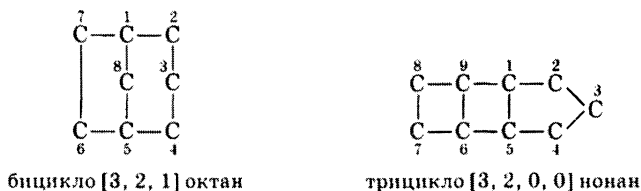
В конденсированных полициклических углеводородах нумеруют углеродные атомы следующим образом:



Одновалентные радикалы, образованные от конденсированных полициклических углеводородов, сохраняют их нумерацию. Место свободной валентности обозначают соответствующей цифрой, например:



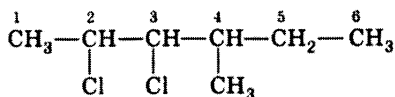
Полициклические структуры. Эти структуры называют по системе Байера. Согласно этой системе выбирается самый большой цикл в структуре. Его атомы нумеруют, начиная с узловых атомов, первые номера получают атомы самого длинного мостика. Последними нумеруются атомы внутренних мостиков. В названии указывается число циклов, число атомов во всех мостиках, соединяющих узловые атомы (в порядке уменьшения числа атомов в них) и наконец, общее число углеродных атомов в системе:



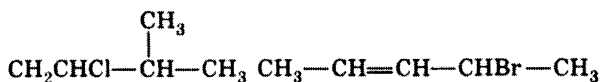
Заместители и их положение обозначают обычным образом. Для наименования терпенов и стероидов применяют специальные правила.

Галогенопроизводные

Галогенопроизводные углеводородов называют, прибавляя в качестве приставки название галогена к названию родоначального углеводорода. Нумеруют цепь или атомы цикла так, чтобы галоген получил наименьший номер. Если цепь ненасыщена, то предпочтение в нумерации отдается центрам ненасыщенности. Сумма номеров, указывающих положение заместителей, перечисляемых в приставках, должна быть наименьшей; перечисление заместителей идет в алфавитном порядке:

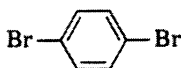
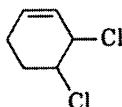


4-метил-2,3-дихлоргексан

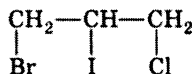


3-метил-2-хлорбутан

4-бромпентен-2

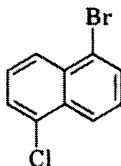
1,4-дибромбензол
(или *p*-дибромбензол)

3,4-дихлорциклогексен



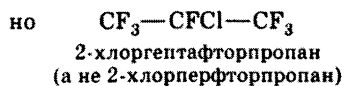
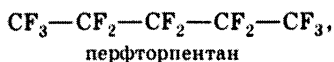
1-бром-2-иод-3-хлорпропан

В галогенопроизводных конденсированных полициклических углеводородах сохраняется нумерация углеводородов:



1-бром-5-хлорнафталин

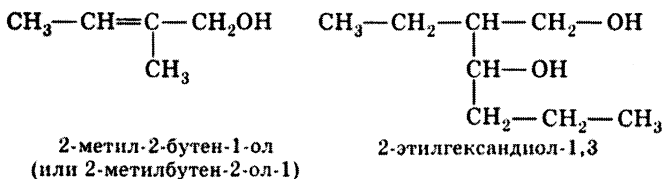
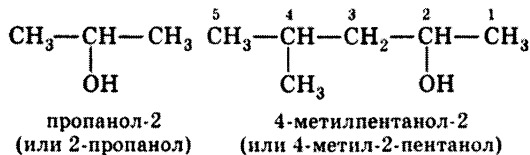
Если в углеводороде все водородные атомы замещены на атомы одного галогена, то такие углеводороды называют пергалогенуглеводородами:



Для простейших галогенопроизводных допускаются названия по их радикалам: метилхлорид CH_3Cl , *трет*-бутилхлорид $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, бензилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$. Для галогенопроизводных метана разрешено использовать такие названия, как метиленхлорид CH_2Cl_2 , хлороформ CHCl_3 , бромформ CHBr_3 , иодоформ CHI_3 .

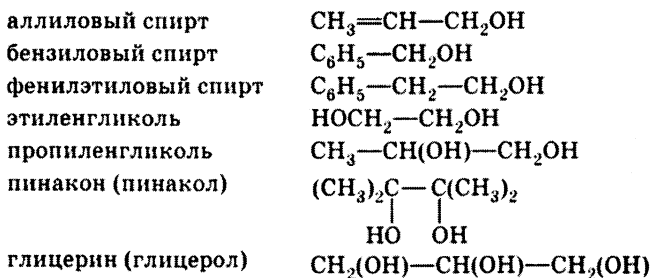
Спирты, фенолы и их производные

Спирты называют по самой длинной углеродной цепи, содержащей гидроксил, добавляя к названию углеводорода суффикс *-ол*. Нумеруют цепь так, чтобы гидроксильная группа получила возможно меньший номер. Наличие в соединении двух и более гидроксильных групп обозначают соответственно суффиксами *-диол*, *-триол* и т. д.

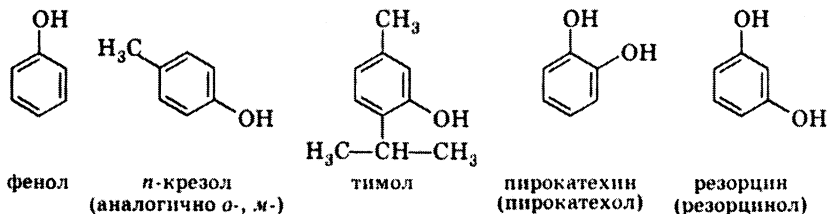


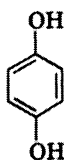
Простейшие спирты можно называть по радикалу родоначального соединения: метиловый спирт CH_3OH , изопропиловый спирт $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (но не изопропанол), *трет*-бутиловый спирт $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.

За некоторыми спиртами сохраняются тривиальные названия:

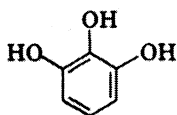


Простые фенолы сохраняют тривиальные названия:

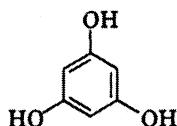
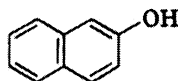




гидрохинол



пирогаллол

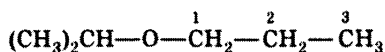
флороглюцин
(флороглюцинол)нафтол-2
(или 2-нафтол)

Названию ОН-группы спиртов и фенолов в сложных системах соответствует приставка *окси-* (гидрокси-) к названию основы соответствующего соединения.

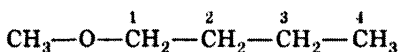
Простые эфиры называют, прибавляя к названию углеводорода приставку *алкокси-*(RO) или *арилокси-*(ArO). За основу соединения принимают старший компонент: $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$ — метоксиэтан, а не этоксиметан.

Некоторые алкокси- и арилоксигруппы имеют сокращенные названия: метокси- $\text{CH}_3\text{O—}$, этокси- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O—}$, пропокси- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$, изопропокси- $(\text{CH}_3)_2\text{CH—O—}$, бутокси- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$, изобутокси- $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—O—}$, фенокси- $\text{C}_6\text{H}_5\text{O—}$.

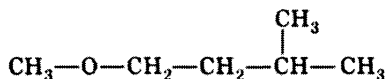
Названия двухвалентных радикалов образуют подобным же образом из названий двухвалентных радикалов: метилendiокси- $\text{—O—CH}_2\text{—O—}$. Примеры названий простых эфиров:



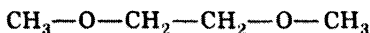
1-изопропоксипропан



1-метоксигетан



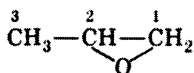
1-метокси-3-метилбутан



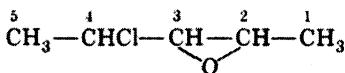
1,2-диметоксиэтан

В ароматическом ряду сохраняются многие тривиальные названия: анизол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и т. д.

Циклические простые эфиры — органические окиси — называют, прибавляя к названию углеводорода приставку *эпкси-*, с указанием двух номеров соответствующих углеродных атомов цикла:



1,2-эпксипропан



4-хлор-2,3-эпсипентан

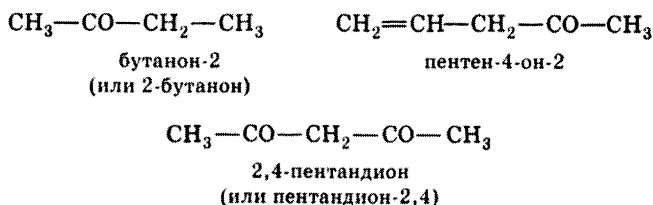
Если через кислород соединены не соседние атомы углерода, то соединения относятся к классу гетероциклов. Если в соединении есть другая группа, имеющая преимущество в перечислении как

Для альдегидов допускаются тривиальные названия, если соответствующая кислота имеет тривиальное название:

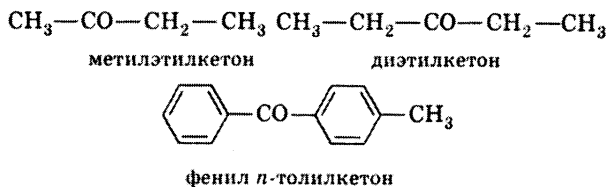
формальдегид	CH_2O
ацетальдегид	$\text{CH}_3\text{—CHO}$
пропиональдегид	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHO}$
бутиральдегид	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$
изобутиральдегид	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CHO}$
валеральдегид	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_3\text{—CHO}$
изовалеральдегид	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CHO}$
акролеин (акриальдегид)	$\text{CH}_2\text{=CH—CHO}$
кротональдегид	$\text{CH}_3\text{—CH=CH—CHO}$
бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$

Имеются исключения, например глиоксаль O=CH—CH=O .

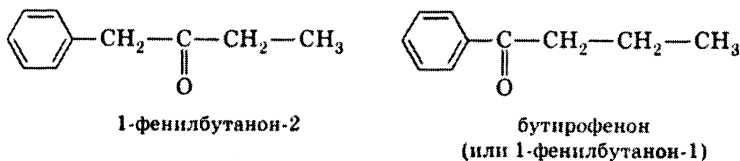
Названия алифатических и алициклических кетонов образуют, прибавляя суффикс *-он* или *-дион* (для дикетонов) к названию родоначального углеводорода:



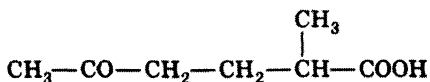
Допускаются названия кетонов по радикальному принципу; при этом называют радикалы при кетогруппе в порядке возрастания сложности и в конце названия ставят слово *-кетон*:



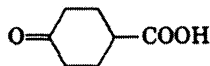
Карбоциклические кетоны с кетонной группой в боковой цепи называют по радикалам. Кроме того, допускаются названия по алифатическому кетону или по циклической структуре. В последнем случае боковая цепь называется как остаток кислоты. Название имеет суффикс *-офенон*, *-онафтон* (допустимо только для бензола и нафталина):



Кетоны $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—C}_6\text{H}_5$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_3$ называют бензофенон и ацетофенон. Если в соединении имеется другая группа, имеющая преимущество в перечислении как главная (см. с. 330), то для обозначения группы >C=O используется приставка *оксо*:



2-метил-5-оксогексановая кислота



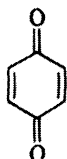
4-оксоциклогексанкарбоновая кислота

Для некоторых кетонов допускаются тривиальные названия

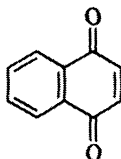
ацетон	$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$
окись мезитила	$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH—CO—CH}_3$
диацетил	$\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3$
бензил (или дибензоил)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CO—C}_6\text{H}_5$

Сохраняются тривиальные названия радикалов: ацетонил $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—}$, фенацил $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{—}$.

