



1797

РОССИЙСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. А. И. ГЕРЦЕНА

ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

HERZEN

Н. А. Анисимова,
Е. С. Остроглазов,
Р. И. Байчурин

МАЛЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ



Российский государственный педагогический университет
им. А. И. Герцена



Н. А. Анисимова, Е. С. Остроглядов, Р. И. Байчурин

МАЛЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство РГПУ им. А. И. Герцена
2022

УДК 547
ББК 24.2
А67

Печатается по рекомендации кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор **Ю. Г. Тришин**
(Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна)
канд. хим. наук, доцент **А. В. Кужаева**
(Санкт-Петербургский горный университет)

А67 Анисимова Н. А., Остроглядов Е. С., Байчурин Р. И. Малый практикум по органическому синтезу: учебное пособие / Н. А. Анисимова, Е. С. Остроглядов, Р. И. Байчурин; Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена. — Санкт-Петербург: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2022. — 124 с.

ISBN 978-5-8064-3165-4

Учебное пособие предназначено для обучающихся бакалавриата факультетов химии и биологии РГПУ им. А. И. Герцена по направлениям 04.03.01 — Химия (профиль «Химия»), 06.03.01 — Биология (профиль «Общая биология») и 44.03.01 — Педагогическое образование (профиль «Химическое образование», «Биологическое образование»). В пособии представлены теоретические основы химического эксперимента и экспериментальные работы, которые направлены на усвоение общих приемов работы в лаборатории органического синтеза. В книге содержатся теоретические основы общего органического синтеза, а также некоторые препаративные методики частных синтезов. Приводятся подробные планы лабораторных работ, вопросы и задания к коллоквиумам, а также методические рекомендации к организации занятий по органическому синтезу.

**УДК 547
ББК 24.2**

ISBN 978-5-8064-3165-4

© Анисимова Н. А., Остроглядов Е. С.,
Байчурин Р. И., 2022
© Издательство РГПУ им. А. И. Герцена,
2022
© С. В. Лебединский, обложка, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ	5
1.1. Теоретическая часть	5
1.1.1. Цель и задачи органического синтеза	5
1.1.2. Техника безопасности и правила работы в лаборатории органического синтеза	6
1.1.3. Справочная литература по органическому синтезу	9
1.1.4. Химическая посуда и оборудование для органического синтеза	12
1.2. Экспериментальная часть	21
Лабораторная работа № 1. Знакомство со справочной литера- турой, химической посудой и лабораторным оборудованием	21
1.3. Вопросы и задания к коллоквиуму	22
2. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	24
2.1. Очистка твердых органических соединений	24
2.1.1. Теоретическая часть: перекристаллизация и возгонка	24
2.1.2. Экспериментальная часть	34
Лабораторная работа № 2. Перекристаллизация органического вещества из воды	34
Лабораторная работа № 3. Перекристаллизация органического вещества из органического растворителя	36
2.1.3. Вопросы и задания к коллоквиуму на тему «Очистка твердых органических соединений»	38
2.2. Очистка жидких органических соединений	39
2.2.1. Теоретическая часть: теоретические основы различных видов перегонок	39
2.2.2. Экспериментальная часть	56
Лабораторная работа № 4. Простая перегонка низко- и высокикипящих жидкостей при атмосферном давлении	56
Лабораторная работа № 5. Фракционная перегонка при атмосферном давлении	58
Лабораторная работа № 6. Простая перегонка при уменьшенном давлении (вакуумная перегонка)	59
Лабораторная работа № 7. Перегонка с водяным паром. Высаливание и экстракция	60
2.2.3. Вопросы и задания к коллоквиуму на тему «Очистка жидких органических соединений»	63
3. ХРОМАТОГРАФИЯ	65
3.1. Теоретическая часть: основы метода хроматографии	65
3.2. Экспериментальная часть	77
Лабораторная работа № 8. Колоночная хроматография	78
Лабораторная работа № 9. Тонкослойная хроматография	79
3.3. Вопросы и задания к коллоквиуму	80

4. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	81
4.1. Теоретическая часть: этапы исследования неизвестного органического соединения	81
4.2. Экспериментальная часть	100
<i>Лабораторная работа № 10.</i> Предварительные испытания и элементный анализ органических соединений	100
<i>Лабораторная работа № 11.</i> Качественные реакции на кратные связи и функциональные группы органических соединений	102
4.3. Вопросы и задания к коллоквиуму	108
5. СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	110
5.1. Нуклеофильное замещение у sp^3 -гибридного атома углерода	112
<i>Лабораторная работа № 12.</i> Синтез 1-бромбутана или дибутилового эфира	112
Содержание коллоквиума по теме «Нуклеофильное замещение sp^3 -гибридного атома углерода»	114
5.2. Нуклеофильное замещение у sp^2 -гибридного атома углерода	115
<i>Лабораторная работа № 13.</i> Синтез сложного эфира (этилацетат, бутилацетат, изоамилацетат)	115
Содержание коллоквиума по теме «Нуклеофильное замещение у sp^2 -гибридного атома углерода»	117
5.3. Электрофильное замещение в ароматическом ряду	117
<i>Лабораторная работа № 14.</i> Синтез сульфаниловой кислоты	117
Содержание коллоквиума по теме «Электрофильное замещение в ароматическом ряду»	118
5.4. Реакции диазосоединений без выделения азота	119
<i>Лабораторная работа № 15.</i> Синтез азокрасителя (гелиантин, β -нафтолоранж, n -нитроанилиновый красный)	119
Содержание коллоквиума по теме «Реакции диазосоединений без выделения азота»	120
5.5. Реакции диазосоединений с выделением азота	121
<i>Лабораторная работа № 16.</i> Синтез фенола	121
Содержание коллоквиума по теме «Реакции диазосоединений с выделением азота»	122
РЕКОМЕНДУЕМАЯ УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА	123

1. ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

1.1. Теоретическая часть

Цель и задачи органического синтеза. Техника безопасности и правила работы в лаборатории органического синтеза. Требования к ведению лабораторного журнала. Литература по органическому синтезу: справочные издания, руководства и монографические издания, реферативные журналы. Электронные базы данных.

Лабораторная химическая посуда (фарфоровая, стеклянная): колбы, холодильники, воронки, системы для фильтрования. Оборудование и приспособления лаборатории органического синтеза, позволяющие осуществлять процессы: нагревания, охлаждения, перемешивания, крепежа химических установок.

1.1.1. Цель и задачи органического синтеза

Органический синтез — это прикладной раздел органической химии, изучающий способы получения органических соединений заданного строения путем целенаправленного изменения структуры исходных соединений.

Целью органического синтеза является разработка и оптимизация способов получения, выделения и очистки органических соединений.

Задачи органического синтеза

1. Синтез практически значимых органических соединений, на основе которых могут быть получены новые биологически активные вещества, лекарственные препараты, пестициды, конструкционные материалы, красители, взрывчатые вещества, виды топлива, химического оружия и т. д.

2. Создание «библиотек соединений» — серий веществ с некоторыми структурными различиями для анализа взаимосвязи «структура — свойство».

Например, ранее для создания нового лекарственного средства в среднем требовалось синтезировать и изучить ~10 000 разных молекул. В настоящее время установлены фрагменты молекул — *дескрипторы*, которые соотносятся с определенным типом биологической активности. Компьютерные программы анализируют структуру органического соединения и выдают процент вероятности проявления веществом тех или иных видов активности. Одной из таких современных компьютерных программ является программа PASS online.

3. Встречный синтез — получение одного и того же соединения разными методами. Такой подход является важным инструментом доказательства строения соединений в тех случаях, когда для этого недостаточно физико-химических методов. Встречный синтез в XIX веке был основным методом доказательства строения веществ.

4. Получение новых молекул с заданной структурой для подтверждения химических гипотез. Например, синтезы изоалканов [бутан (т. кип. $-0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и изобутан (т. кип. $-11.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)] подтвердили правильность учения А. М. Бутлерова об изомерии; получение неароматических аналогов бензола — циклооктатетраена, бензола Дьюара и бензола Ладенбурга — способствовало становлению теории ароматичности; синтез несимметричных алленов показал возможность предсказания оптической активности молекул по их структуре; синтезы кубана и призмана внесли вклад в теорию малых циклов, а разработка методов получения ротаксанов и катенанов способствовала развитию супрамолекулярной химии.

5. Масштабирование и оптимизация лабораторных методик для организации промышленного синтеза веществ с целью обеспечения потребностей военно-промышленного комплекса, медицины и народного хозяйства.

* * *

Основной задачей практикума по органическому синтезу является обучение студентов основным приемам органического синтеза: методам разделения, очистки, установления строения и идентификации органических соединений. Усвоение техники химического эксперимента является необходимой базой для последующего ознакомления обучающихся с методами планирования и осуществления синтеза органических веществ.

Основные приемы работы и методы органического синтеза, которыми должен овладеть обучающийся в лаборатории органического синтеза:

- использование химической посуды и лабораторного оборудования;
- идентификация органических соединений (измерение температуры плавления и кипения, показателя преломления);
- очистка твердых (перекристаллизация, возгонка) и жидких соединений (перегонка);
- экстракция и сушка веществ;
- хроматографическое разделение смеси соединений.

1.1.2. Техника безопасности и правила работы в лаборатории органического синтеза

1. Обучающимся разрешается работать в лаборатории только под контролем квалифицированного персонала (преподаватель, лаборант).

2. Обучающийся обязан иметь на занятиях: журнал для ведения записей, халат, учебник и/или учебное пособие по органическому синтезу.

3. Работать с соблюдением техники безопасности, порядка и тишины.

4. Реактивы и необходимую посуду обучающийся получает у лаборанта. После работы посуда моется и сдается лаборанту.

5. За порядок на занятиях отвечает дежурный, который по окончании занятий сдает лаборанту лабораторию.

6. Все опасные операции необходимо проводить в вытяжном шкафу. Нельзя нагревать, смешивать и взбалтывать реактивы вблизи от лица. Всегда направлять горло сосуда (пробирка, колба) от себя и соседа.

7. При работе с особо вредными, едкими, токсичными веществами пользоваться перчатками. Помнить, что большинство органических соединений оказывает на организм общетоксическое действие.

8. Каждый обучающийся должен знать, где в лаборатории находится аптечка (с необходимыми средствами для оказания первой помощи), огнетушитель, ящик с песком, одеяла для тушения пожара.

9. Перед экспериментом обучающийся обязан ознакомиться со свойствами всех используемых и получаемых веществ, техникой проведения работы, схемой прибора и начинать работу только с разрешения преподавателя.

10. При выполнении опасных операций (перегонка при пониженном давлении, введение в реакционную смесь брома или натрия) обучающийся должен оповестить об этом преподавателя и выполнять их только в его присутствии.

11. После окончания работы необходимо выключить воду, электроприборы, привести в порядок рабочее место.

В лаборатории запрещается

1. Работать одному.
2. Держать на лабораторных столах портфели, сумки, одежду и другие посторонние предметы.
3. Принимать пищу, воду; использовать химическую посуду для приема, хранения и приготовления пищи.
4. Оставлять действующие установки без присмотра.
5. Пробовать вещества на вкус, всасывать ртом через пипетки любые органические вещества и их растворы.
6. Нагревать органические жидкости на открытом огне или рядом с ним. Нагревать их в открытом сосуде (необходимо использовать холодильник).
7. Выливать в раковины остатки растворителей, реакционных смесей, слезоточивых и пахнущих веществ. Для слива таких смесей существуют специальные бутылки с надписью «Органические сливы».

Первая помощь при несчастных случаях

1. В случае термического ожога немедленно делают обильные спиртовые примочки раствором перманганата калия, спиртовым раствором танина.
2. При ожогах кислотами пораженное место промывают большим количеством воды, затем 3%-ным раствором гидрокарбоната калия, после чего опять большим количеством воды. При поражении глаз после длительной обработки водой делают примочки 2–3%-ным раствором гидрокарбоната калия и обращаются к врачу.
3. При ожогах щелочами многократно промывают пораженный участок разбавленным раствором уксусной или борной кислоты, затем большим количеством воды. При поражении глаз их промывают только водой и немедленно обращаются к врачу.
4. При ожогах фенолом, бромом пораженное место обрабатывают спиртом, прикладывают спиртовой компресс и смазывают специальной мазью от ожогов.
5. При поражении кожи сильнодействующими органическими веществами их удаляют ватным тампоном, смоченным подходящим растворителем (обычно этиловым спиртом) и обращаются к врачу.
6. При отравлении ядовитыми парами пострадавшего необходимо срочно вывести на свежий воздух и обратиться за помощью к врачу.
7. При порезах следует тщательно удалить осколки стекла, остановить кровотечение 3%-ным раствором перекиси водорода, очистить поверхность кожи вокруг раны от грязи, обработать края раны антисептиком и наложить повязку.
8. При поражении электрическим током сначала нужно отключить электричество (до этого не прикасаться к пострадавшему!). До прихода врача по-

страдавшему обеспечивают полный покой и приток свежего воздуха. В случае нарушения дыхания и сердечной деятельности необходимо немедленно сделать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца.

Оформление лабораторного журнала

В процессе работы в лаборатории необходимо вести лабораторный журнал, фиксируя в нем все операции и наблюдения при выполнении экспериментальной части. Результаты взвешивания, измерения объема, определения температуры и т. д. сразу заносятся в лабораторный журнал. В журнале фиксируются реальные режимы проведения опытов и синтезов. Особое внимание следует уделить описанию наблюдаемых явлений (изменение окраски, выделение газа или выпадение осадка).

Для лабораторного журнала рекомендуется использовать тетрадь в клетку. Записи в журнале следует делать синей или черной ручкой, аккуратно и лаконично. В журнале указывают тему, название опыта (синтеза) и дату его проведения. Лабораторный журнал должен содержать два основных раздела: 1) методика синтеза, ход работы; 2) отчет о проделанной работе и выводы. Первый раздел заполняется дома и отражает подготовленность студента к занятиям. В этот раздел входят:

- а) оформление рисунков используемых химических установок;
- б) схемы главной и побочных химических реакций;
- в) расчеты исходных количеств веществ и теоретического выхода;
- г) физико-химические свойства исходных и синтезируемых веществ (строение, агрегатное состояние, цвет, температура плавления/кипения, плотность, растворимость и др.);
- д) план работы — перечень последовательных операций (для синтезов — постадийный план) с указанием условий и количеств реагирующих веществ.