Дикетоны ароматического ряда с кетонными группами в ядре называют сокращенным названием ароматического углеводорода, добавляя суффикс *-хинон*. Положения кетонных групп указывают номерами или соответствующими терминами (*о*-, *м*-, *п*-):



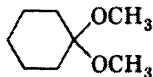
п-бензохинон



1,4-нафтохинон

Ацетали

Соединения, содержащие группу $\text{>C}\begin{matrix} \text{OR}' \\ \text{OR}'' \end{matrix}$, называют как диалкоксисоединения или описательным способом с указанием названий углеводородных радикалов (если необходимо, то с приставкой *ди*-) перед словом *ацеталь*; затем называют альдегид или кетон:



1,1-диметоксициклогексан
(или диметилацеталь циклогексанола,
или циклогексанонметилацеталь)

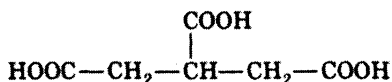
Карбоновые кислоты и их производные

Алифатические кислоты называют, прибавляя к названию родоначального углеводорода суффикс *-овая* (для дикарбоновых *-диовая*) *кислота*. Нумерацию алифатических кислот всегда производят так, что наименьший номер дается карбоксильной группе:

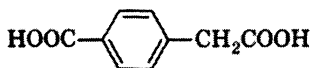


Для простых структур рекомендуется применять тривиальные названия (табл. 7).

Карбоксильная группа может быть обозначена приставкой *карбокси-*, если она присоединена к группе, названной как заместитель, или если присутствует в соединении другая группа, имеющая преимущество в перечислении как главная группа (см. с. 330):



3-карбоксиглутаровая кислота



п-карбоксифенилуксусная кислота

Т а б л и ц а 7. Названия некоторых кислот и их радикалов

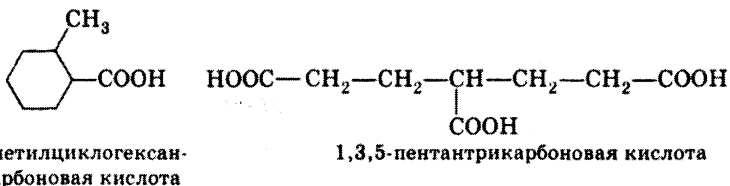
Название кислоты		Название радикала	Формула радикала
тривиальное	систематическое		
Предельные алифатические монокарбоновые кислоты			
Метановая	Муравьиная	Формил	HCO—
Этановая	Уксусная	Ацетил	CH ₃ —CO—
Пропановая	Пропионовая	Пропионил	CH ₃ —CH ₂ —CO—
Бутановая	Масляная	Бутирил	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —CO—
2-Метилпропановая	Изомасляная	Изобутирил	(CH ₃) ₂ CH—CO—
Пентановая	Валериановая	Валерил	CH ₃ (CH ₂) ₃ —CO—
3-Метилбутановая	Изовалериановая	Изовалерил	(CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —CO—
Гептановая ¹	Энантовая	Энантоил	CH ₃ (CH ₂) ₅ —CO—
Октадекановая	Стеариновая	Стеароил	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ —CO—
Гексадекановая	Пальмитиновая	Пальмитоил	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ —CO—

Продолжение

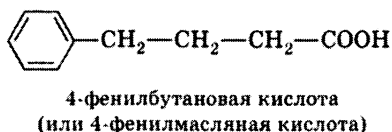
Название кислоты		Название радикала	Формула радикала
тривиальное	систематическое		
Предельные алифатические дикарбоновые кислоты			
Этандиовая	Щавелевая	Оксалил	$-\text{OC}-\text{OC}-$
Пропандиовая	Малоновая	Малонил	$-\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CO}-$
Бутандиовая	Янтарная	Сукцинил	$-\text{OC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-$
Пентандиовая	Глутаровая	Глутарил	$-\text{OC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-$
Гександиовая	Адипиновая	Адипоил	$-\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$
Непредельные алифатические кислоты			
Пропеновая	Акриловая	Акрилоил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$
Пропиновая	Пропиоловая	Пропиолоил	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CO}-$
2-Метилпропеновая	Метакриловая	Метакрилоил	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$
<i>транс</i> -Бутен-2-овая	Кротоновая	Кротоноил	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-$
<i>цис</i> -Бутен-2-овая	Изокротоновая	Изокротоноил	*
<i>цис</i> -Октадецен-9-овая	Олеиновая	Олеоил	$\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ \parallel $\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$
<i>цис</i> -Бутен-2-диовая	Малеиновая	Малеолил	$-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$
<i>транс</i> -Бутен-2-диовая	Фумаровая	Фумароил	*
Карбоциклические кислоты			
Бензолкарбоновая	Бензойная	Бензоил	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$
Метилбензолкарбоновая	Толуиловая (o-, m-, p-)	Толуил (o-, m-, p-)	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$
1,2-Бензолдикарбоновая	Фталевая	Фталоил	
1,4-Бензолдикарбоновая	Терефталевая	Терефталоил	$-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$
<i>транс</i> -3-Фенилпропеновая	Коричная	Циннамоил	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$

¹ Обычно применяется тривиальное название, но в этом случае употребляется и систематическое.

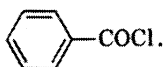
Группа $-\text{COOH}$ может рассматриваться как заместитель при основной цепи. Тогда она имеет название *карбоновая кислота*:



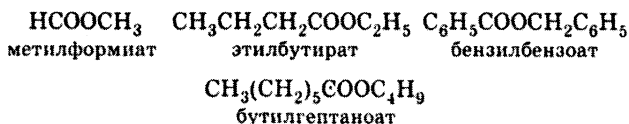
Циклические кислоты с карбоксильной группой в боковой цепи называют как замещенные алифатические кислоты:



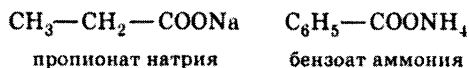
Галогенангидриды кислот называют, прибавляя в качестве приставки к названию радикала кислоты название галогена: ацетилхлорид CH_3COCl , бутирилфторид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COF}$, бензоилхлорид



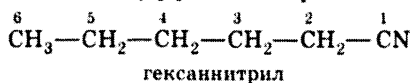
Сложные эфиры называют, прибавляя в качестве приставки название спиртового радикала к названию кислоты, в котором суффикс *-овая* заменяется на *-ат* или *-оат*. Для простейших кислот используют тривиальные названия (см. табл. 7):



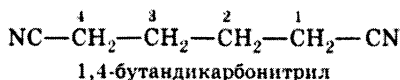
Соли кислот называют, прибавляя к видоизмененному названию радикала кислоты (в названии радикала суффикс *-ил* заменяют на *-ат*) название катиона:



Нитрилы кислот имеют суффикс *-нитрил* или *-карбонитрил*:



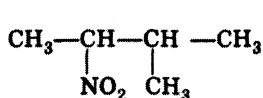
но



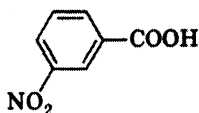
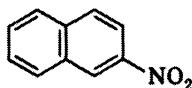
Если группа CN называется в виде префикса, она обозначается приставкой *циано-*.

Азотсодержащие соединения

Названия нитросоединений образуют с помощью приставки *ни-тро-* перед названием углеводорода:



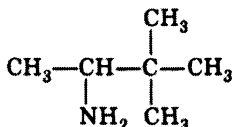
2-нитро-3-метилбутан

*m*-нитробензойная кислота

2-нитронафталин

Для первичных, вторичных и третичных аминов несложного строения сохранено построение названия по старой рациональной номенклатуре: добавляют суффикс *-амин* к названию радикала (а не углеводорода); в случае симметричных вторичных или третичных аминов к названию радикала прибавляют еще приставку *ди-* или *три-*: этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

В случае более сложных структур название образуют с помощью приставки *амино-* перед названием углеводорода:

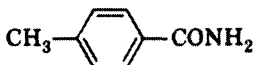
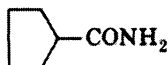


2-амино-3,3-диметилбутан

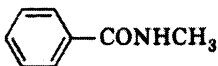
Названия амидов кислот производят от названий соответствующих кислот, меняя окончание *-овая кислота* на *-амид* или окончание *-карбоновая кислота* на *-карбоксами́д*:



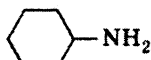
ацетамид

*p*-толуамидциклопентан-
карбоксами́д

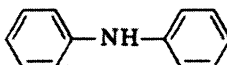
Если амид замещенный, то радикалы, связанные с азотом, указывают буквой *N* и называют приставками перед названием незамещенного амида:

*N*-метилбензамид

Карбоциклические амины называют следующим образом:

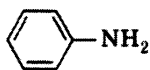


циклогексиламин

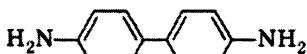


дифениламин

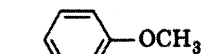
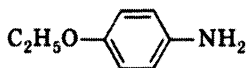
Некоторые амины сохраняют тривиальные названия:



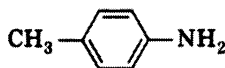
анилин



бензидин

м-анизидин
(аналогично о-, п-)

п-фенетидин



п-толуидин

Радикалы от аминов называют, например, так:



анилино-

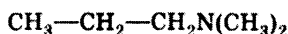


толуидино-



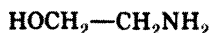
этиламино-

Несимметричные вторичные и третичные амины называют как N-замещенные первичные амины. В качестве родоначального первичного амина выбирают наиболее сложный радикал:

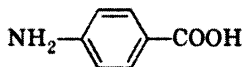


N,N-диметилпропиламин

Для сложных соединений, имеющих более старшую группу (а также для азотистых гетероциклов), используют приставку *амино*-¹:



2-аминоэтанол

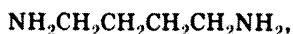
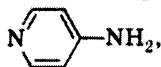
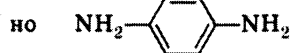


п-аминобензойная кислота

Соединения, содержащие четырехвалентный азот $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ (радикалы могут быть различными), называют как замещенную соль или замещенный гидроксид аммония; названия замещающих радикалов ставят перед словом «аммоний»; иодистый тетраметиламмоний (или тетраметиламмонийиодид) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{I}^-$, гидроокись триметилбензиламмония $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{OH}^-$.

Нитрилы обычно называют по тем кислотам, которые из них образуются при гидролизе, прибавляя суффикс *-нитрил* к названию радикала кислоты. Другой способ — добавление суффикса *-цианид* к названию радикала, с которым связана CN-группа. Если соединение содержит другую группу, имеющую приоритет в перечислении перед CN-группой, то группу CN называют приставкой *-циан* или

¹ Разрешено также использовать суффикс *-амин*, который присоединяется к названию не радикала, а углеводорода или гетероцикла:

бутандиамин-1,4
(или тетраметилендиамин)4-пиридинамин
(или 4-аминопиридин,
4-пиридиламин)

п-фенилендиамин

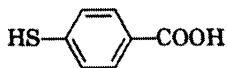
-**циано**: ацетонитрил CH_3CN , бензонитрил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, бензилцианид (или фенилацетонитрил) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$, циануксусная кислота NCCH_2COOH .