Вторая часть журнала является отчетом о проделанной работе и должна содержать следующие сведения:

- а) результаты взвешиваний и измерения объемов;
- б) реальные режимы синтезов [температура, время, порядок смешения (прибавления) реагентов и т. д.];
- в) наблюдаемые изменения при проведении опыта/синтеза;
- г) результаты идентификации получаемых веществ (характерная окраска, форма кристаллов, химические реакции, температуры кипения и/или плавления и другие свойства);
- д) расчет практического выхода в процентах (для синтезов);
- е) краткие выводы, объяснение наблюдаемых явлений.

Пункты (а–г) журнала следует заполнять непосредственно в процессе выполнения задания или проведения эксперимента; пункты (д–е) — по завершении экспериментальной части. К отчету по синтезу прилагается полученный препарат, помещенный в бюкс или пробирку с наклеенной этикеткой со своей фамилией, инициалами, № группы, формулой и/или названием полученного вещества, его массой и датой проведения опыта. Для жидких веществ указываются температура кипения и показатель преломления.

1.1.3. *Справочная литература по органическому синтезу*

Необходимые сведения о химических соединениях, реакциях, производстве и применении химических веществ можно получить из справочников, монографий, посвященных определенным вопросам химии и технологии, учебной литературы, статей, опубликованных в оригинальных химических журналах, авторских свидетельств и патентов.

Список классических учебников по органическому синтезу представлен в конце пособия (см. раздел «Рекомендуемая учебная литература»).

Важнейшие руководства и монографические издания по органическому синтезу

1. Синтезы органических препаратов: в 12 т. — М.: ИЛ, 1949–1963. В этих сборниках описаны хорошо отработанные методики получения многих органических соединений.

2. Пирсон Д. Органические синтезы. — М.: Мир, 1973. В книге в краткой форме описаны методы синтеза характерных представителей основных классов органических соединений.

3. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза: в 5 т. — М.: Мир, 1970–1971. В книге дается характеристика 1120 реагентов, наиболее используемых и доступных. Возможность легко найти в этой книге метод синтеза реагента способствует быстрому осуществлению синтетической задачи.

4. Органические реакции: в 14 т. — М.: Мир, с 1942 г. Каждая глава этих сборников посвящена одной из широко применяемых реакций, при этом обсуждается ее применение, возможные механизмы, дается монографический обзор мировой литературы по этому вопросу.

5. Общая органическая химия: в 12 т. / под ред. Д. Бартона, У. Оллиса. — М.: Химия, 1981–1988. Это монографическое издание охватывает все разделы органической химии и важнейшие разделы химии природных соединений, в нем представлены аспекты теоретической химии — механизмы, кинетика реакций, стереохимия, физико-химические методы исследования. Приведены сведения о прикладных проблемах и технологии важнейших органических продуктов, даны ссылки на оригинальные публикации.

Важнейшие справочные издания

1. Справочник органических соединений Бейльштейна* “Beilschtein Handbucher Organischen Chemie” (пер. с нем. — «Подручная книга по органической химии Бейльштейна») является самым известным энциклопедическим справочным руководством по органической химии. В последнем, 4-м издании справочника, состоящем из 31 тома (так называемые «Основные тома»), содержится информация о 200 тысячах органических соединений, описанных до 1909 года. Позже были выпущены три «дополнительных» тома, которые содержат информацию о соединениях, описанных в период с 1909 по 1949 год. Для удобства использования корешки основных томов помечены зеленым цветом, а дополни-

* Ф. Ф. Бейльштейн (1836–1906) — профессор Петербургского технологического института. Выпустил первых три издания справочника самостоятельно.

тельных томов — красным (первое дополнение), белым (второе) и синим (третье). Информация в справочнике очень компактная. Для каждого известного соединения приведены возможные названия, формула, строение, синтез, физические, химические и физиологические свойства, технология, анализ и др. Все сведения снабжены ссылкой на автора и источник литературы. Для удобства работы справочник имеет предметный и формульный указатели.

2. Словарь органических соединений: в 3 т. / под ред. И. Хейльброна, Г. Бэнбери. — М.: Издательство, 1949. Это издание охватывает основную литературу по органической химии по 1942 год включительно. В словарь вошло описание более 80 тысяч соединений. В ряде случаев приводится библиография, но она не является исчерпывающей, как в справочнике Бейльштейна.

3. Справочник химика: в 6 т. 2-е изд. / под ред. Б. П. Никольского и др. — М.: Химия, 1965–1968. Для химика-органика важны тома 2 и 3, в которых содержатся сведения о физико-химических свойствах органических соединений. Органические соединения даны в справочнике в алфавитном порядке.

4. Свойства органических соединений. Справочник / под ред. А. А. Потехина. — Л.: Химия, 1984.

5. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1978.

6. Лернер И. М., Гонор А. А., Словачевская Н. М., Берлин А. И. Указатель препаративных синтезов органических соединений. — Л.: Химия, 1982.

Реферативные журналы и базы данных по органической химии

По количеству накопленной и вновь поступающей информации органическая химия занимает одно из первых мест среди естественных наук. Ежегодно число новых химических соединений увеличивается примерно на 20–30 тысяч, а число описанных реакций достигает нескольких миллионов. Новые сведения по органической химии публикуют более чем 12 000 изданий. Некоторые из них представлены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые периодические журналы, публикующие статьи по органической химии

Полное название	Сокращенное название
1. Журнал общей химии	ЖОХ
2. Журнал органической химии	ЖОрХ
3. Известия Академии наук. Серия химическая	Изв. АН. Сер. хим.
4. Химия гетероциклических соединений	ХГС
5. Organic Letters	Org. Lett.
6. Journal of the American Chemical Society	J. Am. Chem. Soc. (JACS)
7. Journal of Organic Chemistry	J. Org. Chem. (JOC)
8. European Journal of Organic Chemistry	Eur. JOC
9. Tetrahedron	Tetrahedron
10. Tetrahedron Letters	Tetrahedron Lett.
11. Synthetic Communication	Synth. Comm.
12. Journal of Heterocyclic Chemistry	J. Het. Chem.

Первый реферативный журнал по химии “Chemisches Zentralblatt” (пер. с нем. — «Химический центральный листок») просуществовал с 1830 по 1969 год.

В настоящее время главным реферативным журналом по химии является “Chemical Abstracts” (пер. с англ. — «Химические рефераты»). Он издается с 1907 года по настоящее время на английском языке химической реферативной службой (англ. Chemical Abstracts Service, CAS) Американского химического общества. Реферативный журнал имеет авторский, предметный, формульный, патентный и другие указатели, облегчающие работу. Кроме того, все известные на сегодняшний день соединения имеют уникальный регистрационный номер CAS, который удобно использовать для их поиска.

Отечественный реферативный журнал «Химия» (РЖХим) издается в нашей стране на русском языке с 1953 года (24 номера в год). По охвату химической литературы РЖХим уступает Chemical Abstracts.

В настоящее время в сети Интернет имеются информационно-поисковые системы, обеспечивающие быстрый поиск необходимой информации по заданным параметрам и ссылки на оригинальные статьи. Однако все они доступны исключительно по платной подписке.

1. Система *SciFinder* (<https://scifinder.cas.org>) по сути является электронной версией Chemical Abstracts и обеспечивает исчерпывающий поиск химических соединений (в том числе по их структурам) и реакций, получение спектральных и других экспериментальных и расчетных характеристик веществ. Здесь также можно активировать доступ к базам данных CAS, которые включают информацию по биологическим и биомедицинским наукам, химической физике и многим другим дисциплинам.

2. База данных *Reaxys* (<https://reaxys.com>) представляет собой электронный вариант справочника Бейльштейна (Beilstein database) по органической химии, постоянно пополняемый новыми данными. Здесь возможен структурный поиск и поиск по названиям соединений. Результатом поиска являются: синтез соединений, условия их получения, физические и химические свойства, библиографические ссылки и полные тексты при наличии подписки на эти журналы.

1.1.4. Химическая посуда и оборудование для органического синтеза

Для осуществления химического эксперимента чаще всего используется фарфоровая и стеклянная посуда.

Фарфоровая посуда

Примером фарфоровой посуды являются чашки для выпаривания, ступки, стаканы (рис. 1). Ступки и пестики предназначены для размельчения кристаллических веществ, а чашки для выпаривания — удаления растворителя из растворов путем нагревания (чашки размером от 50 до 500 мл). Фарфоровые стаканы, как правило, используются для органических сливов.

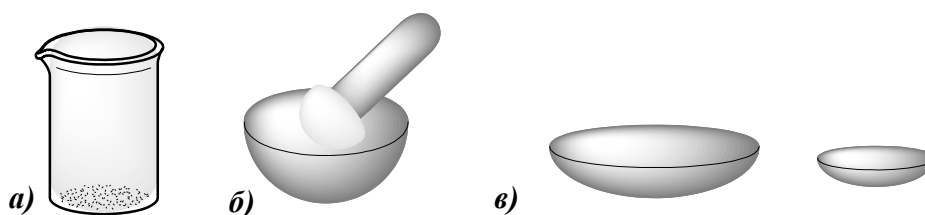


Рис. 1. Фарфоровая посуда: *а)* фарфоровый стакан, *б)* ступка с пестиком, *в)* чашки для выпаривания

Из фарфора также изготавливаются тигли (для прокаливания веществ), стаканы, воронки (воронка Бюхнера), шпатели, подставки и др. Такая посуда имеет большой вес и достаточно хрупкая. Однако она выдерживает высокие температуры (до 1500 °С).

Стеклянная посуда

В лаборатории химические реакции обычно проводят в стеклянной посуде. Основным требованием, предъявляемым к стеклянной посуде, является ее химическая и термическая устойчивость. Химическая устойчивость (ХУ) — это свойство стекла противостоять разрушающему действию кислот, щелочей и других веществ. Термическая устойчивость (ТУ) — это способность посуды выдерживать резкие колебания температуры.

Обычное силикатное «бутылочное» стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$) используют для изготовления мелкой тонкостенной посуды (пипетки, баночки, бутылочки, бюксы), а также посуды из толстого стекла (спиртовки, эксикаторы, колбы Бунзена). Такая посуда не выдерживает сильного нагревания и резких перепадов температур.

Химическое стекло имеет разный состав. Наиболее часто в лаборатории встречается химическая посуда из боросиликатного и кварцевого стекла.

Боросиликатное стекло «пирекс» состоит из оксида бора — B_2O_3 (до 13 %) и оксида кремния — SiO_2 (до 80 %); оно неустойчиво к действию щелочей (при контакте с растворами щелочей мутнеет и истончается — «выщелачивается»), но обладает повышенной термической устойчивостью и способностью пропускать ультрафиолетовое излучение. Это стекло используют для изготовления практически всех видов лабораторной посуды (пробирки, воронки, мерные ци-

линдры, бюксы и др.). Боросиликатное стекло устойчиво к нагреванию: размягчается при температуре 500 °С, плавится при температуре выше 800 °С и выдерживает перепад температур 60–80 °С. Посуда, изготовленная из термостойкого стекла, имеет специальную маркировку (кроме круглодонных колб) в виде матовых (белых) кружков или квадратов. Однако «пирекс» имеет низкий коэффициент температурного расширения, поэтому при неравномерном нагревании посуда из такого стекла лопается.

Кварцевое стекло (диоксид кремния — SiO_2) используется для изготовления тонкостенной лабораторной посуды любой формы и назначения (обычно из него выдувают колбы). Оно выдерживает нагревание до 1100 °С, а размягчается при 1500 °С. Лабораторная посуда из такого стекла пропускает ультрафиолетовое излучение в широком диапазоне. Кварцевое стекло имеет самый низкий коэффициент температурного расширения и выдерживает резкое охлаждение (даже водой!). Однако у лабораторной посуды из кварцевого стекла высокая стоимость. Это обусловлено тем, что с кварцем работают только при высоких температурах, и при этом он очень хрупкий. Поэтому форму емкости кварцу придают не на специальных станках, а с помощью рук профессионального стеклодува.

Лабораторная посуда

А) Колбы. В зависимости от формы стеклянные колбы подразделяются на плоскодонные, круглодонные, грушевидные, сердцевидные (рис. 2). Каждый вид колб предназначен для определенных химических операций. Плоскодонные колбы применяются для сбора и хранения жидкостей, а также для проведения простейших химических реакций, не связанных с нагреванием.

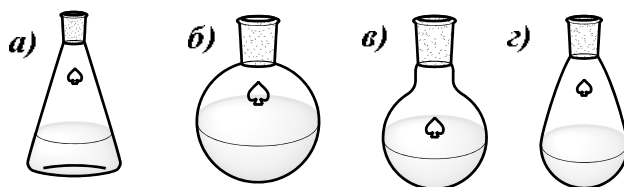


Рис. 2. Формы колб: *а)* коническая плоскодонная (колба Эрленмейера), *б)* круглодонная с коротким горлом, *в)* круглодонная с длинным горлом, *г)* грушевидная

Круглодонные и грушевидные колбы используют для проведения реакций при повышенной температуре, в вакууме, для сбора жидкостей при перегонках и отгонках.

По количеству отверстий (горловин) различают одно-, двух-, трех- и четырехгорлые колбы (рис. 3).

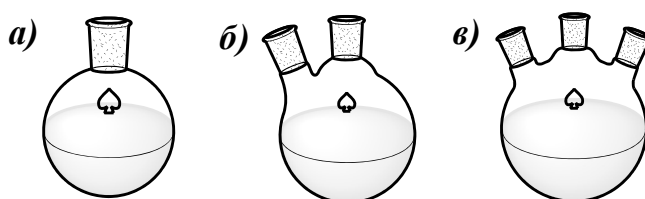


Рис. 3. Круглодонные колбы: *а)* одногорлая, *б)* двухгорлая, *в)* трехгорлая

Процесс нагревания обычно проводят в круглодонных колбах с одним или несколькими горловинами, в которые вставляют необходимые для синтеза: холодильник, капельную воронку, механическую мешалку и другие приспособления.

Б) Стекланные насадки. При сборке сложных установок применяют различные приспособления: двух- и трехрогие форштоссы (увеличивающие количество горловин), насадки (Вюрца, Кляйзена, Дина — Старка), переходные муфты (обеспечивающие соединение частей установки с разным размером шлифов) (рис. 4).

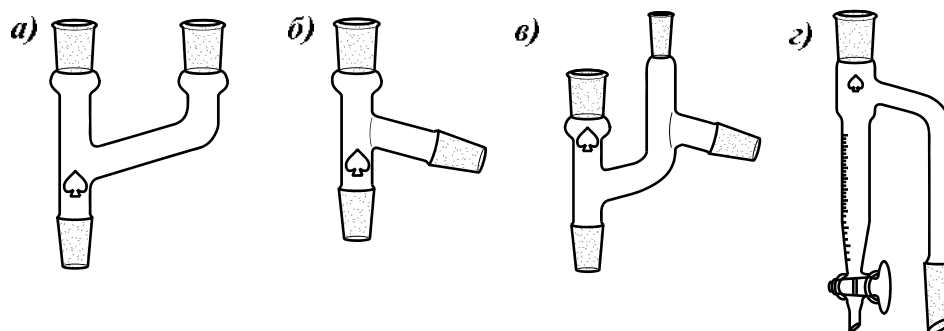


Рис. 4. Виды насадок: *а)* двурогий форштосс, *б)* насадка Вюрца, *в)* насадка Кляйзена, *г)* насадка Дина — Старка

Соединение частей установок для синтеза производится с использованием резиновых пробок* или шлифованных соединений — шлифов (рис. 5). Шлифы бывают разной формы (конические, круглые, плоские). Такое соединение состоит из двух частей, которые называются *керн* и *муфта* (керн вставляется в муфту).

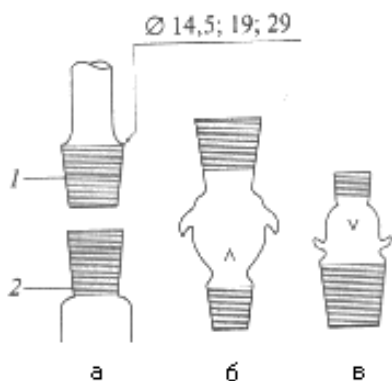


Рис. 5. Шлифы: *а)* стандартный конический шлиф (1 — керн, 2 — муфта); *б–в)* переходники

Обычно на горловинах колб имеется маркировка шлифов, состоящая из двух цифр 14/23, 19/26, 29/32 (первое число обозначает наибольший диаметр шлифованной части, а второе — ее длину в мм), причем обычно шлифы имеют стандартную конусность 1 : 10 (диаметр шлифа уменьшается на 1 мм через каждые 10 мм,

например, для шлифа 14/23 максимальный диаметр усеченного конуса шлифа имеет 14 мм, а минимальный — 11,7 мм). Благодаря стандартной конусности, несмотря на разную длину шлифа, обеспечивается надежность соединения. Перед сборкой установки муфты шлифов необходимо смазывать смазкой (вазелин, вакуумная смазка). Смазка используется для предотвращения «заедания

* Резиновые пробки нестойки к действию сильных кислот, набухают при соприкосновении с органическими растворителями.

шлифов»*, когда после проведения синтеза их невозможно разъединить. Смазанный шлиф становится прозрачным, что легко определить визуально.

В) *Холодильники*. Для проведения реакции при нагревании используют различные холодильники, выбор которых зависит от температуры кипения растворителя и задач синтеза. Так, холодильник Дэвиса с двойной рубашкой используется для осуществления химических процессов при температуре до 35 °С, шариковый холодильник — для многочасового кипячения реакционной смеси при 50–120 °С, воздушный холодильник — от 120 °С (рис. 6). Перечисленные холодильники конденсируют испаряющуюся из кипящего раствора жидкость, которая затем стекает обратно в кипящий раствор. Поэтому по способу применения такие холодильники называют *обратными*. Вода в обратном холодильнике подключается снизу — вверх, чтобы происходила максимальная конденсация паров растворителя внизу холодильника, в противном случае возможно образование жидкостной пробки в холодильнике, прекращение кипения из-за нарушения связи с атмосферой и выброс содержимого колбы в результате перегрева.

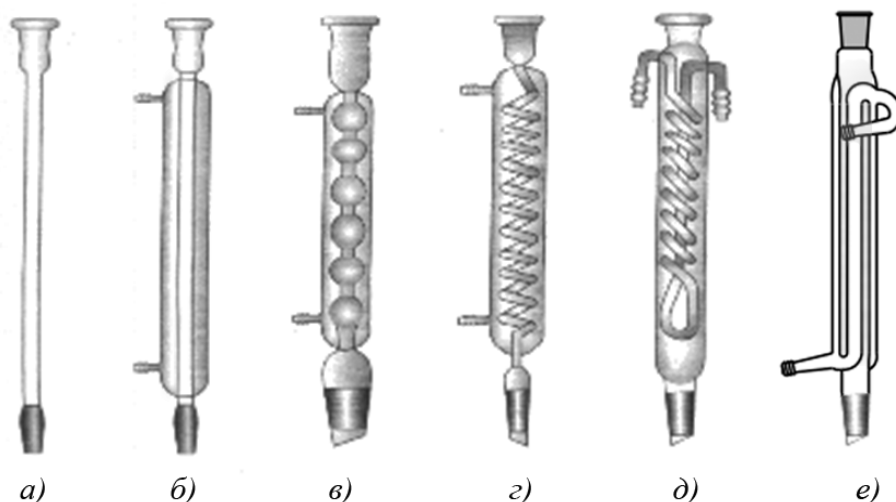


Рис. 6. Типы холодильников: а) воздушный, б) прямой (Либиха), в) шариковый, г) змеевиковый, д) Димрота, е) Дэвиса

Для перегонки жидкостей используют прямой холодильник Либиха или воздушный холодильник (если температура кипения превышает 120 °С). В таких холодильниках образующийся конденсат стекает в приемную колбу. Поэтому по способу применения такие холодильник называют *нисходящими*.

Холодильники с водяным охлаждением подключаются к источнику воды с помощью резиновых шлангов так, чтобы вода поступала в холодильник снизу вверх навстречу стекающему конденсату (противотоком). Таким способом удастся избежать резкого перепада температур и повреждения холодильника.

Для направления жидкости в приемную колбу на конец холодильника помещают изогнутую трубку — аллонж. При перегонке гигроскопических жидкостей применяют аллонж с отводом, на который надевают хлоркальциевую

* В случае «заедания» шлифы аккуратно равномерно нагревают на спиртовке и разъединяют, осуществляя аккуратно колебательные движения.

трубку, заполненную осушителем (рис. 7), при вакуумной перегонке используют особый тип аллонжа — паук.

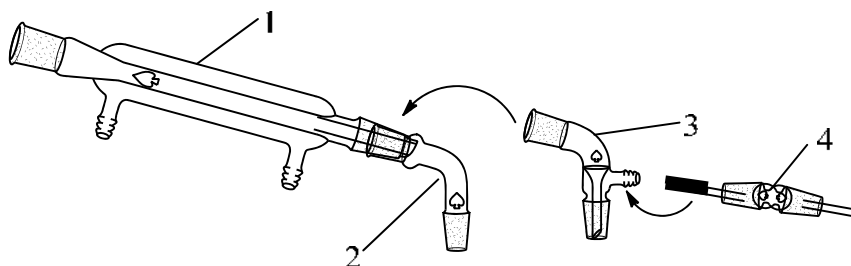


Рис. 7. Холодильник Либиха (1) с аллонжем (2); аллонж с отводом (3) и хлоркальциевой трубкой (4)

Г) Воронки. При осуществлении химических реакций часто используются всевозможные воронки (рис. 8), предназначенные для различных процессов. Так, для загрузки химических реагентов в колбу используются стеклянные конические воронки с носиком; для перекристаллизации кристаллических веществ и фильтрования реакционной смеси — воронки с укороченным носиком; для добавления реагента во время реакции — капельные (прикапывательные) воронки [иногда снабжены компенсатором для выравнивания давления — боковой трубкой, благодаря которой сообщаются реакционная колба (куда прикапывают) и капельная воронка, иначе при закрытой пробке по мере расходования жидкости в воронке создается разрежение, что приводит к прекращению процесса прикапывания]; для извлечения органических продуктов из неорганической среды — воронки для экстракции (делительные воронки), которые имеют коническую форму для лучшего разделения слоев.

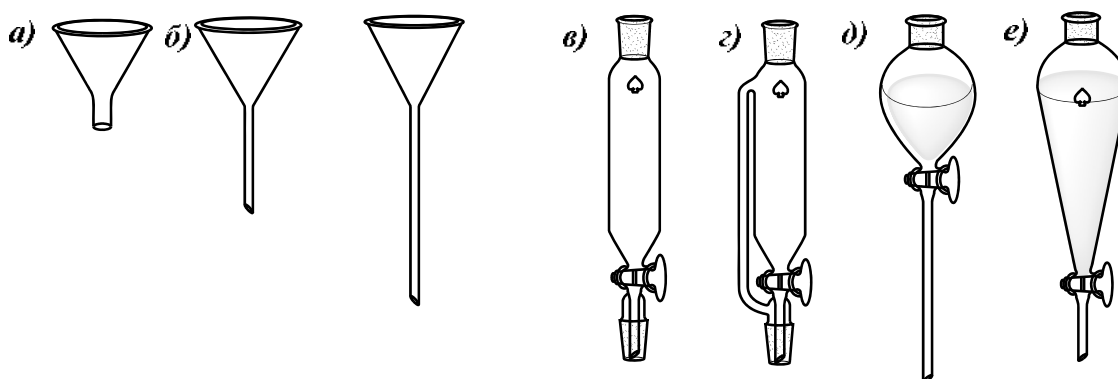


Рис. 8. Виды воронок: *а)* коническая с укороченным носиком, *б)* коническая с удлиненным носиком, *в)* капельная, *г)* капельная с компенсатором, *д–е)* для экстракции

Д) Фильтры. В лабораторной практике применяют два типа фильтров: бумажные (простые, складчатые) и стеклянные. Процесс фильтрования, как правило, осуществляют с использованием установок, изображенных на рис. 9. Выбор установки для фильтрования зависит от экспериментальной задачи, природы и количества вещества. Так, для фильтрования растворов используют бумажный складчатый фильтр, вставленный в стеклянную воронку. При этом на

фильтре остаются механические примеси, а раствор переходит в фильтрат. Для фильтрования небольших количеств осадков применяют фильтры Хирша или Шотта*, снабженные стеклянной пористой пластинкой. Такие фильтры соединяют с пробиркой с отводом («отсоской») или колбой-приемником и подключают к вакуумному насосу. Для большого количества осажденного вещества используют воронку Бюхнера с колбой Бунзена. В этом случае при фильтровании осадок оказывается на фильтре, а маточный раствор переходит в фильтрат, который собирается в «отсоску» или колбу-приемник.

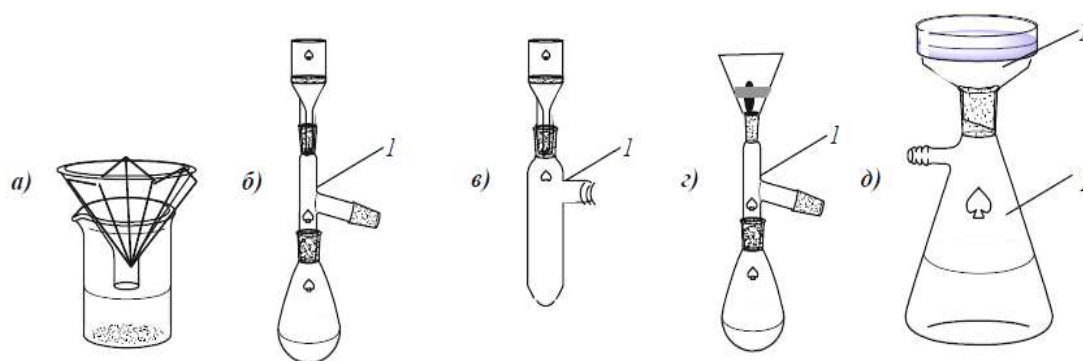


Рис. 9. Установки для фильтрования: *а)* стеклянный стакан с конической воронкой и бумажным складчатым фильтром, *б)* колба с насадкой Вюрца (1) и фильтром Шотта, *в)* пробирка с отводом («отсоской») (1) и фильтром Шотта, *г)* колба с фильтром Хирша, *д)* колба Бунзена (1) и воронка Бюхнера (2) с бумажным фильтром внутри

Вакуумные насосы

Некоторые экспериментальные процедуры в органическом синтезе необходимо проводить при пониженном давлении («под вакуумом»). Примером может служить вакуумная перегонка высококипящих жидкостей, разлагающихся при температуре кипения.

Вакуум — состояние газа (пара), заключенного в объем, ограниченный стенками сосуда при давлении существенно ниже атмосферного. Для измерения давления в замкнутой системе используют *лабораторные манометры*. Так, в лабораторной практике чаще всего используют низкий вакуум (до 665 Па или 5 мм рт. ст.) и средний вакуум (до 0.133 Па или 10^{-3} мм рт. ст.), а высокий и сверхвысокий вакуум применяют лишь при выполнении специальных исследований. Для выполнения экспериментов под вакуумом используют тонкостенную круглодонную посуду. Исключение составляют вакуум-эксикаторы и колбы Бунзена. Однако по технике безопасности при фильтровании мелкодисперсных осадков необходимо обернуть колбу Бунзена материей во избежание разлета осколков при разрушении колбы. Аналогичным образом оборачивают вакуум-эксикаторы.

* Фильтры Хирша и Шотта не используют для фильтрования «агрессивных» смесей, например, содержащих щелочь, способную разрушить пористую стеклянную мембрану фильтра.

Для создания вакуума применяют различные типы насосов.