Соединения, содержащие серу

Названия соединений, содержащих группу $-\text{SH}$, образуют, прибавляя суффикс *-тиол* к названию родоначального углеводорода или приставку *меркапто-* к названию основы соединения (если в молекуле есть более старшая группа):

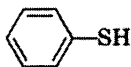


энантиол



п-меркаптобензойная кислота

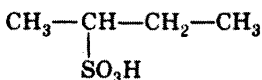
Простые ароматические тиолы предпочитают называть как **тиоаналоги фенолов**:



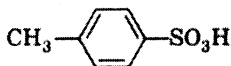
тиофенол

Соединения типа RSOR' и $\text{RSO}_2\text{R}'$ называют соответственно сульфоксиды и сульфоны: дифенилсульфоксид $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_5$, диэтилсульфон $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$.

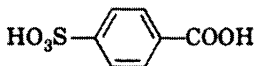
Соединения, содержащие группы $-\text{SO}_3\text{H}$, называют, прибавляя к названию углеводорода приставку *сульфо-* или суффикс *-сульфо-кислота*:



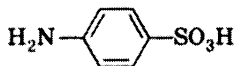
бутан-2-сульфокислота



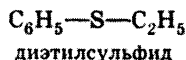
п-толуолсульфокислота



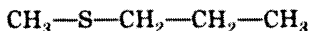
п-сульфобензойная кислота

сульфаниловая кислота
(исключение)

Алкилсульфиды $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$ называют, прибавляя к названию радикала суффикс *-сульфид*, или, подобно простым эфирам, группу $\text{R}-\text{S}-$ называют *алкилтио-* и пишут в качестве приставки перед названием углеводорода:

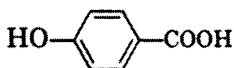


диэтилсульфид

метилтипропан
(или метилпропилсульфид)

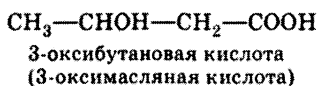
Полифункциональные соединения

Оксикислоты называют, прибавляя приставку *-окси* или *гидрокс*- к систематическому названию кислоты:



4-оксибензойная кислота
(*п*-оксибензойная кислота)

При нумерации в алифатических оксикислотах номер 1 дают карбоксильной группе:



3-оксибутановая кислота
(3-оксимасляная кислота)

Названия некоторых оксикислот (систематическое — тривиальное):

оксизтановая — гликолевая

2-оксипропановая — молочная

2,3-диоксипропановая — глицериновая

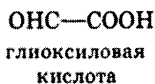
оксипутановая — яблочная

2,3-диоксибутандиовая (2,3-диоксиянтарная) — винная

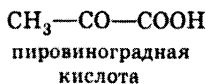
о-оксибензойная — салициловая

Альдегидо- и кетокислоты называют, прибавляя приставку *оксо*- к систематическому названию кислоты (приставка *кето*- не рекомендована).

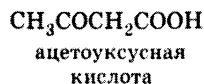
Сохраняются тривиальные названия:



глиоксильная
кислота



пировиноградная
кислота

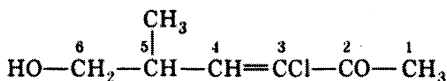


ацетоуксусная
кислота

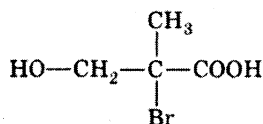
Аминокислоты называют, прибавляя к систематическому названию кислот приставку *амино*-. Для большинства природных аминокислот разрешено пользоваться тривиальными названиями: например, не аминоксусная кислота, а глицин.

Многofункциональные соединения называют по главной функции. В табл. 8 функциональные группы перечислены по убыванию старшинства.

Главная (старшая) группа определяет начало нумерации. Она в названии многofункционального соединения обозначается суффиксом, а все подчиненные (младшие) группы — префиксами, в алфавитном порядке (кроме кратных связей, всегда обозначаемых суффиксами):



5-метил-6-окси-3-хлоргексен-3-он-2
или 6-гидрокси-5-метил-3-хлор-3-гексен-2-он



2-бром-2-метил-3-оксипропионовая кислота

Т а б л и ц а 8. Таблица старшинства основных функций, обозначаемых суффиксами (по убывающему старшинству)

№	Класс	Префикс	Суффикс
1	Катионы	онио-	-оний (но -карбений CH_3^+)
2	Карбоновые кислоты —COOH	карбокси-	-овая кислота (карбоновая кислота)
3	Нитрилы $\text{—C}\equiv\text{N}$	циано-	-нитрил (карбонитрил)
4	Альдегиды $\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	формил-	аль- (карбальдегид)
5	Кетоны >C=O	оксо-	-он
6	Спирты —OH	окси- или гидрокси-	-ол
7	Тиолы —SH	меркапто-	-тиол
8	Амины	амино-	-амин
9	Двойная связь	—	-ен
10	Тройная связь	—	-ин
11	Все заместители, обозначаемые только префиксами, в алфавитном порядке	—Br, —Cl, —F, —I, —NO, —NO ₂ , —OR, —SR, —N ₃ , —SSR, —OOH, —SO ₂ R, —OSR	

Гетероциклы

Моноциклические соединения, содержащие один или несколько гетероатомов, называют, комбинируя название приставки, соответствующей названию гетероатома (табл. 9), с названием суффикса, обозначающим число атомов в кольце (табл. 10). Повторение одного и того же гетероатома обозначают приставками *ди-*, *три-* и т. д. Например:



азиридин
(этиленимин)

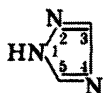


тиетан



азетидин

Если в гетероциклическом соединении два или более гетероатомов, то их перечисляют в порядке, соответствующем табл. 9; нумерацию в гетероциклах проводят в соответствии с той же таблицей:



1,2,4-триазол



оксазол



тиазол



1,2,4-триазин

Т а б л и ц а 9. Приставки, соответствующие различным гетероатомам

Элемент ¹	Валентность	Приставка	Элемент	Валентность	Приставка
Кислород	II	Окса- ²	Мышьяк	III	Арса-
Сера	II	Тиа-	Сурьма	III	Стиба-
Селен	II	Селена-	Висмут	III	Висма-
Теллур	II	Теллура-	Кремний	IV	Сила-
Азот	III	Аза-	Ртуть	II	Меркура-
Фосфор	III	Фосфа-			

¹ Элементы в табл. 9 приведены в порядке убывающего старшинства.

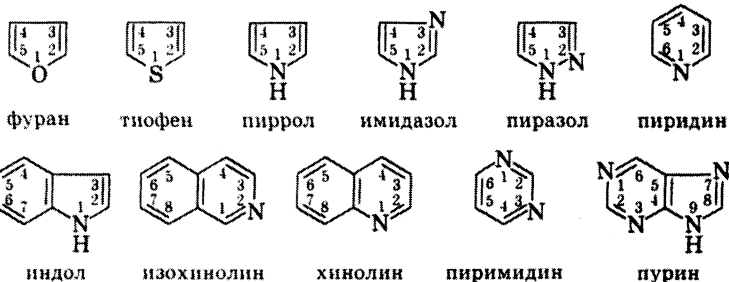
² Для удобства произношения «а» часто опускается.

Т а б л и ц а 10. Суффиксы, соответствующие различным гетероциклам

Число атомов в кольце	Кольца, содержащие азот		Кольца, не содержащие азот	
	ненасыщенные	насыщенные	ненасыщенные	насыщенные
3	-ирин	-иридин	-ирен	-иран
4	-ет	-етидин	-ет	-етан
5	-ол	-олидин	-ол	-олан
6	-ин	¹	-ин	-ан

¹ Полная насыщенность выражается добавлением приставки *пергидро-* к названию соответствующего насыщенного соединения.

Сохраняются тривиальные названия для следующих основных ненасыщенных гетероциклов:



и насыщенных гетероциклов:



ЛИТЕРАТУРА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В настоящее время общее количество статей в химических журналах превышает несколько сот тысяч в год. Чтобы в какой-то мере облегчить ознакомление с этим огромным материалом, издаются специальные реферативные журналы (РЖ). Основные из них: Chemical Abstracts (США), начало издания 1907 г., Chemisches Zentralblatt (Германия), начало издания 1830 г. (перестал издаваться с 1970 г.) и Реферативный журнал «Химия» (Россия), начало издания 1953 г. Эти реферативные журналы, являясь вторичными источниками информации, дают обзрение всех химических публикаций в виде кратких рефератов. Специальные справочники, например справочник Ф. Ф. Бейльштейна по органической химии (Beilstein's Handbuch der organischen Chemie), также дают предельно сжатые сводки литературных данных по каждому соединению, но охватывают литературу лишь до определенного года. Пользуясь этими справочниками и реферативными журналами как вторичными литературными источниками, можно получить нужные, хотя и далеко не полные сведения по какому-либо вопросу и библиографические сводки оригинальных работ для дальнейшего детального изучения вопроса.

1. Работа со справочной литературой

К реферативной и справочной химической литературе приходится обращаться по многим вопросам. Иногда нужно найти лишь физические константы интересующего вещества, и тогда, если это вещество сравнительно простое, обращаются к справочнику — от краткого «Справочника химика» до полного «Справочника физических, химических и технологических величин» и физико-химических таблиц Ландольта. В другом случае требуется найти наилучший путь синтеза нужного вещества. Наконец, в третьем случае надо всесторонне изучить определенную область органической химии, например химию гормонов или реакции изомеризации ациллактамов.

Для получения полных сведений о конкретном веществе просматривают справочную литературу (ниже приводится перечень основной справочной литературы). Если сведения о веществе в них отсутствуют, обращаются к справочнику Бейльштейна, включая все тома дополнений. Отсутствие данных о соединении в основных и дополнительных томах справочника Бейльштейна означает, что оно не было получено до 1949 г., и тогда поиск проводят по указателям реферативных журналов.

Рассмотрим решение второго вопроса, наиболее часто встречающегося в практике, — отыскание литературных данных о методах синтеза, свойствах и о превращениях какого-нибудь органического

соединения. Навыки, приобретенные при такой литературной работе, позволят с достаточной уверенностью справиться и с более сложной задачей подбора литературы по общему вопросу. Поиск следует начинать со справочника Бейльштейна, а затем пользоваться указателями реферативных журналов. Вначале надо выписать брутто-формулу нужного соединения и всевозможные названия его. Например, для ацетилциклогексана $C_6H_{11}COCH_3$ это будет выглядеть так: $C_8H_{14}O$ — Acetilycyclohexan, Methylcyclohexylketon, Hexahydroacetophenon (английские названия значительно отличаются от немецких). Затем в соответствующем основном томе (а после и в дополнительных томах) Бейльштейна по предметному указателю находят это соединение и выписывают на карточки (см. ниже) сведения о нужном веществе с указанием авторов работы и журнала, где опубликована эта работа.

Если сведения из справочника Бейльштейна были получены по 1949 г. включительно (по основному изданию и дополнениям), то далее переходят к просмотру предметного указателя по формулам (если нужно, то и других указателей РЖХим. Zbl. или Ch. Abstr, начиная с самого последнего, например с 2000 г.), постепенно просматривая указатели по 1950 г. включительно. Именно такая последовательность избавляет от повторений ошибок, которые уже давно были поправлены, позволяет быстрее найти самые современные, обобщающие работы. Просмотрев указатели, просматривают последние номера реферативного журнала.

При обнаружении в рефератах нужных сведений сразу заносят реферат на литературную карточку. Кроме краткого, но точного изложения материала на карточку переносят следующие обязательные сведения:

- 1) фамилии авторов с их инициалами (в транскрипции, данной в реферативном журнале);
- 2) название, год издания, том и страница реферативного журнала;
- 3) полное название работы (заглавие статьи);
- 4) ссылка на журнал, где напечатана оригинальная работа (название журнала, том, страница, год издания).

Все рефераты, подобранные по Бейльштейну и реферативному журналу, критически просматриваются для того, чтобы выбрать тот или иной удобный метод (или несколько методов) получения нужного вещества. Окончательный выбор делается лишь после более близкого ознакомления с оригинальными работами.

Наибольшие трудности возникают при получении подробных сведений о какой-либо реакции или классе соединений. Для этого обычно знакомятся с литературой в следующем порядке: сначала просматривают химическую энциклопедию, основные курсы органической химии, специальные монографии. В большинстве случаев при знании немецкого языка ответ можно найти в прекрасном многотомнике Губена — Вейля «Методы органической химии» (т. I—XV).

2. Справочник Бейльштейна

Справочник Бейльштейна — это капитальный труд по систематике и описанию всех органических соединений. В нем приведены сжато почти исчерпывающие сведения относительно строения, методов получения, физических и химических свойств отдельных органических соединений и сводки литературы по каждому из них. В настоящее время мы пользуемся четвертым изданием этого справочника, который издает Немецкое химическое общество.

Построение справочника. Издание состоит из 31 тома и дополнений к каждому тому. Содержание томов приведено в табл. 11. В основных томах помещены сведения об органических соединениях, известных до 31 декабря 1909 г.¹ Тома первого дополнения (Erster Ergänzungswerk) включают литературу по 1919 г., второго дополнения (Zweites Ergänzungswerk) — по 1929 г., третьего дополнения (Drittes Ergänzungswerk) — по 1949 г. и четвертого дополнения — по 1959 г. включительно. В 1983 г. вышел 23-й том IV дополнения. Начата подготовка V дополнения с литературой по 1969 г. Идет с 17-го т. III и IV дополнения объединены.

В начале 1-го тома дано пояснение к пользованию справочником, а также список сокращенных обозначений литературных источников, таблица важнейших литературных источников и список условных сокращений общеупотребительных терминов. Далее приведено краткое перечисление содержания всех разделов справочника, изложены основные положения принятой в справочнике систематики.

Основные принципы систематики Бейльштейна. Все органические соединения, по Бейльштейну, разделены на два типа: основные, относящиеся к главным классам органических соединений и имеющие порядковый номер, и производные основных веществ, не имеющие порядкового номера и расположенные вместе с основными соединениями, производными которых являются.

Соединения сгруппированы в три отдела: ациклические соединения (т. I—IV); изоциклические (т. V—XVI); гетероциклические (т. XVII—XXVII)².

Позже добавлена группа природных продуктов (т. XXX—XXXI), где не всегда точно была известна структура. В каждом отделе вещества расположены по классам, в классах — по степени ненасыщенности (гомологическим рядам), в гомологических рядах — по возрастанию числа углеродных атомов в молекуле и т. д.

¹ В т. XXX и XXXI сведены данные с проработкой литературы до 1935 г., в некоторых сносках — до 1938 г.

² Т. XXVIII и XXIX являются сводными указателями (т. XXVIII — предметным, т. XXIX — формульным) к основному изданию и первому дополнению.

Производные (т. е. соединения второго типа) располагаются в справочнике после основного соединения в таком порядке:

1) производные, полученные в результате изменения функциональной группы¹ (функциональные производные); 2) производные, полученные замещением водорода на галоген, NO, NO₂ и др. (нефункциональные производные); 3) производные, полученные замещением кислорода на серу, — тиосоединения.

Отдельные соединения описывают по одному общему типу в следующем порядке:

1) название соединения по различным номенклатурам, формула и строение;

2) нахождение в природе, образование в различных случаях (Bildung) и методы получения (Darstellung);

3) физические свойства;

4) химические превращения и реакции;

5) физиологическое действие;

6) аналитические данные;

7) производные — сначала продукты присоединения (молекулярные соединения, соли), далее продукты замены водородов в функциональных группах, а затем в радикале.

Материал излагается чрезвычайно сжато, поэтому изобилует условными сокращениями². При цитировании литературы фамилия автора, сокращенное название журнала, том и страница приводятся полностью только один раз; при последующих упоминаниях той же работы дана в скобках лишь начальная буква ранее цитированной фамилии автора.

Правила пользования справочником. Найти то или иное соединение в справочнике легче по формульному или предметному указателю. В указателях помещены названия всех веществ, том и страница, где вещества описаны. Под каждой формулой в регистре в последовательном порядке приведены названия всех веществ, отвечающих этому составу. Рядом с названием вещества стоят римские цифры, указывающие том, и арабские — страницу, где оно описано.

В скобках дана страница соответствующего дополнительного тома.

Все соединения расположены в порядке возрастания в них числа углеродных атомов и разделены на группы. В одну группу объединены вещества, имеющие одинаковое число атомов углерода. Последнее определяет номер группы, обозначаемый арабской цифрой. Каждая группа подразделяется на подгруппы в зависимости от количества элементов, связанных с атомами углерода. В одну подгруппу помещены вещества, содержащие одинаковое число элементов независимо от их наименования.

¹ В число функциональных групп включена карбонильная группа, которая в гидратированной форме может давать производные.

² Таблицы условных сокращений и сокращенных обозначений журналов даются в начале каждого тома.

Т а б л и ц а 11. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie

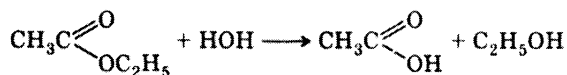
№ тома	Содержание
I	Углеводороды. Оксисоединения. Оксосоединения
II	Карбоновые кислоты
III	Окси-, оксо- и оксиоксокарбоновые кислоты
IV	Сульфиновые и сульфоновые кислоты. Селениновые и селеноновые кислоты. Амины. Оксиамины. Оксоамины. Аминокислоты, аминокислоты, аминокислоты. Гидроксиламины. Гидразины. Азосоединения. Диазосоединения и другие азотистые соединения. Фосфор- и мышьякорганические соединения со связями C—P и C—As. Металлорганические соединения
V	Углеводороды
VI	Оксисоединения
VII	Оксосоединения
VIII	Оксиоксосоединения
IX	Моно- и поликарбоновые кислоты
X	Окси- и оксокарбоновые кислоты
XI	Сульфиновые и сульфоновые кислоты. Селениновые и селеноновые кислоты
XII	Амины (моноамины)
XIII	Амины (ди-, поли- и оксиамины)
XIV	Оксоамины и оксиоксоамины. Аминокислоты. Аминокислоты. Аминокислоты. Аминокислоты. Аминокислоты
XV	Гидроксиламины. Гидразины
XVI	Азосоединения. Диазосоединения. Азосоединения. Нитраминами. Нитрозогидроксиламины и другие азотсодержащие соединения. Триазины. Фосфор- и мышьякорганические соединения со связями C—P и C—As
XVII	Соединения с одним атомом кислорода в цикле. Окси- и оксо-соединения
XVIII	Соединения с одним атомом кислорода в цикле. Оксиоксосо-соединения. Карбоновые кислоты. Сульфиновые и сульфоновые кислоты. Амины. Гидроксиламины. Гидразины. Азо- и диазосоединения. Фосфорорганические соединения со связями C—P. Металлорганические соединения
XIX	Соединения с двумя атомами кислорода в цикле. Окси- и оксо-соединения. Карбоновые кислоты. Сульфокислоты, амины и другие соединения с тремя, четырьмя, пятью и более циклически связанными атомами кислорода

№ тома	Содержание
XX	Соединения с одним атомом азота в цикле. Оксисоединения. Оксосоединения
XXI	Соединения с одним атомом азота в цикле. Окси- и оксосоединения. Оксиоксосоединения
XXII	Соединения с одним атомом азота в цикле. Карбоновые, окси- и оксокарбоновые кислоты. Сульфоновые кислоты. Амины. Аминокрбоновые кислоты. Гидразины. Азо- и диазосоединения и т. д. Магнийорганические соединения
XXIII	Соединения с двумя атомами азота в цикле. Оксисоединения
XXIV	Соединения с двумя атомами азота в цикле. Оксосоединения
XXV	Соединения с двумя атомами азота в цикле. Окси- и оксосоединения. Карбоновые кислоты, сульфокислоты. Амины. Гидразины. Азо- и диазосоединения. Фосфор-, мышьяк- и ртутьорганические соединения
XXVI	Соединения с тремя, четырьмя, пятью, шестью, семью и восемью атомами азота в цикле. Оксисоединения. Оксосоединения. Карбоновые кислоты, сульфокислоты. Амины. Гидразины. Азо- и диазосоединения
XXVII	Гетероциклические соединения, содержащие одновременно атомы кислорода и азота в цикле и их производные. Соединения, содержащие в цикле одновременно кислород и фосфор, кислород и мышьяк, а также хлор. Соединения с другими гетероатомами в цикле
XXVIII ₁	Сводный предметный указатель к т. I—XXVIII, к основным и первым дополнительным томам; ч. 1 (A—G), ч. 2 (H—Z)
XXVIII ₂	Сводный предметный указатель к т. I—XXVII, ко вторым дополнительным томам; ч. 1 (A—G), ч. 2 (H—Z)
XXIX ₁	Сводный формульный указатель к т. I—XXVII, к основным и первым дополнительным томам; ч. 1 (C ₁ —C ₁₃); ч. 2 (C ₁₄ —C ₁₉₅)
XXIX ₂	Сводный формульный указатель к т. I—XXVII, ко вторым дополнительным томам; ч. 1 (C ₁ —C ₁₁), ч. 2 (C ₁₂ —C ₁₇); ч. 3 (C ₁₈ —C ₃₀₄)
XXX	Каучук, гуттаперча, каротиноиды
XXXI	Моносахариды, олигосахариды, гликозиды

Подгруппы располагаются в порядке возрастания в них количества элементов, которые помещают за атомами углерода в такой последовательности: H, O, N, Cl, Br, I, F, S, P и далее по алфавиту. Номер подгруппы равен числу элементов, соединенных с атомами углерода. Обозначается он римской цифрой. Для большего удобства в правом верхнем углу каждой страницы указаны номера групп и подгрупп соединений, приведенных на данной странице. В подгруппах соединения распределены в зависимости от характера элементов и количества их атомов в молекуле.

Приступая к отысканию нужного вещества в указателе, подсчитывают эмпирическую формулу. Расположив элементы в вышеуказанной последовательности, находят группу и подгруппу, в которой оно должно располагаться. Отыскав название вещества, указание на том и страницу, где оно описано, обращаются за нужными сведениями об этом веществе к соответствующему месту справочника. В случае отсутствия формульного указателя прибегают к помощи предметного, который содержит названия всех основных веществ, расположенных в алфавитном порядке. Производные помещены ниже соответствующего основного вещества. Рядом с названием указаны том и страница, где вещество описано. Если сводные указатели отсутствуют, можно определить место вещества в справочнике, пользуясь оглавлением и алфавитными указателями отдельных томов. В этом случае нужно установить, является ли искомое соединение основным или производным. Основное соединение находят по алфавитному указателю в конце соответствующего тома или по оглавлению в начале тома. В последнем случае по эмпирической формуле определяют гомологический ряд, к которому принадлежит искомое вещество, и по оглавлению находят раздел, где помещены изомеры, отвечающие вычисленной формуле.

Производное соединение находят при основном. Чтобы определить, при каком основном веществе оно должно быть описано, поступают следующим образом: пишут структурную формулу соединения и в зависимости от его природы производят гидролиз по связи C—O или C—N, замещение нефункциональной группы на водород, серы — на кислород и т. д. В результате получают основное вещество. Если при гидролизе образуются два основных вещества, то исходное рассматривается как производное из того из них, которое в справочнике описано позднее. Например, уксусноэтиловый эфир при гидролизе дает этиловый спирт и уксусную кислоту:



Спирты в справочнике описаны раньше (т. I), а кислоты — позднее (т. II), поэтому уксусноэтиловый эфир рассматривается как производное уксусной кислоты. Определив таким образом основное соединение и его место в справочнике, находят нужное вещество среди его производных.