А) Водоструйные насосы. Водоструйный насос представляет собой стеклянную рубашку, в которой последовательно расположены два капилляра. Причем более тонкий верхний капилляр для поступления воды в насос заходит в более толстый нижний капилляр, через который вода покидает насос. Ток воды затягивает воздух из рубашки насоса, создавая разрежение (рис. 10). Водоструйный насос присоединяют к водопроводному крану. Остаточное давление, которое можно получить с помощью такого насоса — 10–18 мм рт. ст.

Иногда капилляры забиваются кусками ржавчины из водопроводной системы и насос перестает работать. Такой насос необходимо демонтировать и залить в него кислоту, растворяющую железо, оставив на несколько часов, а затем установить насос заново.

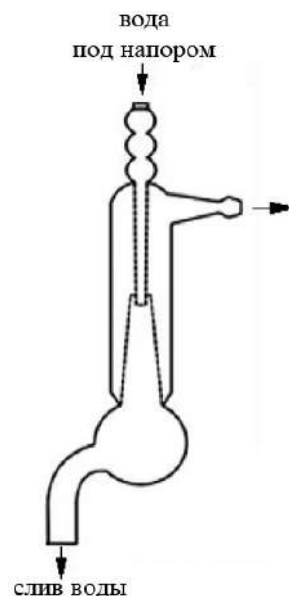


Рис. 10. Стеклянный водоструйный насос

Б) Масляные насосы (механические вакуумные насосы с масляным уплотнением). В химических лабораториях применяют вращательные насосы, рабочая камера которых заполнена маслом. Это масло является и рабочей жидкостью, циркуляция которой создает вакуум 1–4 мм рт. ст. Такой вакуум используют для перегонки высококипящих и твердых при обычных условиях веществ, которые могут разлагаться при перегонке при недостаточно низком остаточном давлении. При попадании в насос агрессивных газов и паров воды происходит коррозия поверхностей насоса и осмоление масла. При увлажнении масло постепенно превращается в водомасляную эмульсию, и предельное давление насоса увеличивается. Чтобы этого не случилось, химические установки соединяют с насосом через специальные вымораживающие ловушки, которые охлаждаются смесью ацетона или гексана с сухим льдом или жидким азотом.

Нагревательные приборы

Следует отметить, что многие химические процессы осуществляются при повышенной или пониженной температуре. Для достижения необходимой температуры используют специальные приборы и приспособления (рис. 11).

а) Водяные бани применяются при работе с легковоспламеняющимися жидкостями и дают температуру до 80 °С.

б) Паровые бани за счет водяного пара дают возможность нагреть реакционную массу до 90–95 °С.

в) Колбонагреватели позволяют равномерно нагревать колбы до 100 °С.

г) Глицериновая баня позволяет нагревать колбу до 150–180 °С.

д) Песчаные или масляные бани используют для достижения температуры 200–250 °С.

е) *Металлическая баня* со сплавом Вуда (сплав висмута, свинца, олова и кадмия) дает возможность получить температуру до 350 °С.

ж) *Электроплитка* (с закрытой спиралью) в зависимости от мощности дает температуру до 400 °С.

з) *Газовые горелки* в зависимости от конструкции и состава газовой смеси способны давать различную температуру. Например, метановая горелка (или газовая плита) дает температуру до 700 °С, пропан-бутановые горелки («туристические») — до 1000 °С, кислородные горелки — 1500–1800 °С, а ацетиленовая горелка — до 3000 °С.

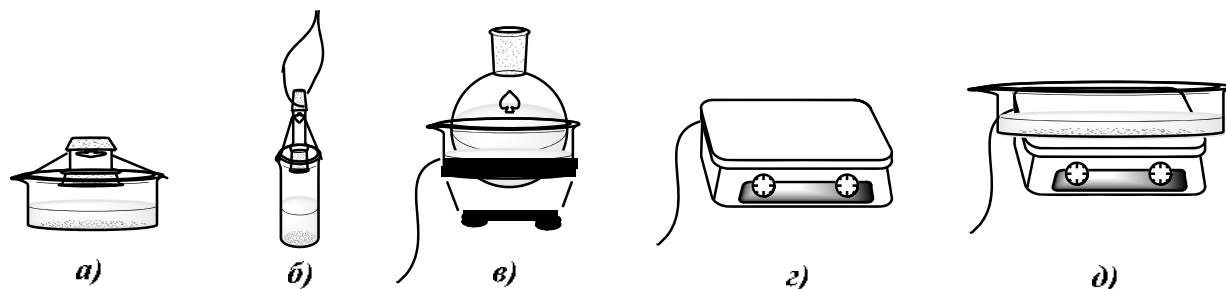


Рис. 11. Нагревательные приборы: а) спиртовка, б) газовая горелка, в) колба-нагреватель, г) плитка с закрытой спиралью, д) плитка с песчаной или водяной баней

Оборудование для охлаждения

Реакции при пониженной температуре (от 0 до –55 °С) осуществляют в бане в присутствии охлаждающей смеси или в кристаллизаторах, а для более низких температур используют сосуд Дьюара. Варьирование температуры можно осуществлять при использовании *охлаждающей смеси* из льда и различных неорганических солей (табл. 2). Кашица льда и воды позволяет поддерживать температуру 0 °С, а использование неорганических солей в различном соотношении со льдом позволяет понизить температуру до –55°С.

Таблица 2. Охлаждающие бани из смеси льда и неорганических солей

Соль	Кол-во г соли на 100 г льда	Температура в °С	Соль	Кол-во г соли на 100 г льда	Температура в °С
KCl	30	–10	MgCl ₂	85	–34
NH ₄ Cl	25	–15	CaCl ₂ ×6H ₂ O	123	–40
NaCl	33	–21	CaCl ₂ ×6H ₂ O	143	–55
NaBr	66	–28			

Применение твердого диоксида углерода (сухой лед) дает возможность достичь температуры –78°С. Использование жидкого азота позволяет понизить температуру до –196°С. Обычно жидкий азот применяется в комбинации с органическими растворителями для приготовления «вязких бань» с более высокими температурами. Выбор бани зависит от свойств веществ и условий проведения химического эксперимента.

Оборудование для перемешивания

Перемешивание реакционной смеси обеспечивает хорошее смешение реагентов и способствует равномерному кипению реакционной смеси. Для перемешивания реакционной массы используют магнитную или механическую мешалку (рис. 12). Выбор мешалки определяется условиями проведения реакции.

А) Механические верхнеприводные лопастные мешалки соединяются с колбой при помощи затвора и приводятся в движение подвесным электроприводом. Важную роль в работе установки играет затвор. В системах, работающих при комнатной температуре, в качестве затвора используется резиновая пробка, в которую вставляется стержень мешалки. Затворы для герметичных установок имеют более сложную конструкцию, так как должны обеспечивать полную изоляцию реакционной смеси от внешней среды.

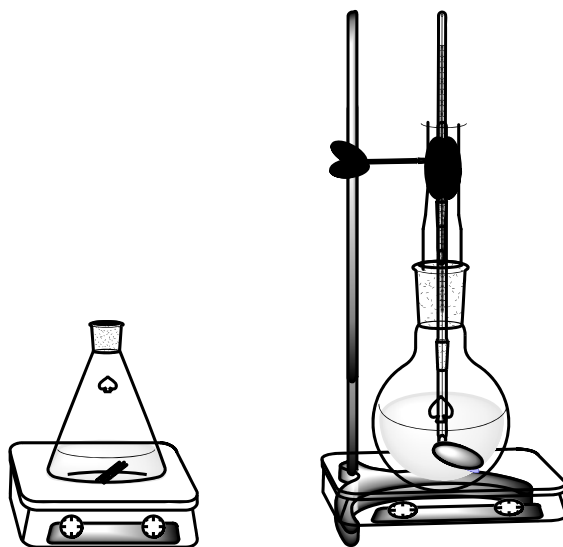


Рис. 12. Мешалки: *а)* магнитная, *б)* механическая

Наиболее универсальными являются стеклянные или тефлоновые затворы с цилиндрическим шлифом. Они состоят из неподвижной муфты и пришлифованного к ней подвижного керна. Муфта соединяется с реакционной колбой, а в керн вставляется лопастная мешалка. Для обеспечения герметичности керн смазывают парафиновым маслом.

Б) Магнитные мешалки состоят из внешнего вращающегося магнита и перемешивающего приспособления — железного стержня в стеклянной или тефлоновой оболочке («якорь» или мешальник). Якорь помещают внутрь колбы и регулируют скорость его вращения с помощью внешнего магнита. Магнитные мешалки обычно используют в небольших плоскодонных колбах. Они удобны при проведении гидрирования и реакций в закрытых сосудах. Однако мощность магнитной мешалки невелика, поэтому ее нельзя применять для перемешивания тяжелых осадков или больших количеств жидкой реакционной массы.

В) Шейкеры — приборы с подвижной платформой, на которой закрепляются колбы с реагирующими веществами. Платформа обычно имеет несколько режимов перемешивания и может нагреваться до заданной температуры.

Крепежное оборудование

Установки для синтеза монтируют на химических штативах (штативы Бунзена) с помощью различных лапок, колец и муфт (рис. 13). Выбор конструкции зависит от размера, предназначения химической установки и условий проведения реакции. При сборке установки необходимо следить за тем, чтобы между металлической частью лапки (муфты) и стеклянной поверхностью установки присутствовала резиновая прокладка, которая смягчает крепление и предотвращает растрескивание горловины колбы при нагревании. Металлические кольца, предназначенные для поддержки тяжелой установки снизу (например, литровая колба с реакционной смесью), предварительно обматывают асбестовой нитью.

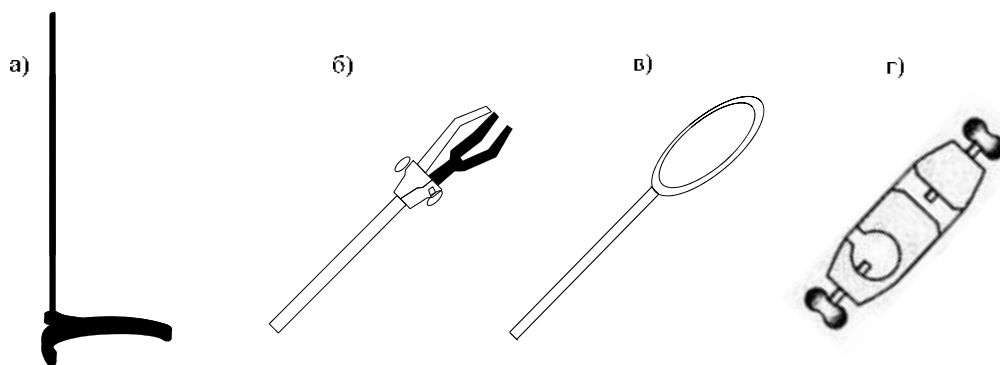


Рис. 13. Приспособления для сбора химических установок: **а)** штатив, **б)** лапка, **в)** кольцо, **г)** муфта

1.2. Экспериментальная часть

Упражнения по нахождению физических констант (методик получения) целевых соединений по справочной литературе, реферативным журналам и электронным базам данных. Знакомство и упражнения с основными видами химической посуды, оборудованием и приспособлениями для осуществления процессов нагревания, охлаждения и перемешивания реакционной смеси. Сборка и крепеж химических установок.

Лабораторная работа № 1. Знакомство со справочной литературой, химической посудой и лабораторным оборудованием

Посуда: основные образцы фарфоровой и стеклянной посуды, стаканы (обыкновенные, мерные), воронки (обыкновенные, капельные, для экстракции), колбы (плоскодонные, круглодонные, грушевидные, сердцеобразные; одно-, двух- и трехгорлые), стеклянные палочки, холодильники (воздушный, прямой, шариковый, змеевидный и др.), аллонжи (без отвода, с отводом, паукообразные), переходники (для уменьшения размера горла) и форшотсы, насадки (Вюрца, Кляйзена, Дина — Старка).

Лабораторное оборудование: прибор для измерения температуры плавления, рефрактометр, сушильный шкаф, ротаторный испаритель, плитки, магнитные и механические мешалки, монометры, бани (песчаная, масляная, водяная).

Ход работы

1. В лабораторном журнале запишите цель и задачи органического синтеза, технику безопасности и правила работы в лаборатории органического синтеза.
2. Распишитесь в журнале по технике безопасности при работе в лаборатории органического синтеза.
3. Найдите в справочнике Бейльштейна, словаре органических соединений Хейльброна, в справочнике «Свойства органических соединений» или сети Интернет основные физико-химические характеристики бензойной и салициловой кислот, *n*-нитроанилина, ацетанилида и β -нафтола. Запишите данные в таблицу со ссылкой на источник (например, т. пл. 150–152 °С [ссылка]). Библиографические ссылки на литературные источники приведите под соответствующими номерами после таблицы.

№	Название вещества	Структурная формула	т. кип.	т. пл.	Примечания
1.					
2.					
3.					

4. При наличии технической возможности воспользуйтесь одной из информационно-поисковых систем (*SciFinder*, *Reaxys*) для нахождения физико-химических характеристик и оптимальных способов синтеза названных соединений. Действуйте, соблюдая инструкции преподавателя. Отрадите этапы и результаты поиска в лабораторном журнале.

5. В лабораторном журнале законспектируйте сведения о химической посуде и оборудовании для органического синтеза. Найдите в лаборатории посуду и оборудование, названия которых вам сообщит преподаватель. Укажите цель и способы применения этой посуды и оборудования в лаборатории органического синтеза.

1.3. Вопросы и задания к коллоквиуму

1. Каковы цель и задачи органического синтеза?
2. Перечислите правила техники безопасности, связанные с организацией рабочего места.
3. Приведите правила техники безопасности, связанные с работой с химическими реактивами.
4. Каковы правила техники безопасности при работе с лабораторным оборудованием?
5. Что запрещается делать в химической лаборатории?
6. Какие типы ожогов могут быть получены в химической лаборатории?
7. Каковы общие принципы первой помощи при различных типах ожогов (термический, химический)?
8. Приведите примеры справочной литературы по органическому синтезу.