Если в указателях или в данном томе вещество не найдено, это значит, что оно не было получено за период, охватываемый основными и первыми добавочными томами (до 1919 г.), и его нужно искать во вторых, третьих и четвертых дополнительных томах.

Пользование дополнительными томами. Оно основано на том же принципе. Отличие только в том, что дополнительные тома имеют двойную нумерацию страниц. Цифры в верхнем правом углу означают номера страниц данного тома, цифры наверху в середине — страницы основного тома, где говорится о тех же веществах. Необходимое вещество отыскивают или по страницам, соответствующим основному тому, или по алфавитному указателю и оглавлению, как было описано. Если и в дополнениях необходимого вещества не оказалось, это значит, что до 1959 г. оно не было известно, и следует обратиться к реферативным журналам, вышедшим после 1959 г.

3. Chemical Abstracts (Ch. Abstr.)

В настоящее время это основной реферативный журнал, который реферирует большинство химических журналов и многие физические. Монографии не реферирует, но регистрирует в предметном указателе. Содержание отдельного реферата: заглавие (полное заглавие оригинальной статьи); автор (или авторы, или юридические лица — для патентов); место выполнения работы (в скобках); ссылка на оригинал (сокращенное название журнала, том, страница и год издания); ссылка на реферат предыдущей статьи; текст реферата; фамилия референта.

Список применяемых сокращений помещается в конце тома.

Ежегодно издаются указатель авторов (Author Index); предметный указатель (Subject Index); указатель по формулам (Formula Index); указатель номеров патентов (Numeral patent). За каждое десятилетие выпускаются свободные указатели. В указателях Ch. Abstr. при номерах страниц ссылок ставятся буквы *a, b, c, d, e, f, g, h, i*, указывающие, в какой части страницы журнала, разделенной на девять частей, следует искать нужную ссылку. Например, 789 *a* означает, что ссылка находится вверху страницы. Буква «Р», стоящая перед номером страницы, обозначает, что реферируется патент. С 1967 г. рефераты даются со сквозной нумерацией (на с. 27, например, указаны рефераты № 116—129), а в указателе даются ссылки не на страницы, а на номер реферата.

Указатель авторов. Если статья написана несколькими авторами, то основная ссылка с указанием страницы приводится только при первой фамилии, остальные авторы даны в указателе только со ссылкой на первого. Авторами считаются также и юридические лица, владеющие патентами, например «Oil Process LTD».

Предметный указатель. Систематизирован по понятиям, классам соединений и отдельным веществам. Например: высушивание

(см. также дегидратация химическим путем; дегидратация физическим путем; высушивающие агенты; приборы для сушки; выпаривание и др.); углеводороды и т. д. Вследствие этого необходимо прибегать к перекрестной системе поисков нужных справок.

Неорганические соединения помещают под их обычным названием без указания валентности элемента. Вслед за названием элементов с переменной валентностью приводятся формулы, например *Copper chlorids* — CuCl , CuCl_2 . Исключение делается только для очень употребительных названий соединений, например *Carbondioxid*.

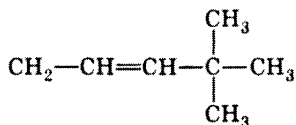
Комплексные неорганические соединения, не имеющие точно характеризующих их названий, приводятся под названиями тех соединений, которые входят во внутреннюю сферу комплекса; например, тетраминокобальтинитрит находят под заголовками *Cobalt compounds* и *Amino compounds*.

Органические соединения, структурная формула которых не установлена, не приводятся в предметном указателе, но даются в указателе по формулам. Органические соединения, как правило, называются по номенклатуре, принятой в *Ch. Abstr.*

1. Название соединения определяется его главной функцией. Главная функция не может рассматриваться как замещающая группа. Так, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ — пропиловый спирт, а не оксипропан; CH_3CN — ацетонитрил, а не цианометан.

2. При наличии в соединении двух и более функциональных групп делается конверсия названия, а именно: одна из функциональных групп выбирается как главная функция, которая определяет название соединения. Тогда префикс, отражающий вторую функцию, ставят после названия; например, $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ называется бензонитрил, метокси. Соответственно CH_2ClOOH — уксусная кислота, хлоро-; $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ — пентан, 2-бromo-4-метил- (бром предшествует метилу по алфавитному порядку).

3. Если для данного соединения возможны несколько способов нумерации, то выбирается такая, при которой наименьший индекс дается главной функции, если она имеется, затем для двойной связи, для тройной связи, для точки соединения, если молекула удвоена (в бициклических системах), и, наконец, для заместителей. Например:



2-пентен-4,4-диметил

Во избежание путаницы подчеркнем, что так получается конвертированное название (только для указателя). В тексте того же *Ch. Abstr.* можно найти «4,4-Диметил-2-пентен»¹.

¹ *Ch. Abstr.* ставит цифру, обозначающую положение кратной связи, не после суффикса *-ен*, как это разрешено в номенклатуре ИЮПАК, а перед названием главной цепи.

Предметным указателем пользуются большей частью для подбора литературы по общим вопросам, так как, чтобы найти органическое соединение, удобнее пользоваться указателем по формулам. Для получения нужных справок по предметному указателю необходим перекрестный просмотр его по ряду понятий; например, при подборе литературы по каталитическому гидрированию следует просмотреть, что содержится в указателе при понятиях «Восстановление» (Reduction), «Гидрогенизация» (Hydrogenation), «Катализ» (Catalysis) и «Гидрогенолиз» (Hydrogenolysis).

Формульный указатель. Он включает не только органические, но и неорганические соединения, которые систематизируются по металлам. Неорганические соли органических кислот, а также продукты присоединения неорганических соединений к органическим приводятся при соединениях, производными которых они являются. Исключение — соли муравьиной, уксусной и щавелевой кислот, которые приводятся самостоятельно. Полимеры неизвестной степени полимеризации даны при простейшей формуле. Гидратная вода в формулу не входит.

В валовых формулах (брутто-формулах) неорганических соединений элементы (со своими индексами) располагаются в алфавитном порядке. В валовых формулах органических соединений сначала ставится С, затем Н и далее другие элементы в алфавитном порядке. На внешнем верхнем углу каждой страницы указателя приводится валовая формула соединения, с которого страница начинается.

Указатель номеров патентов. В нем номера патентов систематизированы по странам. Приводятся только номер патента и ссылка на страницу Ch. Abstr., где находится реферат патента.

4. Реферативный журнал «Химия»

Реферативный журнал «Химия» (РЖХим) начал издаваться со второй половины 1953 г. Институтом научной информации Академии наук РФ (ВИНИТИ). Журнал охватывает всю литературу по химии.

В нем реферируются периодические журналы (российские и зарубежные) и даются краткие сведения о новых книгах, монографиях, брошюрах и других неповторяющихся изданиях, рецензиях на них, диссертациях, патентах. РЖХим — наиболее полный по охвату химической литературы журнал. В нем обрабатывается до шести тысяч журналов и различных периодических изданий.

ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ВАЖНЕЙШИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Растворитель	Т. пл., °C	Т. кип., °C	ε (при 25 °C)	μ, D ¹ (C ₆ H ₆ ; 20 °C)	n _D ²⁰
Вода	0,0	100	78,5	1,8	1,3330
Формамид	2,0	210	109,5	3,4	1,4475
Этиленгликоль	-13,0	198	37,7	2,0	1,4318
Метанол	-98,0	65	32,6	1,6	1,3285
N-Метилформамид	-4,0	183	182,4	3,9	1,4322
Диэтиленгликоль	-10,0	245	29,4	2,3	1,4472
Триэтиленгликоль	-5,0	287	—	3,0	1,4568
Метилцеллозольв	-85,0	124	15,9	2,1	1,4024
N-Метилацетамид	40,0	203	175,7	4,3	1,4277
Этанол	-117,0	78	24,3	1,7	1,3611
Уксусная кислота	17,0	118	6,2	1,3	1,3721
Бензиловый спирт	-15,0	205	13,1	1,7	1,5396
Пропанол	-127	97	20,1	1,7	1,3853
Бутанол	-90	117	17,1	1,7	1,3992
2-Пропанол	-89	82	18,3	1,7	1,3771
Изоамиловый спирт	-117	132	14,7	1,7	1,4053
Пропиленкарбонат	-49	242	65,1	5,0	1,4209
Нитрометан	-28	101	38,6	3,1	1,3935
Ацетонитрил	-44	82	37,5	3,5	1,3442
Диметилсульфоксид	18	189	48,9	3,9	1,4783
Анилин	-6	184	7,0	1,5	1,5863
Тетраметиленсульфон (сульфолан)	28	283	44,0	4,8	1,4817
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	26	82	12,2	1,7	1,3838
Диметилформамид	-61	153	36,7	3,8	1,4274
Диметилацетамид	-20	165	3,8	3,8	1,4366
Ацетон	-95	56	20,7	2,7	1,3588
1-Метил-2-пирролидон	-16	204	33	4,1	1,4681
Нитробензол	6	211	34,8	4,0	1,5525
Бензонитрил	-13	191	25,2	3,9	1,5289
1,2-Дихлорэтан	-35	83	10,4	1,7	1,4448
Ацетофенон	20	202	17,4	2,9	1,5341
Метилэтилкетон	-83	79	18,5	2,7	1,3785
Хлористый метилен	-97	40	8,9	1,5	1,4246

Продолжение

Растворитель	Т. пл., °C	Т. кип., °C	ε (при 25 °C)	μ, D ¹ (C ₆ H ₆ ; 20 °C)	n _D ²⁰
Тетраметилмочевина	1	176	23,1	3,4	1,4508
Гексаметилтриамид фосфорной кислоты (гексаметанол)	7	235	29,6	5,5	1,4582
Циклогексанон	-16	156	18,3	2,9	1,4522
Пиридин	-42	115	12,3	2,2	1,5092
Хинолин	-16	237	9,0	2,2	1,6268
N, N, N', N'-Тетраме- тилгуанидин	-78	159	11,5	—	1,4674
Хлороформ	-63	61	4,7	1,1	1,4449
Диметилловый эфир триэтиленгликоля	—	222	7,5	—	1,4233
Этилацетат	-84	77	6,0	1,8	1,3724
Фторбензол	-40	85	5,4	1,5	1,4667
Иодбензол	-31	189	4,6	1,3	1,6197
Бромбензол	-31	156	5,4	1,5	1,6598
Хлорбензол	-45	132	5,6	1,5	1,5248
Диэтиловый эфир ди- этиленгликоля	—	189	5,7	—	1,4115
Тетрагидрофуран	-65	65	7,4	1,7	1,4050
Анизол	-37	154	4,3	1,2	1,5170
Фенетол	-30	170	4,2	1,0	1,5076
1,4-Диоксан	12	101	2,2	0,4	1,4224
Пиперидин	-9	106	5,8	1,1	1,4534
Дифениловый эфир	27	259	3,7	1,1	1,5763
Диэтиловый эфир	-116	35	4,2	1,2	1,3526
Бензол	5	80	2,3	0,0	1,5011
Диизопропиловый эфир	-86	69	3,9	1,3	1,3679
Толуол	-95	111	2,4	0,4	1,4969
Дибутиловый эфир	-98	142	3,1	1,2	1,3992
Триэтиламин	-115	89	2,4	0,8	1,4003
Сероуглерод	-112	46	2,6	0,0	1,6255
Тетрахлорид углерода	-23	77	2,2	0,0	1,4603
Циклогексан	-6	81	2,0	0,0	1,4263
Гексан	-95	69	1,9	0,0	1,3749

¹ В СИ электрический дипольный момент измеряется в кулон-метрах:
1D = 3,34 · 10⁻³⁰ Кл · м.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ¹

Соединение	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}
Ацетопропиловый спирт	208 (730)	—	1,4428	1,0071
Ацетоуксусный эфир	181 (разл.)	-45	1,4198	1,0250
α -Бромпропионовая кислота	204	26	—	1,7000 (при 30 °C)
Глицерин	290 (разл.)	18	1,4741	1,2643
Глицин	—	233 (разл.)	—	—
D-Глюкоза	—	146 α -D 148 β -D	—	—
Метилловый эфир бензолсульфокислоты	150 (15)		1,5151	1,2710
Никотинамид		129	—	—
Олеиновая кислота	268 (100)	13,6 (α -форма) 16,2 (β -форма)	1,4582	0,8950
β -Пиколин	144		1,5054	0,9565
Пиридин	116	-42	1,5102	0,9830
Уксусный ангидрид	140	-73	1,3901	1,0790
Уксусная кислота	118	17	1,3712	1,0492
Фенилгидразин	242	23	1,608 (при 25 °C)	1,0978 (при 25 °C)
Фенол	182	41	—	—
Хлористый бензоил	198	—	1,5537	1,2170
5-Хлорпентанон-2	74 (24)	—	1,4384	—
Циклогексанон	156	-31	1,4507	0,9478

¹ Приведены основные физико-химические характеристики органических соединений, используемых в задачах по синтезу.

ТАБЛИЦЫ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

1. Плотность и содержание водных растворов азотной кислоты

d_4^{20}	Содержание, %	d_4^{20}	Содержание, %	d_4^{20}	Содержание, %
1,000	0,3333	1,190	31,47	1,380	62,70
1,005	1,255	1,195	32,21	1,385	63,72
1,010	2,164	1,200	32,94	1,390	64,74
1,015	3,073	1,205	33,68	1,395	65,84
1,020	3,982	1,210	34,41	1,400	66,97
1,025	4,883	1,215	35,16	1,405	68,10
1,030	5,784	1,220	35,93	1,410	69,23
1,035	6,661	1,225	36,70	1,415	70,39
1,040	7,530	1,230	37,48	1,420	71,63
1,045	8,398	1,235	38,25	1,425	72,86
1,050	9,259	1,240	39,02	1,430	74,09
1,055	10,12	1,245	39,80	1,435	75,35
1,060	10,97	1,250	40,58	1,440	76,71
1,065	11,81	1,255	41,36	1,445	78,07
1,070	12,65	1,260	42,14	1,450	79,43
1,075	13,48	1,265	42,92	1,455	80,88
1,080	14,31	1,270	43,70	1,460	82,39
1,085	15,13	1,275	44,48	1,465	83,91
1,090	15,95	1,280	45,27	1,470	85,50
1,095	16,76	1,285	46,06	1,475	87,29
1,100	17,58	1,290	46,85	1,480	89,07
1,105	18,39	1,295	47,63	1,485	91,13
1,110	19,19	1,300	48,42	1,490	93,49
1,115	20,00	1,305	49,21	1,495	95,46
1,120	20,79	1,310	50,00	1,500	96,73
1,125	21,59	1,315	50,85	1,501	96,98
1,130	22,38	1,320	51,71	1,502	97,23
1,135	23,16	1,325	52,56	1,503	97,49
1,140	23,94	1,330	53,41	1,504	97,74
1,145	24,71	1,335	54,27	1,505	97,99
1,150	25,48	1,340	55,13	1,506	98,25
1,155	26,24	1,345	56,04	1,507	98,50
1,160	27,00	1,350	56,95	1,508	98,76
1,165	27,76	1,355	57,87	1,509	99,01
1,170	28,51	1,360	58,78	1,510	99,26
1,175	29,25	1,365	59,69	1,511	99,52
1,180	30,00	1,370	60,67	1,512	99,77
1,185	30,74	1,375	61,69	1,513	100,00

2. Плотность и содержание водных растворов серной кислоты

d_4^{20}	Содержа- ние, %	d_4^{20}	Содержа- ние, %	d_4^{20}	Содержа- ние, %
1,000	0,2609	1,200	27,72	1,400	50,50
1,005	0,9855	1,205	28,33	1,405	51,01
1,010	1,731	1,210	28,95	1,410	51,52
1,015	2,485	1,215	29,57	1,415	52,02
1,020	3,242	1,220	30,18	1,420	52,51
1,025	4,000	1,225	30,79	1,425	53,01
1,030	4,746	1,230	31,40	1,430	53,50
1,035	5,493	1,235	32,01	1,435	54,00
1,040	6,237	1,240	32,61	1,440	54,49
1,045	6,956	1,245	33,22	1,445	54,97
1,050	7,704	1,250	33,82	1,450	55,45
1,055	8,415	1,255	34,42	1,455	55,93
1,060	9,129	1,260	35,01	1,460	56,41
1,065	9,843	1,265	35,60	1,465	56,89
1,070	10,56	1,270	36,19	1,470	57,36
1,075	11,26	1,275	36,78	1,475	57,84
1,080	11,96	1,280	37,36	1,480	58,31
1,085	12,66	1,285	37,95	1,485	58,78
1,090	13,36	1,290	38,53	1,490	59,24
1,095	14,04	1,295	39,10	1,495	59,70
1,100	14,73	1,300	39,68	1,500	60,17
1,105	15,41	1,305	40,25	1,505	60,62
1,110	16,08	1,310	40,82	1,510	61,08
1,115	16,76	1,315	41,39	1,515	61,54
1,120	17,43	1,320	41,95	1,520	62,00
1,125	18,09	1,325	42,51	1,525	62,45
1,130	18,76	1,330	43,07	1,530	62,91
1,135	19,42	1,335	43,62	1,535	63,36
1,140	20,08	1,340	44,17	1,540	63,81
1,145	20,73	1,345	44,72	1,545	64,26
1,150	21,38	1,350	45,26	1,550	64,71
1,155	22,03	1,355	45,80	1,555	65,15
1,160	22,67	1,360	46,33	1,560	65,59
1,165	23,31	1,365	46,86	1,565	66,03
1,170	25,95	1,370	47,39	1,570	66,47
1,175	24,58	1,375	47,92	1,575	66,91
1,180	25,21	1,380	48,45	1,580	67,35
1,185	25,84	1,385	48,97	1,585	67,79
1,190	26,47	1,390	49,48	1,590	68,23
1,195	27,10	1,395	49,99	1,595	68,66

Продолжение

d_4^{20}	Содержа- ние, %	d_4^{20}	Содержа- ние, %	d_4^{20}	Содержа- ние, %
1,600	69,09	1,700	77,63	1,800	87,69
1,605	69,53	1,705	78,06	1,805	88,43
1,610	69,96	1,710	78,49	1,810	89,23
1,615	70,39	1,715	78,93	1,815	90,12
1,620	70,82	1,720	79,37	1,820	91,11
1,625	71,25	1,725	79,81	1,821	91,33
1,630	71,67	1,730	80,25	1,822	91,56
1,635	72,09	1,735	80,70	1,823	91,78
1,640	72,52	1,740	81,16	1,824	92,00
1,645	72,95	1,745	81,62	1,825	92,25
1,650	73,37	1,750	82,09	1,826	92,51
1,655	73,80	1,755	82,57	1,827	92,77
1,660	74,22	1,760	83,06	1,828	93,03
1,665	74,64	1,765	83,57	1,829	93,33
1,670	75,07	1,770	84,08	1,830	93,64
1,675	75,49	1,775	84,61	1,831	93,94
1,680	75,92	1,780	85,16	1,832	94,32
1,685	76,34	1,785	85,74	1,833	94,72
1,690	76,77	1,790	86,35	1,834	95,12
1,695	77,20	1,795	86,99	1,835	95,72

3. Плотность и содержание водных растворов соляной кислоты

d_4^{20}	Содержа- ние, %	d_4^{20}	Содержа- ние, %	d_4^{20}	Содержа- ние, %
1,000	0,3600	1,070	14,49	1,140	28,18
1,005	1,360	1,075	15,48	1,145	29,17
1,010	2,364	1,080	16,47	1,150	30,14
1,015	3,374	1,085	17,45	1,155	31,14
1,020	4,388	1,090	18,43	1,160	32,14
1,025	5,408	1,095	19,41	1,165	33,16
1,030	6,433	1,100	20,39	1,170	34,18
1,035	7,464	1,105	21,36	1,175	35,20
1,040	8,490	1,110	22,33	1,180	36,23
1,045	9,510	1,115	23,29	1,185	37,27
1,050	10,52	1,120	24,25	1,190	38,32
1,055	11,52	1,125	25,22	1,195	39,37
1,060	12,51	1,130	26,20	1,198	40,00
1,065	13,50	1,135	27,18		

4. Плотность и содержание водных растворов гидроксида натрия

d_4^{20}	Содержание, %	d_4^{20}	Содержание, %	d_4^{20}	Содержание, %
1,000	0,159	1,180	16,44	1,360	33,06
1,005	0,602	1,185	16,89	1,365	33,54
1,010	1,04	1,190	17,34	1,370	34,03
1,015	1,49	1,195	17,80	1,375	34,52
1,020	1,94	1,200	18,25	1,380	35,01
1,025	2,39	1,205	18,71	1,385	35,50
1,030	2,84	1,210	19,16	1,390	36,00
1,035	3,29	1,215	19,62	1,395	36,49
1,040	3,74	1,220	20,07	1,400	36,99
1,045	4,20	1,225	20,53	1,405	37,49
1,050	4,65	1,230	20,98	1,410	37,99
1,055	5,11	1,235	21,44	1,415	38,49
1,060	5,56	1,240	21,90	1,420	38,99
1,065	6,02	1,245	22,36	1,425	39,49
1,070	6,47	1,250	22,82	1,430	40,00
1,075	6,93	1,255	23,27	1,435	40,51
1,080	7,38	1,260	23,73	1,440	41,03
1,085	7,83	1,265	24,19	1,445	41,55
1,090	8,28	1,270	24,64	1,450	42,07
1,095	8,74	1,275	25,10	1,455	42,59
1,100	9,19	1,280	25,56	1,460	43,12
1,105	9,64	1,285	26,02	1,465	43,64
1,110	10,10	1,290	26,48	1,470	44,17
1,115	10,55	1,295	26,94	1,475	44,69
1,120	11,01	1,300	27,41	1,480	45,22
1,125	11,46	1,305	27,87	1,485	45,75
1,130	11,92	1,310	28,83	1,490	46,27
1,135	12,37	1,315	28,80	1,495	46,80
1,140	12,83	1,320	29,26	1,500	47,33
1,145	13,28	1,325	29,73	1,505	47,85
1,150	13,73	1,330	30,20	1,510	48,38
1,155	14,18	1,335	30,67	1,515	48,90
1,160	14,64	1,340	31,14	1,520	49,44
1,165	15,09	1,345	31,62	1,525	49,97
1,170	15,54	1,350	32,10	1,530	50,50
1,175	15,99	1,355	32,58		