9. Каково значение реферативных журналов в проведении литературного поиска сведений о целевых химических соединениях? Приведите примеры.
10. Назовите предметы химической посуды из фарфора. Каковы ее преимущества и недостатки?
11. Осуществите сравнительную характеристику различных видов стекла, которые используются для изготовления химической посуды.
12. Как осуществляют соединение различных фрагментов (частей) химических установок?
13. Что представляют из себя шлиф, муфта и керн? Каково их предназначение? Какие существуют типы шлифов и какие из них наиболее распространены? Что означают цифры на шлифах, например, НШ 29/32?
14. Как можно соединить шлифы разных размеров?
15. Для чего используют смазку при сборке установок на шлифах? Как поступить в случае «заедания» шлифов?
16. Какие виды колб используют в органическом синтезе? Каково их предназначение? Осуществите преобразование одnogорлой колбы в двух- и трехгорлую? Для чего необходимо увеличение количества горловин у колбы? От чего зависит количество горловин?
17. Что представляет собой химический холодильник? Какова роль холодильника? Перечислите типы холодильников и их предназначение. В каких случаях используются обратные и нисходящие холодильники?
18. Каким холодильником необходимо воспользоваться при длительном нагревании: а) высококипящего органического соединения; б) низкокипящего соединения?
19. Что такое вакуум и для чего он используется в органическом синтезе?
20. Какие существуют приборы для создания и измерения вакуума?
21. Что означает используемый в лабораторной практике низкий и средний вакуум? Каким путем можно достичь оба вида вакуума?
22. Какую посуду нельзя использовать в установках для работы под вакуумом? Почему?
23. Как очищают водоструйный насос в случае его засорения ржавчиной?
24. Что является залогом хорошей и продолжительной работы масляного насоса?
25. Перечислите типы нагревательных приборов и укажите, в каких случаях они используются (температурные интервалы).
26. От каких факторов зависит способ охлаждения? Какая охлаждающая смесь (баня) наиболее часто используется в лаборатории?
27. Как осуществить охлаждение реакционной смеси до отрицательной температуры?
28. Какие приспособления используются для перемешивания реакционной смеси? С какой целью осуществляют перемешивание и встряхивание?
29. В каких случаях используется механическая мешалка?
30. Перечислите приспособления, используемые для сбора (крепления) химических установок. Каковы особенности сбора установок при помощи этих приспособлений?

2. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Перед тем как приступить к синтезу органических соединений, необходимо проверить индивидуальность (чистоту) исходных реагентов. Индивидуальность органических соединений определяют по их физическим константам. Для кристаллических веществ это температура плавления (т. пл.), а для жидких соединений — температура кипения (т. кип.) и показатель преломления (n_D^{20}).

Для известных реагентов физические константы предварительно находят в справочной литературе, затем определяют экспериментально для используемых исходных реагентов и сопоставляют их. Если экспериментально установленные физические константы не совпадают со справочными (существенно отличаются от таковых), то в этом случае необходимо провести очистку исходных реагентов (удалить имеющиеся примеси). В зависимости от агрегатного состояния и свойств реагента используют соответствующий метод очистки: перекристаллизация, возгонка, перегонка, хроматография.

2.1. Очистка твердых органических соединений

Понятие об индивидуальности органического соединения и способах его установления. Методы очистки твердых органических соединений. Перекристаллизация, возгонка (сублимация). Сушка твердых соединений. Осушители и их использование. Измерение температуры плавления.

2.1.1. Теоретическая часть: перекристаллизация и возгонка

Для очистки кристаллических соединений используются два основных метода: перекристаллизация и возгонка.

Перекристаллизация

Перекристаллизация — это общий метод очистки твердых органических соединений. В основе метода лежит зависимость растворимости* веществ от температуры, а также различие растворимости основного вещества и примеси в одном и том же растворителе при одной и той же температуре.

Подбор растворителя для перекристаллизации

Решающее значение для успешного проведения перекристаллизации имеет правильный выбор растворителя.

Требования к растворителю:

— растворитель должен растворять кристаллическое вещество при нагревании лучше, чем на холоде;

*Растворимость вещества в том или ином растворителе количественно характеризуется коэффициентом растворимости (S). S — это масса вещества в 100 г растворителя в насыщенном растворе. Значения коэффициентов растворимости приводятся в справочной литературе.

Таблица 3. Свойства растворителей*

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость (при 20 °С)	т. кип. (т. пл.), °С	Плотность, г/см ³ d_{40}^{20}	Показатель преломления, n_D^{20}	т. вспышки, °С	т. самовоспаления, °С	Растворимость в воде, г/100 г воды	Вещества, растворимые в данном растворителе
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гексан	1.9	69	0.660	1.3749	–20	434	не раств.	углеводороды, жиры, каучуки, сера- и фосфорорганические соединения и др.
Пентан	2.0	36	0.626	1.3580	– 50	260	0.03	
Петролейный эфир	2.0	30–50, 40–60			18	246	не раств.	
Лигроин	2.0	80–120			10	380	не раств.	
Циклогексан	2.0	81	0.780	1.4262	–18	200	слабо	
Бензол	2.3	80 (6)	0.897	1.5011	–11	534	9.00	
Толуол	2.3	110	0.870	1.4969	4	536	слабо	
Диоксан	2.2	101	1.034	1.4224	5	300	раств.	спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, галоген- и нитропроизводные
Диэтиловый эфир	4.3	35	0.719	1.3524	–41	164	7.50	
Тетрагидрофуран (ТГФ)	7.6	65	0.888	1.4070	–20	321	раств.	
Этилацетат	6.0	77	0.901	1.3701	4	400	9.00	фенолы

* Растворители сгруппированы в таблице по способности растворять различные типы веществ и в порядке увеличения их диэлектрической проницаемости.

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Дихлорметан	9.1	40	1.330	1.4242	14	605	2.00	фенолы, галогенпроизводные и жиры
Дихлорэтан	10.6	83 (–35)	1.253	1.4448	9	458	0.16	
Уксусная кислота	6.2	118 (17)	1.050	1.3719	38	454	∞	карбоновые кислоты и др.
Пропанол-2	18.0	82	0.785	1.3776	12	450	раств.	спирты, фенолы, альде- гиды, кетоны, кислоты, амины
Этанол	25.0	78	0.789	1.3616	14	365	∞	
Метанол	34.0	65	0.791	1.3286	8	440	∞	
Вода	80.0	100	0.998	1.3333				хорошо растворяет по- лярные соединения
Ацетон	21.0	56	0.792	1.3591	–16	465	∞	спирты, фенолы, альде- гиды, кетоны, кислоты
Диметил- формаид (ДМФА)	38.0	153 (–61)	0.9445	1.4269	58	410	раств.	ароматические углево- дороды, красители
Диметил- сульфоксид (ДМСО)	45.0	185 (18)	1.096	1.4795	90	215	раств.	многие органические и неорганические соеди- нения
Пиридин	12.3	116	0.962	1.5100	20	482	раств.	

– растворитель не должен растворять примеси (в этом случае их отфильтровывают) или должен растворять их очень хорошо (тогда при охлаждении раствора они не выпадут вместе с основным продуктом, а останутся в маточном растворе);

– растворитель не должен химически взаимодействовать с веществом;

– растворитель должен легко удаляться при промывке и осушке вещества;

– температура кипения растворителя должна быть ниже температуры плавления вещества не менее чем на 15–20 °С (иначе вещество выделится в виде «масла»).

Некоторые характеристики наиболее часто используемых растворителей представлены в таблице 3. Сведения о растворимости органических соединений (коэффициент растворимости) находят в справочной литературе, а если они отсутствуют, то подбирают соответствующий растворитель на основании результатов пробирочных опытов, используя принцип «подобное растворяет подобное». Перед подбором растворителя определяют температуру плавления вещества (т. пл. °С), подлежащего перекристаллизации; она дает информацию об индивидуальности вещества, так как наличие примесей понижает температуру плавления и расширяет интервал температур плавления (см. далее «Измерение температуры плавления кристаллических веществ»).

Если подходящий растворитель подобрать не удастся, то пользуются смесью растворителей, из которых один хорошо, а другой плохо растворяет очищаемое вещество. При этом чаще всего используют смеси в соотношении 1 : 1:

вода — ацетон

вода — спирт

вода — уксусная кислота

вода — диоксан

хлороформ — ацетон

хлороформ — петролейный эфир

хлороформ — спирт

спирт — эфир

Некоторые примеси придают окраску растворам и, как правило, затрудняют кристаллизацию основного продукта и сопутствуют образованию масел. Для предотвращения образования масел кристаллизирующую смесь медленно охлаждают или используют затравку. Примеси можно извлечь из раствора при помощи адсорбентов (активированным углем, оксидом алюминия порошкообразным). Полярные растворители обесцвечивают порошком активированного угля, который добавляют к горячему (не кипящему) раствору в количестве 4 % от массы органического твердого вещества. Затем раствор доводят до кипения и кипятят с обратным холодильником в течение нескольких минут. Уголь адсорбирует примеси (в большинстве случаев) и затем его удаляют горячим фильтрованием. Следует иметь в виду, что при обесцвечивании углем некоторые соединения легко окисляются за счет кислорода, адсорбированного углем.

Этапы перекристаллизации

Перекристаллизацию осуществляют в несколько стадий: приготовление насыщенного раствора (растворение кристаллического вещества в минимальном объеме растворителя); горячее фильтрование; охлаждение раствора; отделение кристаллов от маточного раствора; высушивание кристаллов.

А) Приготовление насыщенного раствора. Кристаллическое вещество помещают в стаканчик из термостойкого стекла и растворяют в минимальном объеме кипящего растворителя при нагревании на песчаной бане, стоящей на электроплитке. В случае использования низкокипящих растворителей применяют водяную баню. При перекристаллизации веществ в больших количествах необходимо использовать колбы с обратным холодильником, чтобы избежать испарения растворителя и его воспламенения.

Б) Горячее фильтрование. Кипящий раствор быстро фильтруют для удаления нерастворимых примесей (если они имеются). Для фильтрации раствора используют бумажный складчатый фильтр, вложенный в стеклянную воронку без носика. При этом в маточный раствор переходит как основное вещество, так и примеси, растворимые при температуре кипения растворителя (рис. 14).

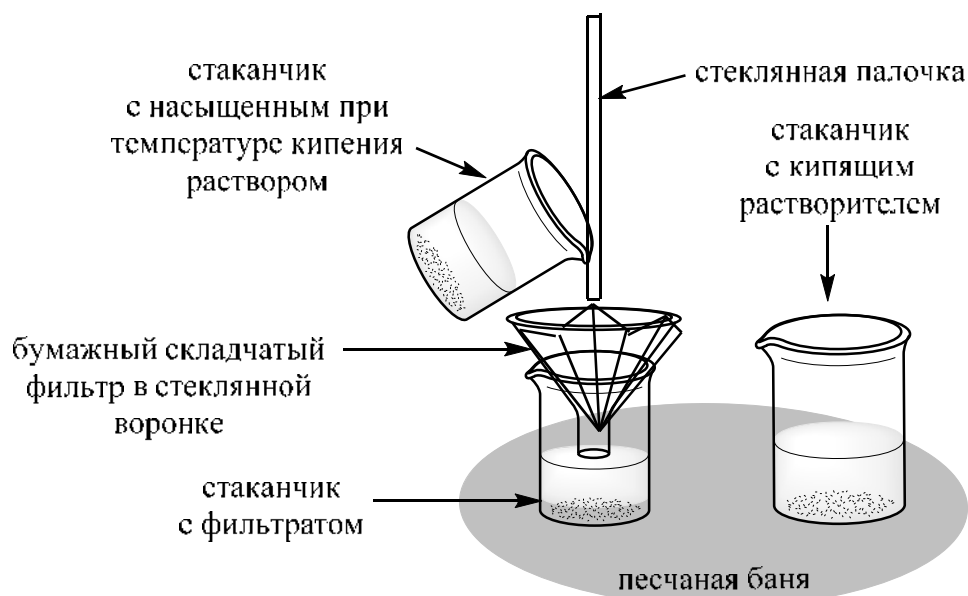


Рис. 14. Горячее фильтрование на песчаной бане

В) Охлаждение раствора. Профильтрованный раствор охлаждают. В хорошо подобранном растворителе при охлаждении кристаллизуется только основное вещество, а примеси остаются в растворенном состоянии. Для охлаждения можно использовать баню с ледяной водой. Обычно кристаллы выпадают при комнатной температуре сразу после охлаждения, а иногда этот процесс требует нескольких дней. При медленном охлаждении образуются крупные кристаллы, а при быстром — очень мелкие, порошкообразные.

В некоторых случаях кристаллы при охлаждении раствора не образуются, даже если раствор пересыщен. Это может происходить из-за отсутствия цен-

тров, инициирующих образование кристаллов. Для ускорения процесса кристаллизации применяют несколько способов:

- добавляют «затравочный» кристалл («затравку») того же самого вещества (для этой цели используют несколько кристаллов очищенного вещества);
- потирают стеклянной палочкой с острыми краями по внутренней стороне колбы на уровне жидкости, что приводит к образованию неровностей на стеклянной поверхности, которые служат центрами роста кристаллов;
- раствор переохлаждают (до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) и медленно нагревают до комнатной температуры с одновременным потиранием стеклянной палочкой.

Следует обратить внимание на то, чтобы температура кипения растворителя была ниже температуры плавления вещества, которое необходимо перекристаллизовать, как минимум на $15\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$. При нарушении такого интервала температур вещество, как правило, выделяется в виде масла, что затрудняет кристаллизацию.

Г) Отделение кристаллов от маточного раствора. После проведения перекристаллизации образовавшиеся кристаллы отфильтровывают с помощью фильтров Шотта, Хирша, соединенных с колбами-приемниками, или бумажного фильтра и воронки Бюхнера с колбой Бунзена (рис. 9). При этом чистое кристаллическое вещество остается на фильтре, а растворимые примеси — в маточном растворе.

Д) Высушивание кристаллических веществ. Высушивание — это процесс удаления остатков воды (растворителя) из вещества. Существует несколько основных методов, в основе которых лежит поглощение паров воды гигроскопичными веществами, испарение воды при нагревании и высушивание на открытом воздухе при обычной температуре.

Высушивание поглощением паров воды гигроскопичными веществами основано на способности этих веществ поглощать воду или ее пары, образуя с ней кристаллизационные соединения. Высушиваемое вещество помещают в закрытый сосуд — эксикатор, на дне которого находится осушитель. Вид осушителя зависит от природы осушаемого вещества и способа сушки. Так, при атмосферном давлении в качестве осушителей применяют серную кислоту, хлорид кальция, пентахлорид фосфора и др. (табл. 4). Для ускорения процесса сушки эксикатор можно подключить к водоструйному насосу (сушка в вакууме). Для этого используют вакуум-эксикатор, снабженный краном на крышке эксикатора (рис. 15). В этом случае в эксикаторе можно использовать только сухие осушители. При пониженном давлении большинство растворителей с т. кип. до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ быстро улетучиваются. При использовании вакуум-эксикатора следует помнить о том, что для выравнивания давления («сравливание» вакуума) закрывают кран на крышке эксикатора, снимают шланг, соединяющий его с насосом, и затем медленно открывают кран эксикатора (чтобы осушаемое вещество не разлетелось по эксикатору).

Таблица 4. Наиболее часто используемые осушители

Осушитель	Применяются для высушивания следующих соединений	Нельзя применять для высушивания следующих соединений
Серная кислота (H_2SO_4)	нейтральные и кислые газы (в эксикаторах, промывных склянках)	ненасыщенные соединения, спирты, кетоны, основания
Натронная известь (NaOH), оксиды кальция и бария (CaO , BaO)	нейтральные и основные газы, амины, спирты, простые эфиры	альдегиды, кетоны, нитросоединения, кислые вещества
Гидроксиды натрия и калия (NaOH , KOH)	аммиак, амины, простые эфиры, углеводороды (в эксикаторах)	
Карбонат калия (K_2CO_3)	кетоны, амины, спирты	кислые вещества
Металлический натрий	простые эфиры, углеводороды, третичные амины	галогенпроизводные (взрыв!), спирты и другие вещества, реагирующие с натрием
Хлорид кальция (II) (CaCl_2)	Алканы, алкены, арены, ацетон, простые эфиры, нейтральные газы, алифатические и ароматические галогенпроизводные	аммиак, амины, амиды, альдегиды, кетоны, органические кислоты
Сульфаты натрия и магния (Na_2SO_4 , MgSO_4)	простые и сложные эфиры, спирты, кислоты, кетоны, альдегиды, галогенпроизводные углеводороды, растворы веществ, чувствительные к кислым и основным осушителям	
P_2O_5	галогенпроизводные углеводороды, сероуглерод	

Высушивание веществ на открытом воздухе при обычной температуре проводят, помещая кристаллы вещества на чистый лист фильтровальной бумаги и распределяя на ней рыхлым слоем толщиной не больше 3–5 мм. Сверху кристаллы накрывают другим листом фильтровальной бумаги, чтобы защитить их от пыли, и оставляют на 12 часов. Через 12 часов вещество перемешивают, так чтобы нижние слои оказались наверху. Еще через 12 часов вещество, как правило, высыхает, его собирают чистым шпателем в банку и закрывают. Высушивание на воздухе — операция довольно продолжительная, используется только в том случае, если вещество негигроскопично и разлагается при нагревании.

Высушивание при нагревании применяют для термически стойких веществ. Высушиваемое вещество помещают в кристаллизатор, а последний —

в сушильный шкаф. Максимальная температура, до которой нагревается сушильный шкаф — 300 °С. Температура внутри шкафа для удаления паров воды должна быть 100–105 °С. Температуру необходимо повышать постепенно, чтобы избежать образования на поверхности вещества плотной «корочки». Продолжительность высушивания зависит от количества вещества, толщины его слоя и температуры нагрева.

Небольшие количества веществ высушивают при нагревании с помощью сушильного пистолета Фишера. Для этого вещество помещают в «лодочку» пистолета, пистолет с осушителем подключают к вакууму и нагревают колбу с жидкостью до кипения. Пары кипящей жидкости обогревают трубку с веществом, а затем конденсируются в рубашке холодильника (рис. 15).

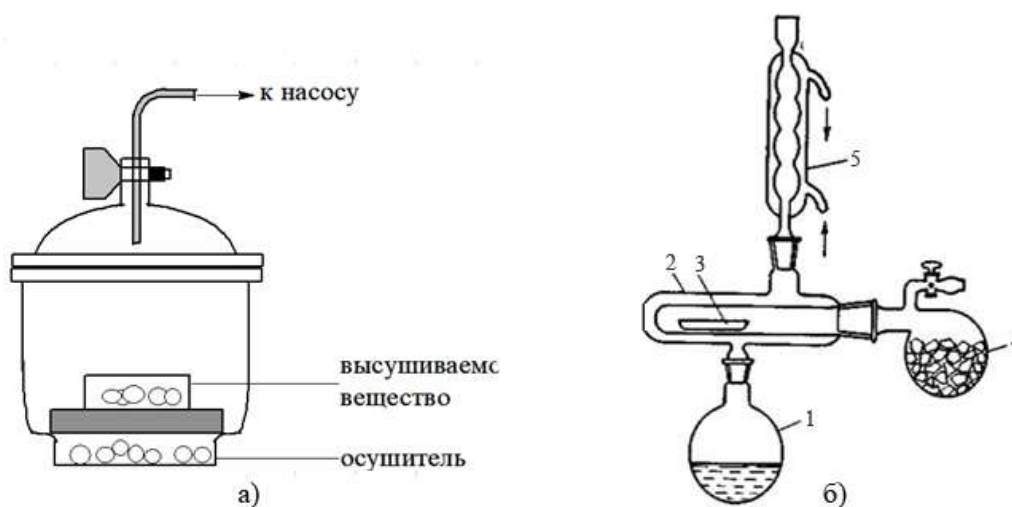


Рис. 15. Сушка твердых веществ: **а)** вакуум-эксикатор, **б)** пистолетная сушилка Фишера (1 — колба с кипящей жидкостью, 2 — корпус сушилки, 3 — «лодочка» для осушаемого вещества, 4 — колба с осушителем, 5 — обратный холодильник)

Взвешивание кристаллических веществ

После сушки кристаллов их взвешивают на лабораторных весах с точностью до второго знака после запятой и рассчитывают выход. Низкий выход очищаемого вещества указывает на то, что используемый растворитель не был идеальным или его было взято слишком много. В таких случаях из фильтрата (маточного раствора) можно дополнительно выделить кристаллы после удаления избытка растворителя на роторном испарителе и охлаждения оставшегося раствора. Как правило, эти последующие порции вещества менее чистые, чем выделенные ранее.

Измерение температуры плавления

Температура плавления — это температура, при которой кристаллическое вещество из твердого состояния переходит в жидкое. Химически чистые вещества имеют строго определенную температуру плавления.

Измерение температуры плавления вещества производят с помощью прибора для измерения температуры плавления (ПТП) (рис. 16). Для этого высушенное испытуемое вещество, предварительно растертое в ступке в тончайший порошок, помещают в запаянный с одного конца капилляр диаметром около

1 мм и длиной 50–70 мм. Чтобы «забить» капилляр, его открытый конец погружают в испытуемое вещество. При этом в капилляр попадает некоторое количество вещества. Для уплотнения вещества капилляром постукивают по твердой поверхности или бросают капилляр несколько раз в стеклянную трубку с расширением на конце («тюльпан») диаметром 6–8 мм, длиной 50–60 мм, поставленную вертикально на стекло. Высота столбика вещества в капилляре после уплотнения должна быть около 3 мм.

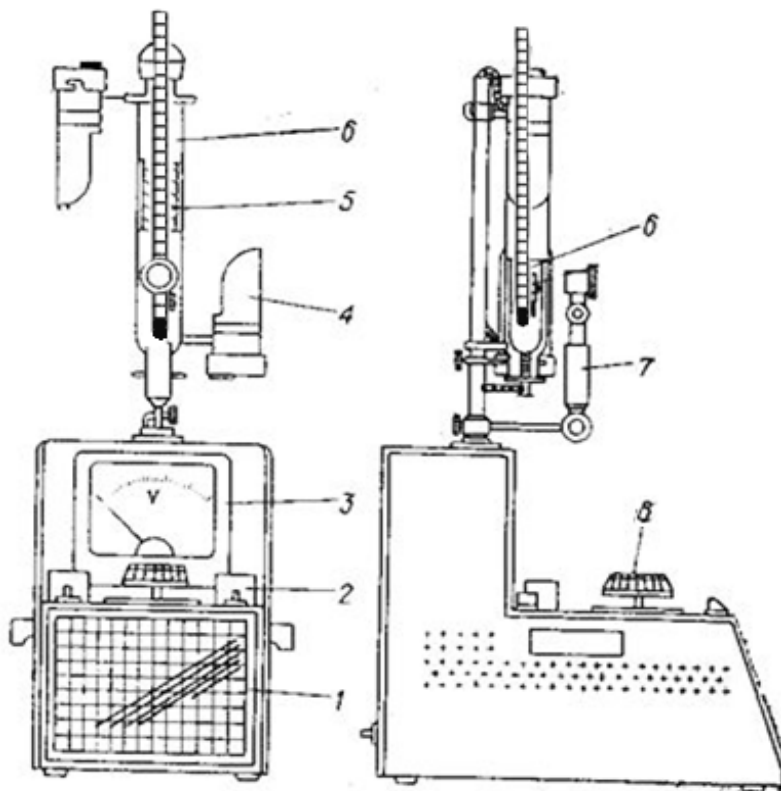


Рис. 16. Прибор для измерения температуры плавления (ПТП): 1 — корпус трансформатора с номограммой (шкала зависимости температуры от напряжения), 2 — выключатель, 3 — вольтметр или амперметр, 4 — подсветка, 5 — стеклянная трубка с вольфрамовой спиралью, 6 — термометр с веществом, 7 — лупа, 8 — регулятор напряжения или силы тока

Затем капилляр с веществом помещают в прибор для измерения температуры плавления (ПТП), прикрепляя его к термометру так, чтобы находящееся в нем вещество располагалось на уровне середины шарика термометра. Нагревание осуществляют до температуры на 10–20 °С ниже предполагаемой температуры плавления вещества. Затем нагревание ведут так, чтобы температура поднималась на 2–3 °С в минуту, а за 5 °С до ожидаемой температуры плавления — на 0.5 °С в минуту. Внимательно наблюдают за состоянием вещества. Начало плавления вещества отмечают по появлению первых капель жидкости на стенках капилляра, а завершением плавления считают полный переход вещества в расплавленное состояние и просветление расплава. По разнице между температурой начала плавления и температурой завершения плавления можно судить о чистоте вещества. Чем меньше интервал между началом и окончанием плавления, тем чище вещество. Интервал обычно должен быть равным 1–2 °С.

Если после перекристаллизации температура плавления вещества повысилась, а потери не превышают 20%, то это значит, что растворитель был подобран правильно и перекристаллизация прошла успешно. Для достижения абсолютной чистоты (при подготовке вещества для элементного состава или для физико-химических исследований) может потребоваться многократная перекристаллизация. Этот прием известен как «перекристаллизация до постоянной температуры плавления».

Возгонка

Возгонка (сублимация) используется для очистки органических соединений, способных при нагревании переходить из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое. Такими веществами являются, например, бензойная кислота, нафталин, нафтолы и др. Возгонка состоит из двух стадий: испарение твердого вещества и конденсация образовавшихся паров твердого вещества. В процессе возгонки основной продукт возгоняется, а примеси нет, что обеспечивает получение чистого продукта. Температура, до которой нагревают возгоняемое вещество, должна быть ниже температуры возгонки (точки возгонки^{*}) данного вещества.

Преимущество возгонки по сравнению с перекристаллизацией заключается в том, что она позволяет быстро получить чистый продукт и ее легко провести даже с очень небольшим количеством вещества.

Перед сублимацией из возгоняемого вещества удаляют растворители и другие летучие продукты во избежание загрязнения сублимата; вещество мелко растирают. Для возгонки используют различное оборудование. Например, вещество можно поместить в фарфоровую чашку, закрытую широким концом стеклянной воронки (рис. 17). Узкий конец воронки неплотно закрывают ватой, а для того чтобы возгон не попадал обратно в чашку, ее закрывают круглым листом фильтровальной бумаги с отверстиями.

Также можно использовать сублиматор — специальный прибор для возгонки (рис. 17). Прибор подключают к водоструйному насосу и, медленно перекрывая кран, создают вакуум в приборе. После вакуумирования сублиматор медленно^{**} нагревают до тех пор, пока на поверхности «пальчикового» холодильника не прекратится осаждение кристаллов.

После завершения возгонки прибор охлаждают, осторожно возвращают атмосферное давление (отключают от водоструйного насоса) и открывают. При открывании сублиматора избегают резкого встряхивания (при необходимости прогревают шлиф!), чтобы не вызвать осыпания кристаллов с охлаждающего «пальчикового» холодильника. Затем сублимированное вещество переносят шпателем на часовое стекло или фильтровальную бумагу.

^{*} Точка возгонки — это температура, при которой упругость паров твердого вещества равняется атмосферному давлению.

^{**} Температуру нагрева повышают медленно, чтобы избежать разбрызгивания вещества.