5. Плотность и содержание водных растворов аммиака

d_4^{20}	Содержание, %	d_4^{20}	Содержание, %	d_4^{20}	Содержание, %
0,998	0,0465	0,958	9,87	0,918	21,50
0,996	0,512	0,956	10,405	0,916	22,125
0,994	0,977	0,954	10,95	0,914	22,75
0,992	1,43	0,952	11,49	0,912	23,39
0,990	1,89	0,950	12,03	0,910	24,03
0,988	2,35	0,948	12,58	0,908	24,68
0,986	2,82	0,946	13,14	0,906	25,33
0,984	3,30	0,944	13,71	0,904	26,00
0,982	3,78	0,942	14,29	0,902	26,67
0,980	4,27	0,940	14,88	0,900	27,33
0,978	4,76	0,938	15,47	0,898	28,00
0,976	5,25	0,936	16,06	0,896	28,67
0,974	5,75	0,934	16,65	0,894	29,33
0,972	6,25	0,932	17,24	0,892	30,00
0,970	6,75	0,930	17,85	0,890	30,685
0,968	7,26	0,928	18,45	0,888	31,37
0,966	7,77	0,926	19,06	0,886	32,09
0,964	8,29	0,924	19,67	0,884	32,84
0,962	8,82	0,922	20,27	0,882	33,595
0,960	9,34	0,920	20,88	0,880	34,35

6. Плотность и содержание водных растворов карбоната натрия

d_4^{20}	Содержание, %	d_4^{20}	Содержание, %	d_4^{20}	Содержание, %
1,000	0,19	1,065	6,43	1,130	12,52
1,005	0,67	1,070	6,90	1,135	13,00
1,010	1,14	1,075	7,38	1,140	13,45
1,015	1,62	1,080	7,85	1,145	13,90
1,020	2,10	1,085	8,33	1,150	14,35
1,025	2,57	1,090	8,80	1,155	14,75
1,030	3,05	1,095	9,27	1,160	15,20
1,035	3,54	1,100	9,75	1,165	15,60
1,040	4,03	1,105	10,22	1,170	16,03
1,045	4,50	1,110	10,68	1,175	16,45
1,050	4,98	1,115	11,14	1,180	16,87
1,055	5,47	1,120	11,60	1,185	17,30
1,060	5,95	1,125	12,05	1,190	17,70

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОЛЛОКВИУМОВ ПО СПЕЦИАЛЬНЫМ РАЗДЕЛАМ

Приемы и методы работы. Основы техники безопасности при работе с органическими веществами: работа с горючими веществами, первая помощь при ожогах и отравлении, тушение пожаров, работа со взрывчатыми веществами, сжатыми газами и вакуумом.

Общие правила работы. Нагревание и охлаждение, кристаллизация, сушка и упаривание, фильтрование, экстракция и противоточное распределение, перегонка, работа с вакуумом и под давлением, возгонка, методы работы с полумикроколичествами. Основы хроматографического разделения веществ, хроматографические методы. Идентификация органических веществ: определение температуры плавления, температуры кипения, плотности. Качественный элементный и функциональный анализ. Применение ИК- и УФ-спектроскопии и спектроскопии ЯМР для идентификации органических соединений. Понятие о применении газовой хроматографии и масс-спектрометрии для идентификации веществ. Номенклатура ИЮПАК.

Липиды, жиры, детергенты. Терпены и стероиды. Производные карбоновых кислот: сложные эфиры, амиды, нитрилы, галогеноангидриды и ангидриды; их химические свойства и способы получения.

Жиры как глицериды высших жирных кислот. Нахождение и распространение в природе, их физиологические функции. Кислоты, входящие в состав жиров: предельные — пальмитиновая, стеариновая, лауриновая, миристиновая, арахиновая; непредельные — олеиновая, линолевая, линоленовая, эруковая. Принцип равномерного распределения. *Цис-транс*-изомерия непредельных карбоновых кислот: малеиновой и фумаровой, олеиновой и элаидиновой. Искусственный синтез жиров. Жидкие и твердые жиры; превращение жидких жиров в твердые (маргарин). Омыление жиров: щелочное, кислотное, энзиматическое. Усвоение жиров животным организмом, роль желчных кислот в усвоении жиров. Мыла, механизм их моющего действия. Искусственные моющие средства, проблема уничтожения их отходов. Олифа, сиккативы.

Фосфатиды; понятие о строении и физиологической роли в организме. Этанолламины (коламин) и холин.

Сложные липиды: кефалины, лецитины, серинфосфатиды, инозитфосфатиды, фосфосфингозиды и гликофосфингозиды. Эфиры неорганических кислот. Физиологически активные эфиры фосфорной кислоты: АМФ, АДФ, АТФ. Лабильность связи $P-O-P$, макроэргические связи.

Понятие о терпенах. Классификация. Простейшие терпены и терпеноиды. Каротиноиды. Стероиды: стерины, желчные кислоты, стероидные гормоны.

Сахара, оптическая изомерия. Сахара, их распространение в природе и биологическая роль. Понятие о фотосинтезе. Классификация сахаров: простые и сложные (олиго- и полисахариды); тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы и т. д.; альдозы и кетозы. Пространственная конфигурация моносахаридов; *D*- и *L*-ряды. Химические свойства моносахаридов. Окисление до -оновых и уроновых кислот, восстановление, удлинение цепи действием синильной кислоты, укорачивание цепи альдоз. Качественные реакции на сахара. Инверсия сахаров. Замещение атомов водорода в гидроксильных группах: получение сахаратов, сложных эфиров моноз, их простых эфиров, гликозидов.

Циклическое (полуацетальное) строение моносахаридов. Аномеры. Образование гликозидов. Понятие о мутаротации, ее физико-химическое объяснение. Пиранозы и фуранозы; α - и β -формы глюкопиранозы; особые химические свойства полуацетального гидроксила.

Отдельные представители моносахаридов. Пентозы: рибоза, дезоксирибоза и ксилоза. Проблема пентозансодержащего сырья. Гексозы: глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза. Эпимеризация сахаров, эпимеры. Витамин С.

Олигосахариды. Дисахариды — восстанавливающие и невосстанавливающие. Проблема установления строения полисахаридов. Представители дисахаридов: сахароза (получение, химические и физико-химические свойства), мальтоза, лактоза и целлобиоза. Понятие о природных гликозидах.

Полисахариды: гомо- и гетерополисахариды. Крахмал, химическое строение, химические и физико-химические свойства. Реакция с иодом. Расщепление крахмала. Пектиновые вещества, амилоза и амилопектин. Биологическая роль крахмала. Инулин, гликоген (животный крахмал). Целлюлоза как полимер глюкозы. Отличие целлюлозы от крахмала. Физические и химические свойства целлюлозы.

Аминокислоты, полипептиды, белки. Белки и полипептиды как полимеры α -аминокислот. Понятие о роли белков и полипептидов в живых организмах.

Методы синтеза α -аминокислот; действие аммиака на α -галогензамещенные кислоты, циангидринный метод (модификация Н. Д. Зелинского), через ацетоуксусный эфир (В. В. Феофилаков), через малоновый эфир из производных α -кетокислот. Отношение α -, β - и γ -аминокислот к нагреванию. Физико-химические свойства α -аминокислот. α -Аминокислоты как внутренние соли; изоэлектрическая точка. Оптическая активность природных α -аминокислот (*L*-ряд), их изображение с помощью проекционных формул Фишера. Химические свойства α -аминокислот. Реакции, свойственные карбоновым кислотам: образование солей, эфиров, галогеноангидридов. Реакции, свойственные аминам: образование солей с кислотами, действие азотистой кислоты, образование *N*-ацильных и *N*-алкиль-

ных производных, взаимодействие с альдегидами. Реакции переаминирования, окислительного дезаминирования и декарбоксилирования. Нингидринная реакция. Разделение аминокислот на оптические антиподы на ионообменниках с помощью медных хелатов. Природные α -аминокислоты. Алифатические (нейтральные — глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин; кислые — аспарагин, глутамин; основные — аргинин, лизин); оксиаминокислоты (серин, треонин); серосодержащие (цистин, цистеин, метионин); ароматические (фенилаланин, тирозин); гетероциклические (триптофан, гистидин, пролин, оксипролин).

Полипептиды. Понятие о пептидной связи. Проблема синтеза пептидной связи. Защита аминогруппы, методы удаления защитных групп. Определение концевых групп. Активирование карбоксильной группы для образования пептидной связи. Синтез пептидов на твердых носителях (Меррифилд). Аминокислотные анализаторы.

Белки, их химические и физико-химические свойства. Методы выделения и очистки белков: классические — диализ, высаживание из растворов; современные — распределительное и ионообменное хроматографирование, хроматографирование на молекулярных ситах, электрофорез. Индивидуальность белков. Цветные реакции белков: биуретовая, ксантопротеиновая, нингидринная, реакция Миллона. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структуры белков, факторы, определяющие эту структуризацию. Проблема установления первичной структуры белка. Классификация белков: простые и сложные. Простые белки: альбумины, глобулины, проламини, протамины, гистоны и склеропотеины. Сложные белки (протеиды): нуклеопотеиды, гликопротеиды, липопотеиды, фосфопотеиды, хромопротеиды. Заменяемые и незаменимые аминокислоты. Проблема синтеза искусственной пищи.

Гетероциклы, нуклеиновые кислоты, биологически активные органические соединения в сельском хозяйстве. Гетероциклические соединения; понятие о гетероатоме. Ароматические гетероциклические соединения. Понятие ароматичности: химическое и квантовомеханическое. Правило Хюккеля. Пятичленные гетероциклические ароматические соединения: фуран, тиофен, пиррол. Причины их ароматичности. Нахождение в природе, способы получения, химические свойства, суперароматичность. Гидрированные производные фурана, тиофена, пиррола. Гетероциклические аминокислоты: пролин, оксипролин. Понятие о строении гемина и хлорофилла; ароматическая система порфиринов.

Индол. Реакционная способность ядра индола. Природные вещества, генетически связанные с индолом. Триптофан, триптамин, серотонин, гетероауксин. Понятие о психогенах: диэтиламид лизергиновой кислоты (ЛСД), псилоцин.

Пиридин как ароматическая система. Сравнение основных свойств пиридина и пиррола; объяснение их различия. Получение и

химические свойства пиридина. Никотиновая кислота, витамин РР. Понятие о коферментах.

Понятие об алкалоидах: гигрин, анабазин, конииин, никотин, атропин, морфин, хинин. Понятие об антибиотиках.

Имидазол, гистидин, гистамин. Пуриновые основания: аденин, гуанин. Пиримидиновые основания: тимин, урацил, цитозин.

Представление о строении нуклеиновых кислот: нуклеозиды и нуклеотиды. Гетероциклические основания, рибоза (дезоксирибоза) и фосфорная кислота как структурные единицы нуклеиновых кислот. Представление о строении РНК и ДНК. Биологические функции ДНК и РНК. Рибосомальные, информационные и транспортные РНК. Связь между строением и биологическими функциями нуклеиновых кислот. Двойная спираль как модель молекулы ДНК. Роль водородных связей аденин — тимин и гуанин — цитозин в образовании двойной спирали. Правило Чаргаффа. Проблема передачи наследственной информации. Вещество, энергия и информация — необходимые компоненты при синтезе белка. Генетический код как троичный неперекрывающийся вырожденный код. Пестициды: классификация, основные задачи и их представители. Охрана окружающей среды. Простагландины.

ВОПРОСЫ ДЛЯ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

Алканы. Изомерия скелета молекулы. Номенклатура. Ковалентная σ -связь. Гибридизация атомных орбит. Цепные реакции. Неизменяемость радикала при реакциях. Типы разрывов ковалентной связи. Спектры (ПМР, ИК, УФ) парафинов.