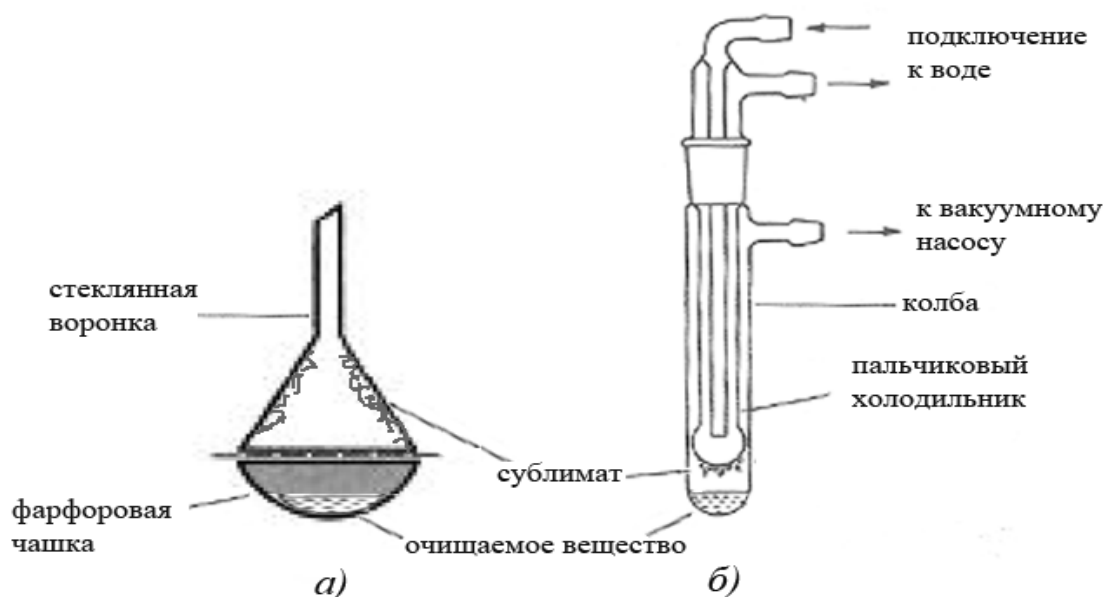


Рис. 17. Приборы для возгонки: *а)* фарфоровая чашка с перевернутой стеклянной воронкой, *б)* сублиматор

2.1.2. Экспериментальная часть

Упражнения по очистке твердых органических соединений методами перекристаллизации (из воды и органического растворителя) и возгонки. Работа на приборах для установления температуры плавления (ПТП).

Лабораторная работа № 2. Перекристаллизация органического вещества из воды

Реактивы: технические — ацетанилид, *n*-нитроанилин, салициловая и бензойная кислоты и другие соединения. Активированный уголь. Растворители: дистиллированная вода.

Лабораторное оборудование и посуда: термостойкие стаканы на 50, 100, 200 мл; воронки Бюхнера, Хирша, Шотта, конические стеклянные воронки без носиков; капилляры для определения температуры плавления; стеклянные палочки; фильтровальная бумага; прибор для определения температуры плавления; спиртовки; песчаные и водяные бани; ножницы; склянки для хранения веществ; справочник для определения физико-химических констант.

Ход работы

1. Запишите название работы в лабораторный журнал. Далее по ходу выполнения работы фиксируйте в журнале все ее этапы.

2. Запишите в журнал название, структурную формулу и физические константы вещества, полученного у преподавателя для перекристаллизации. Физические константы вещества найдите в одном из справочников.

3. Приготовьте навеску вещества для перекристаллизации, используя механические или электронные весы (точность взвешивания — до второго знака после запятой). Массу навески узнайте у преподавателя (обычно 0.5–1.0 г ве-

щества). Взвешивание производите в стаканчике. Оставьте небольшое количество вещества для определения температуры плавления.

4. В лабораторном журнале изобразите оборудование для перекристаллизации и опишите все стадии перекристаллизации. Для перекристаллизации необходимо использовать три стаканчика. В первом стаканчике готовят навеску вещества, во втором нагревают растворитель, предварительно закрыв отверстие часовым стеклом. Небольшое количество кипящего растворителя приливают к навеске вещества, получая суспензию. Раствор нагревают до кипения и, прибавляя порциями подходящий растворитель, добиваются полного растворения.

Третий стакан снабжают воронкой с коротким (или отбитым) носиком и бумажным складчатым фильтром (рис. 18), смоченным этим же растворителем (фильтр не должен выступать над краем воронки). Воронку закрывают часовым стеклом.

Следует знать, что фильтры отличаются друг от друга по своей плотности, от чего зависит скорость фильтрования. Цвет полосы на обертке обозначает плотность фильтра: красная лента — наименьшая плотность (обеспечивает быструю фильтрацию крупнокристаллических осадков), белая — средняя, с синей или зеленой полосой — фильтры из плотной бумаги (используются для фильтрования мелкодисперсных осадков).

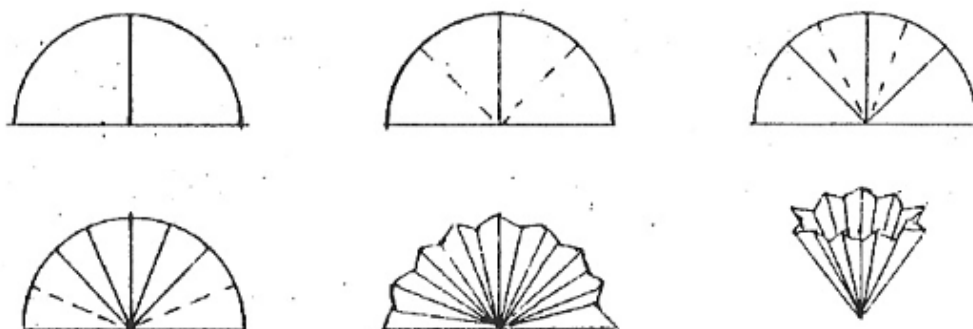


Рис. 18. Схема изготовления складчатого фильтра

5. Отфильтруйте кипящий раствор через складчатый фильтр, сливая раствор в воронку по стеклянной палочке (рис. 14). Если вещество начинает кристаллизоваться на фильтре, необходимо в конце фильтрования промыть его небольшим количеством кипящего растворителя.

6. Профильтрованный раствор закройте часовым стеклом и охладите до комнатной температуры, затем поставьте его на некоторое время (5–10 мин) в ледяную воду (холодильник или баню со льдом).

7. Выпавшие кристаллы отфильтруйте, используя водоструйный насос и соответствующее оборудование для фильтрования (фильтры, воронки) (рис. 9), затем промойте холодным растворителем.

8. Полученные кристаллы перенесите в коробочку из фильтровальной бумаги или на чашку Петри и оставьте сушиться на воздухе (до следующего занятия) или в вакуум-эксикаторе.

9. Маточный раствор упарьте до 1/3 объема для выделения дополнительного количества продукта.

10. Сухие кристаллы взвесьте и определите потери при перекристаллизации в процентах. Запишите расчеты и полученные данные в лабораторный журнал.

11. Приготовьте очищенный препарат для пробы смешения и определите т. пл. *смесевой пробы* и индивидуального вещества одновременно. Для *смесевой пробы* перекристаллизованное вещество смешивают с небольшим количеством другого вещества. Запишите полученные данные в лабораторный журнал.

12. Сравните температуру плавления перекристаллизованного вещества со справочными данными. Если т. пл. значительно отличается от справочных данных, то вещество дополнительно сушат или перекристаллизуют еще раз. В лабораторном журнале сделайте вывод о результатах перекристаллизации.

13. Чистое вещество поместите в сухую, чистую склянку, на которую обязательно нужно прикрепить этикетку со следующими данными аналогично образцу:

Пирослизевая кислота
2 г (90%) т. пл. 133°C (спирт этанол:вода 1:1)
06.04.2022 г Иванова М.Е. II-к, 3 гр, хим. фак.

14. Оформите выполненную работу в лабораторном журнале, обсудите ее с преподавателем и получите отметку о выполнении работы.

Лабораторная работа № 3. Перекристаллизация органического вещества из органического растворителя

Реактивы: *технические* — ацетанилид, *n*-нитроанилин, салициловая и бензойная кислоты и другие соединения. Активированный уголь. Растворители: ацетон, эфир, бензол, хлороформ, гексан, четыреххлористый углерод, спирты, этилацетат и др.

Лабораторное оборудование и посуда: термостойкие стаканы на 50, 100, 200 мл; воронки Бюхнера, Хирша, Шотта, конические стеклянные воронки без носиков; капилляры для определения температуры плавления; стеклянные палочки; пипетки для растворителей; штативы с пробирками; фильтровальная бумага; прибор для определения т. пл.; термометры; спиртовки; песчаные и водяные бани; ножницы; склянки для хранения веществ; справочник для определения физико-химических констант.

Ход работы

1. Запишите название работы в лабораторный журнал. Далее по ходу выполнения работы фиксируйте в журнале все ее этапы.

2. Запишите в журнал название, структурную формулу и физические константы вещества, полученного у преподавателя для перекристаллизации. Физические константы вещества найдите в справочнике.

3. Определите растворимость исследуемого вещества в ряде органических растворителей. Для этого в необходимое количество пробирок налейте пипеткой по 1.0–1.5 мл имеющихся растворителей (спирт, хлороформ, бензол, ацетон, эфир и др.) и добавьте в каждую по 20 мг исследуемого вещества. Пробирки встряхните несколько раз и данные о растворимости при комнатной температуре занесите в лабораторный журнал в виде таблицы (см. табл. 5). Затем пробирки нагрейте до кипения. Результаты растворимости зафиксируйте в таблице.

При необходимости используют смесь растворителей. Вещество растворяют при нагревании в «хорошем» растворителе и к горячему раствору добавляют нагретый «плохой» растворитель. Если раствор мутный (опалесценция*), то его нагревают и приливают «хороший» растворитель до получения прозрачного раствора. Растворы охлаждают, при этом наблюдая за количеством выпавших кристаллов. По данным наблюдения выбирают наиболее подходящий растворитель для перекристаллизации органического соединения.

Таблица 5. Определение растворимости вещества

Растворитель (смесь растворителей)	Растворимость вещества		Поведение вещества при охлаждении
	при комнатной температуре	при нагревании	

После заполнения таблицы в лабораторном журнале напишите обоснование выбора растворителя или смеси растворителей. Согласуйте свой выбор с преподавателем.

4. Перекристаллизуйте навеску вещества (обычно 0.5–1.0 г вещества) из выбранного вами растворителя в соответствии с пунктами 4–13 из лабораторной работы № 2. Отрадите все свои действия в лабораторном журнале. Обратите внимание на то, что органические растворители закипают намного быстрее, чем вода. Они могут быстро выкипать. Поэтому нужно следить, чтобы стаканчики, стоящие на песчаной бане, не оказались пустыми. Кроме того, необходимо постоянно перемешивать растворитель, чтобы избежать его перегрева, сопровождаемого резким вскипанием. Важной особенностью органических растворителей является их воспламеняемость. Поэтому необходимо предельно аккуратно выполнять все экспериментальные процедуры.

5. В лабораторном журнале оформите результаты лабораторной работы по аналогии с лабораторной работой № 2.

* Опалесценция [опал + лат. ... escentia («слабое действие», свечение)] — физическое явление рассеяния света мутной средой, обусловленное ее оптической неоднородностью; наблюдается, например, при освещении большинства коллоидных растворов.

2.1.3. Вопросы и задания к коллоквиуму на тему «Очистка твердых органических соединений»

1. Дайте понятие индивидуального (чистого) вещества. Какими способами можно подтвердить индивидуальность вещества?
2. В каком случае используется очистка органического соединения? Какие виды очистки вы знаете? От чего зависит вид очистки?
3. Что такое перекристаллизация? Для каких органических соединений используют этот вид очистки? Какова последовательность и особенности проводимых этапов кристаллизации?
4. Как правильно подобрать растворитель и какому эмпирическому правилу должен удовлетворять растворитель для перекристаллизации? Каким требованиям должен отвечать применяемый растворитель?
5. Как на практике определить количество необходимого растворителя? Каков набор посуды и оборудования для перекристаллизации при использовании в качестве растворителя: а) воды, б) высококипящего растворителя, в) низкокипящего растворителя?
6. Что такое декантация, опалесценция, маточный раствор, «затравка»?
7. Что представляет собой воронка для горячего фильтрования? В каких случаях она применяется? Что означает цвет полосы на упаковке фильтров?
8. Что необходимо предпринять в случае сильно разбавленного раствора при перекристаллизации, когда растворителем является: а) вода, б) органический растворитель?
9. Какие приемы можно использовать для образования центров кристаллизации? В каком случае пользуются этим приемом? Почему нельзя быстро охлаждать раствор, желая выделить кристаллы?
10. Зачем в лабораторной практике используется активированный уголь? Каковы особенности его применения?
11. Что собой представляет процесс сушки органических соединений? Какие способы осушения существуют? В каких случаях применяют этот процесс?
12. Перечислить основные группы осушающих химических реагентов. Каким эмпирическим правилом руководствуются при выборе осушителя? Каковы наиболее распространенные осушители?
13. В каких случаях можно использовать в качестве осушителя концентрированную серную кислоту, а в каких — нет?
14. В чем выражается недостаток гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов как осушающих агентов газов?
15. В чем преимущество сушки веществ в вакуумном эксикаторе? Как осуществляют «стравливание» вакуума в вакуум-эксикаторах?
16. Какая температура называется температурой плавления вещества? На каких приборах можно осуществить измерение температуры плавления? Какова последовательность операций при измерении температуры плавления?
17. Что такое проба смешения? В каких случаях ее применяют?
18. Дайте понятие о возгонке как методе очистки кристаллического соединения. В чем ее преимущества? Можно ли этим методом осуществлять перекристаллизацию всех кристаллических веществ?

2.2. Очистка жидких органических соединений

Понятие об индивидуальности жидкого органического соединения и способах его установления. Методы очистки жидких органических соединений. Виды перегонок (простая, фракционная, с паром, под уменьшенным давлением) и их предназначение. Экстрагирование. Теоретические основы процессов разделения жидких растворов органических и неорганических соединений (законы Коновалова, Дальтона, Нернста). Сушка жидких соединений. Осушители и их использование. Измерение температуры кипения и показателя преломления.

2.2.1. Теоретическая часть: теоретические основы различных видов перегонок

Очистка жидких соединений производится методом *перегонки* (дистилляции). *Перегонка* — это частичное испарение жидкости с последующим охлаждением и конденсацией паров. Это не только удобный способ очистки от примесей, но и способ разделения нескольких продуктов реакции, имеющих различные температуры кипения.