Алкены. Представления о π -связи и sp^2 -гибридизации. *Цис-транс*-изомерия. π -Комплексы при присоединении к кратной связи. Понятие об энергетике реакции, переходное состояние, энергетическая кривая, энергия активации. Гомо- и гетеролитический разрыв связи. Индуктивный эффект. Объяснение правила Марковникова, пероксидный эффект Хараша. Нуклеофильность и электрофильность атакующей частицы. Спектры (ПМР, ИК, УФ) олефинов.

Алкины. Электронные представления об ацетиленовой связи и sp -гибридизации. Кислотность ацетиленового атома водорода. Реакция Кучерова. Механизм гидратации тройной связи. Правило Марковникова. Реакция присоединения ацетилена к карбонильным соединениям. Димеризация ацетилена. Спектры (ПМР, ИК, УФ) ацетиленов.

Диеновые и алициклические углеводороды. Взаимное влияние кратных связей в зависимости от их расположения в молекуле. Эффект сопряжения, 1,4- и 1,2-присоединение. Теория напряжения Байера. Вращение вокруг простой связи. Типы конформаций. Энер-

гии перехода. Конформации циклогексана. Спектры (ИК, УФ и ПМР) полиеновых и циклоалкановых углеводов.

Арены. Теория замещения в ароматическом ряду. Аromaticность, правило Хюккеля. Электрофильные и нуклеофильные реакции. Электронодонорность и электроноакцепторность заместителей. Индуктивный эффект и эффект сопряжения. Теория замещения, ориентанты I и II рода. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения, реакции присоединения. Переходные состояния. Согласованная и несогласованная ориентация. Спектры (ПМР, ИК и УФ) ароматических соединений.

Галогенопроизводные углеводов. Спирты. Фенолы. Полярность σ -связи, индуктивный эффект. Механизм реакций нуклеофильного замещения атома галогена в галогеналкилах. Переходное состояние, энергетика реакции. Сравнительная активность атомов галогена в различного типа галогенопроизводных (объяснение). Неподвижность галогена у кратной связи. Сравнительная кислотность гидроксила в разного типа соединениях (объяснение). Водородная связь. Взаимное влияние гидроксила и ароматического ядра в феноле. Влияние заместителей и их положения в ядре фенола на кислотность гидроксильной группы. Спектры (ПМР, ИК и УФ) галогенопроизводных, спиртов и фенолов. Гербициды.

Нитросоединения. Амины, аминоспирты. Координационная связь. Основность, pK_a . Влияние гибридизации орбиталей атома азота на основность. Основность и пространственный эффект. Основность ароматических аминов, влияние заместителей и их места в ядре. Семиполярная связь в нитрогруппе. Механизм реакции образования нитросоединений при взаимодействии галогеналкилов и нитритов. Коламин, холин, четвертичные аммониевые основания.

Альдегиды и кетоны. π -Связь в альдегидах и кетонах, распределение электронной плотности в молекуле. Реакционные центры в молекуле альдегидов и кетонов, типы реакций. Механизм реакций присоединения к карбонильной группе. Альдольная и кротоновая конденсация, механизм катализа. Спектры (ПМР, ИК и УФ) карбонильных соединений.

Карбоновые кислоты и их производные. Электронное строение карбоксильной группы. Мезомерия аниона, взаимное влияние гидроксила и карбонильной группы. Реакционные центры молекулы кислоты. Понятие о кислотно-основном равновесии, pK_a . Производные кислот и их реакции с нуклеофильными реагентами. Взаимное влияние карбоксильных групп в двуосновных кислотах — щавелевой, малоновой. Аттрактанты, репелленты.

Простые эфиры. Соли оксония. Эфиры неорганических кислот. Прочность эфирной связи. Солеобразование. Окиси и их реакции. Семиполярная связь в эфирах неорганических кислот. Лабильность связей в амидах и эфирах фосфорной кислоты, АМФ, АДФ, АТФ. Инсектициды.

Альдегидо- и кетокислоты. Кето-енольная таутомерия. Конденсация Клайзена и ее механизм. Кето-енольная таутомерия. Строение натриевых солей β -дикарбонильных соединений. Медные соли β -кетокислот как хелаты. О- и С-алкилирование, ацилирование. Реакции с переносом реакционного центра. Пировиноградная кислота, легкость декарбоксилирования.

Оксикислоты. Оптическая изомерия. Отношение оксикислот к нагреванию. Гидролиз лактидов и лактонов. Тетраэдрический атом углерода. Оптическая изомерия молочной кислоты. Асимметрический атом углерода. Антиподы, рацематы, плоскополяризованный свет. Проекционные формулы Фишера. Причины образования рацематов при возникновении асимметрического атома углерода. Абсолютный и частичный асимметрический синтез. Винные кислоты. Мезоформы. Способы разделения рацематов. Диастереомеры.

Сахара. Цикло-цепная таутомерия γ - и δ -оксиальдегидов. Число оптических изомеров при нескольких асимметричных атомах. Открытые и циклические формы моноз. Эпимеры. Аномеры. Глюкозидный гидроксил. Мутаротация. Удельное вращение плоскости поляризации. Удлинение и укорочение цепи моноз. Типы димеризации моноз, восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. D- и L-ряды. Обозначения D, L, d, l, (+), (-).

Аминокислоты. Полипептиды. Белки. Белки и пептиды — биополимеры α -аминокислот. Синтез α -аминокислот, D- и L-ряды α -аминокислот, их роль в построении молекулы белка. Химические свойства аминокислот.

Отношение аминокислот к нагреванию. Медные соли α -аминокислот как хелатные соединения. Бетаины. Пептидный синтез. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структуры белка.

Гетероциклы. Нуклеиновые кислоты. Ароматичность гетероциклов, правило Хюккеля. Основность и кислотность гетероциклов. Реакционная способность пиррола, пиридина, индола. Таутомерия α -окси- и α -аминопиридина, урацила, тимина, цитозина, аденина, гуанина. Водородные связи при ассоциациях гетероциклов, их окси- и аминопроизводных. Водородные связи в системах аденин — тимин, гуанин — цитозин. Понятие о ДНК и РНК, их биологическая роль.

Биологически активные органические соединения в сельском хозяйстве. Занятие проводится в форме коротких докладов студентов по темам: охрана окружающей среды, инсектициды, гербициды, фунгициды, регуляторы роста, репелленты, аттрактанты, хемотермализаторы, простагландины. Для докладов преподаватель должен рекомендовать и дополнительную литературу.

ОКРУГЛЕННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ M_r ЭЛЕМЕНТОВ¹

Элемент	Символ	M_r
Углерод	[C]	12
Водород	[H]	1
Азот	[N]	14
Кислород	[O]	16
Сера	[S]	32
Натрий	[Na]	23
Калий	[K]	39
Литий	[Li]	7
Кальций	[Ca]	40
Фосфор	[P]	31
Фтор	[F]	19
Хлор	[Cl]	35,5
Бром	[Br]	80
Иод	[I]	127
Марганец	[Mn]	55
Цинк	[Zn]	65
Алюминий	[Al]	27
Магний	[Mg]	24
Кремний	[Si]	28

¹ Приведены округленные молекулярные массы элементов, встречающихся в основных органических соединениях, используемых в синтезах.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ	
Основные приемы и методы работы	9
1. Лабораторная посуда и материалы	9
2. Измельчение и перемешивание	15
3. Нагревание и охлаждение	18
4. Кристаллизация	22
5. Упаривание, сушка и лиофильная сушка	27
6. Фильтрование и центрифугирование	37
7. Экстракция и противоточное распределение	42
8. Работа под давлением и с вакуумом	48
9. Перегонка	52
10. Возгонка	62
11. Методы работы с полумикроколичествами	64
12. Хроматография	71
13. Определение основных физических констант	95
14. Хранение препаратов	106
2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
Работа в лаборатории органической химии	110
Практические работы	110
1. Перекристаллизация бензойной кислоты из воды	110
2. Перекристаллизация полумикроколичеств ацетанилида с применением ампулы	111
3. Определение температуры плавления	112
4. Хроматографическое разделение 2,4-динитрофенилгидразонов в тонком незакрепленном слое оксида алюминия	114
5. Препаративное хроматографическое разделение на колонках (красители, пигменты зеленых листьев)	116
6. Разделение аминокислот с помощью распределительной хроматографии на бумаге	118
7. Очистка глицина от неорганических солей с помощью ионообменной хроматографии	121
8. Разделение смеси двух жидкостей перегонкой	122
9. Определение плотности	123
10. Определение показателя преломления	125
11. Перегонка микроколичеств веществ по Эмиху	126

12. Качественный элементный анализ	127
13. Качественный функциональный анализ	131
Идентификация неизвестного органического соединения (курсовая работа в рамках УИРС)	143
1. Предварительное исследование вещества	146
2. Качественный анализ	147
3. Открытие функциональных групп	149
4. Анализ ИК-, УФ- и ПМР-спектров исследуемого образца	157
5. Идентификация отдельных соединений	179
6. Таблицы производных для идентификации	188
Идентификация органических соединений	192

3. СИНТЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Липиды и карбоновые кислоты	214
2. Сахара и оптическая изомерия	219
3. Аминокислоты. Белки. Межфазный катализ	224
4. Гетероциклы. Нуклеиновые кислоты	231
5. Выделение веществ из природных объектов	236

4. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачи для семинарских занятий	244
1. Алканы	244
2. Алкены	246
3. Алкины	249
4. Диеновые и алициклические углеводороды	250
5. Арены. Замещение в ароматическом ряду	252
6. Галогенопроизводные. Спирты. Фенолы	255
7. Альдегиды и кетоны	260
8. Карбоновые кислоты и их производные	263
9. Простые эфиры. Эфиры неорганических кислот	267
10. Оксикислоты. Оптическая изомерия	268
11. Альдегидо- и кетокислоты. Кето-енольная таутомерия	270
12. Сахара	271
13. Нитросоединения. Амины	273
14. Аминокислоты и полипептиды	274
15. Гетероциклы	276
Задачи повышенной сложности	278

ПРИЛОЖЕНИЕ

Техника безопасности при работе в лаборатории	286
1. Общие правила работы	286
2. Работа со взрывоопасными веществами	287
3. Работа с горючими веществами	289
4. Нагревание на масляной или силиконовой бане	291
5. Тушение местного пожара и горячей одежды	291
6. Помощь при ожогах и отравлениях	291

7. Работа со сжатыми газами	292
8. Работа с вакуумом	294
Применение ИК- и УФ-спектроскопии	295
1. Области измерения и единицы измерения	296
2. Способы изображения спектров поглощения	296
3. Положение, форма и интенсивность полос поглощения	297
4. Общие принципы устройства спектрофотометров	299
5. Анализ ИК-спектров органических соединений	300
6. Пример расшифровки ИК-спектра	301
7. Практическое применение спектроскопии в УФ- и видимой областях. Экспериментальные данные по УФ-спектрам органических соединений	303
Номенклатура органических соединений	308
Литература по органической химии	332
1. Работа со справочной литературой	332
2. Справочник Бейльштейна	334
3. Chemical Abstracts (Ch. Abstr.)	339
4. Реферативный журнал «Химия»	341
Физические константы важнейших растворителей	342
Физико-химические характеристики органических соединений	344
Таблицы плотности растворов кислот и оснований	345
Вопросы для коллоквиумов по специальным разделам	350
Вопросы для семинарских занятий	353
Округленные молекулярные массы M_r элементов	356

*Игорь Иоганнович ГРАНДБЕРГ,
Наталья Леонидовна Нам*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ И СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ
Учебное пособие
Издание седьмое, стереотипное

Редакция естественнонаучной литературы
Выпускающие *Т. С. Симонова, Е. С. Крюков*

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. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 24.05.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 18,90. Тираж 100 экз.

Заказ № 364-19.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.