Температура кипения жидкости — это температура, при которой давление насыщенного пара* данной жидкости становится равным внешнему давлению. С увеличением температуры давление насыщенного пара над раствором возрастает. Когда давление насыщенного пара жидкости достигает значения внешнего давления, жидкость закипает и кипит при постоянной температуре до полного выкипания**. Поэтому температура кипения является одной из характеристик химической чистоты вещества. В основе дистилляции лежит отличие состава жидкости от состава образующегося из нее пара. Отогнанная фракция (*дистиллят*) обогащена более летучим (низкокипящим) компонентом, а не отогнанная жидкость, называемая *кубовым остатком (конденсат)*, — менее летучим (высококипящим) компонентом (см. первый закон Коновалова).

При перегонке жидкостей, кипящих при температурах выше 80 °С, используют глициериновые, масляные бани и электроплитки с закрытой спиралью. Для перегонки жидкостей с т. кип. ниже 80 °С используют нагревание на водяной бане. Водяную баню используют при перегонке эфира, ацетона, низших спиртов и других легковоспламеняющихся жидкостей.

По условиям проведения различают три вида перегонки: простая, фракционная и с водяным паром. В свою очередь, простая и фракционная перегонки могут проводиться как при атмосферном, так и при уменьшенном давлении («перегонка в вакууме»).

* Насыщенный пар — это газ, находящийся в термодинамическом равновесии с жидкостью того же состава. Это состояние, при котором число испаряющихся молекул равно количеству конденсирующихся в жидкость молекул.

** Прекращение роста температуры после начала кипения связано с тем, что при кипении вся подводимая к системе тепловая энергия тратится на превращение перегоняемого вещества в пар. Так как нагревание происходит постепенно, то и жидкость переходит в пар тоже постепенно, а не одномоментно.

Законы Коновалова

Теоретической основой процесса разделения жидких растворов, состоящих из летучих компонентов, являются **законы Коновалова** (или Гиббса — Коновалова, 1881–1884 гг.). Они устанавливают связь между составом раствора (жидкой фазы) и составом насыщенного равновесного с ним пара (паровой фазы) в зависимости от температуры и давления.

Первый закон Коновалова: пар, находящийся в равновесии с кипящей жидкостью, богаче тем компонентом, добавление которого увеличивает общее давление пара над кипящей жидкостью, то есть уменьшает температуру кипения раствора при данном давлении (пар по сравнению с жидкостью более богат летучим компонентом).

Равновесие между раствором и паром над ним описывают с помощью фазовых диаграмм зависимости температуры кипения жидкой системы от ее состава (при $p = \text{const}$). На диаграмме (рис. 19) по оси абсцисс справа налево отложена мольная доля более низкокипящего компонента, например бензола (на рис. 19 это компонент A , $t_A^\circ < t_B^\circ$). Концевые точки оси абсцисс соответствуют чистым компонентам $N_A = 1$, t_A° и $N_B = 1$, t_B° . Мольная доля компонентов A и B в растворе изменяется в диапазоне $0 < N < 1$. Кривая пара обозначена как n , а кривая жидкости — $жс$. Фигуративные точки (точки на диаграмме, которые определяют состав, фазовое состояние и температуру системы), лежащие на кривой жидкости ($жс$), характеризуют состав кипящей при данной температуре жидкости. Фигуративные точки на кривой пара (n) позволяют определить состав пара при тех же условиях. Кривые пара и жидкости разделяют диаграмму состояния системы на три области. Две из них, области пара **I** и жидкости **III**, являются гомогенными, а область **II** отражает гетерогенное состояние системы. Чтобы определить состав жидкости и пара при данной температуре, надо провести на диаграмме соответствующую прямую $t^n - t^{жс}$ параллельно оси абсцисс. Фигуративные точки пересечения этих прямых с кривыми пара и жидкости (t^n и $t^{жс}$) будут определять равновесный состав пара и жидкости двухкомпонентной системы: $N_A^n > N_B^n$; $N_A^{жс} < N_B^{жс}$.

Если повысить температуру кипения (это повышение на рис. 19 показано стрелкой), то в паре повышается мольная доля компонента B (толуол) [$(N_B^n) > N_B^n$] (рис. 19), то есть того компонента, которого в составе пара меньше, чем в жидком растворе.

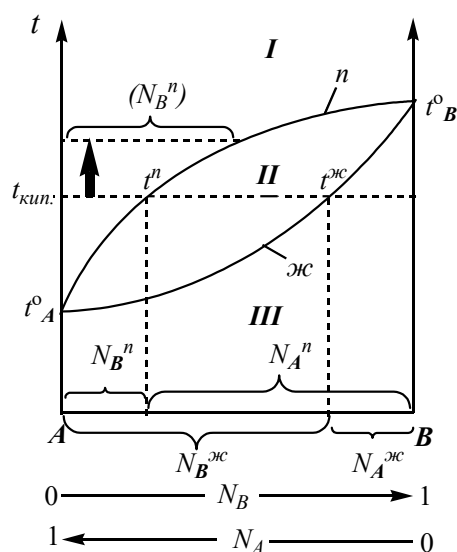


Рис. 19. Диаграмма состояния «состав — температура кипения» смеси толуол — бензол

При дальнейшем увеличении температуры (рис. 20) мольная доля высококипящего компонента B в конденсате все время будет увеличиваться, пока не достигнет единицы $[(N_B^{\text{жс}})' < (N_B^{\text{жс}})'' < (N_B^{\text{жс}})''' < 1]$. Это означает, что окончательно кубовый остаток будет состоять из одного высококипящего компонента B (толуол), а низкокипящий компонент A (бензол) полностью перейдет в дистиллят. Таким образом, жидкий раствор удастся разделить на два компонента.

В приведенных диаграммах (рис. 19, 20) отсутствуют максимумы и минимумы, что характерно для идеальных растворов, подчиняющихся закону Рауля: *парциальное давление** насыщенного пара любого компонента над жидким идеальным раствором прямо пропорционально молярной доле этого компонента в растворе: $P_A = P_A^0 \cdot N_A$; $P_B = P_B^0 \cdot N_B$, где N_A , N_B — молярные доли компонентов A и B в жидкой фазе (растворе); P_A^0 , P_B^0 — давления насыщенного пара над чистыми жидкими компонентами A и B при данной температуре.

В случае больших отклонений от закона Рауля на диаграммах состояния появляются максимумы и минимумы — азеотропные точки (на рис. 21 точка O).

Азеотропные точки — это экстремумы, в которых состав жидкости и пара одинаков. В этих точках кривые жидкости и пара пересекаются:

$$N_A^n = N_A^{\text{жс}}, N_B^n = N_B^{\text{жс}}$$

Второй закон Коновалова: точки экстремума на кривых зависимости температуры кипения от состава раствора (при $p = \text{const}$) соответствуют состоянию, при котором состав жидкости и равновесного с ней насыщенного пара одинаков.

Второму закону Коновалова отвечает диаграмма состояния, характеризующаяся наличием *азеотропной точки*. Растворы, качественный и количественный состав которых идентичен составу их насыщенного пара, называются азеотропами или нераздельно кипящими жидкостями. Каждый азеотроп имеет характерную температуру кипения. Температура кипения азеотропа либо выше температуры кипения любого из его компонентов (отрицательный азеотроп), либо ниже температуры кипения любого из его компонентов (положительный азеотроп).

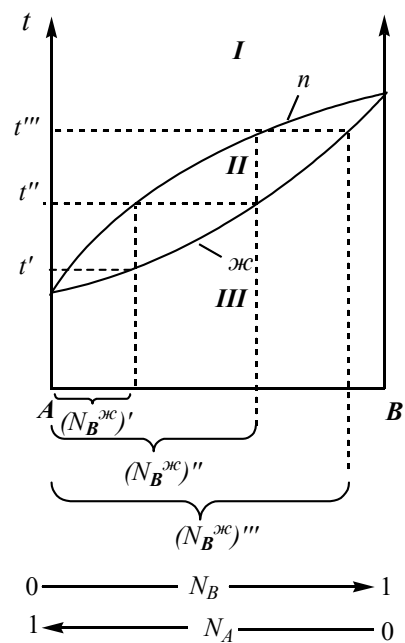


Рис. 20. Диаграмма состояния «состав — температура кипения» смеси толуол — бензол

* *Парциальное давление* (лат. *partialis* — частичный) — это давление, которое имел бы компонент насыщенного пара, если бы он один занимал объем, равный объему, занимаемому насыщенным паром при той же температуре.

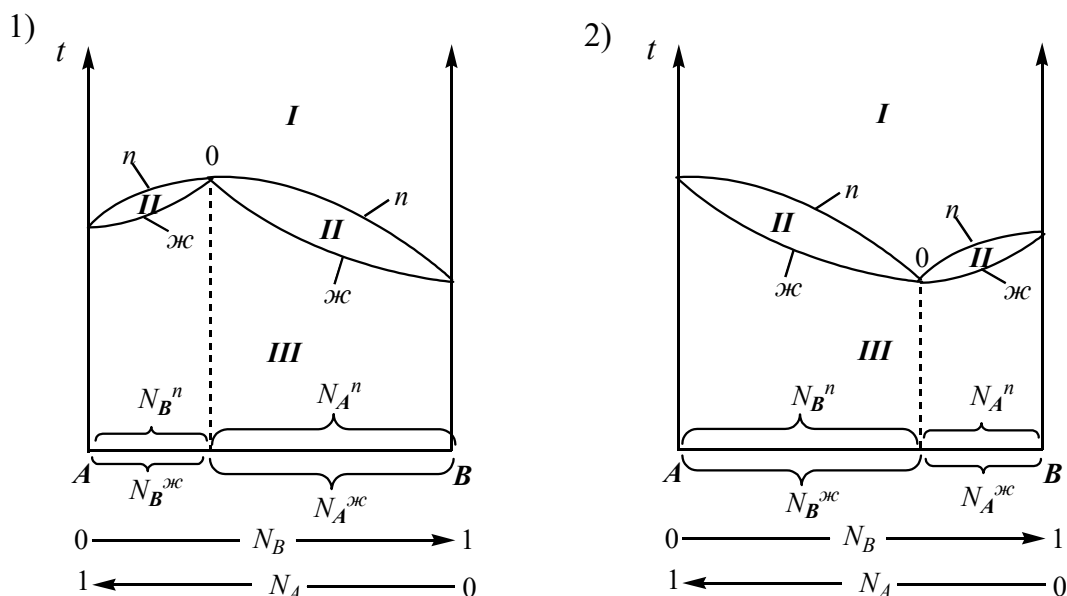


Рис. 21. Диаграммы состояния «состав — температура кипения» азеотропов:

- 1) отрицательный азеотроп — с максимумом т. кип. в азеотропной точке,
- 2) положительный азеотроп — с минимумом т. кип. в азеотропной точке

Диаграмма (1) характерна для смесей: ацетон — хлороформ, HNO_3 — H_2O , HCl — H_2O и др. При перегонке таких азеотропов будет отгоняться компонент смеси, взятый в избытке по отношению к составу азеотропа, а азеотроп останется в колбе. Например, если взять 15%-ный раствор HCl , то отгоняться будет вода, а в колбе останется азеотроп, который при температуре кипения 110.15°C состоит из 20.3% HCl и 79.7% H_2O .

Диаграмма (2) характерна для смеси этанол — вода. При перегонке таких азеотропов будет отгоняться азеотроп, а в колбе останется вещество, взятое в избытке по отношению к азеотропу. Например, если перегонять водку (40%-ный раствор этанола в воде), то будет отгоняться азеотроп (96% спирта и 4% воды), а в колбе в конечном итоге останется только вода, так как т. кип. азеотропа этанола с водой 78.3°C , а чистого этанола — 78.45°C .

Простая и фракционная перегонка при атмосферном давлении

Простая перегонка — это процесс частичного испарения разделяемой смеси жидкостей и последующей конденсации образующихся паров, осуществляемой однократно или многократно.

Фракционная перегонка (ректификация) — это процесс разделения жидких смесей, основанный на различной летучести компонентов и организованный в противоточной колонне при многократном взаимодействии восходящего потока пара и нисходящего потока жидкости.

А) Простая перегонка применяется для очистки жидких веществ от нелетучих или труднолетучих примесей или для разделения смесей жидкостей с разницей температур кипения более 50°C . Установка для простой перегонки состоит из нагревательного прибора, колбы Вюрца (или круглодонной колбы, снабженной насадкой Вюрца), термометра, нисходящего холодильника, аллонжа и колбы-приемника (рис. 22).

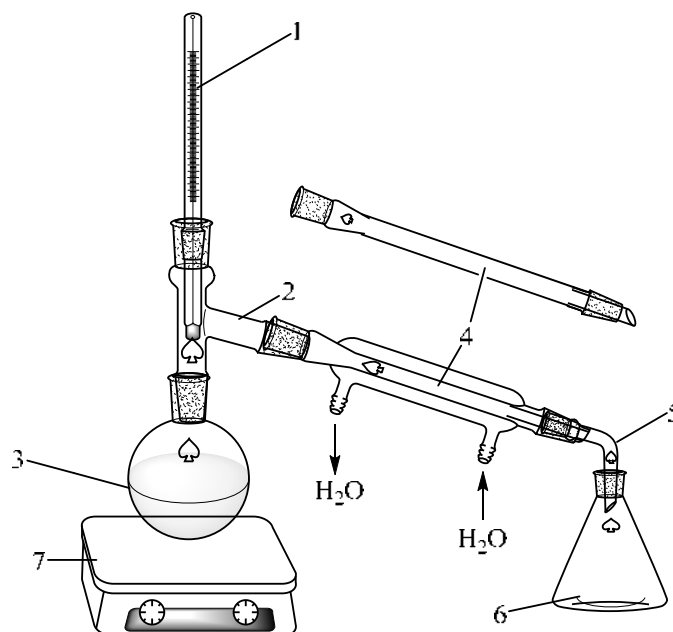


Рис. 22. Установка для простой перегонки: 1 — термометр, 2 — насадка Вюрца, 3 — круглодонная колба, 4 — холодильник Либиха или воздушный холодильник, 5 — аллонж, 6 — приемник, 7 — электроплитка

Перегонная колба заполняется перегоняемой жидкостью не более чем на $2/3$ объема. Термометр подбирают так, чтобы максимальная температура измерения превышала температуру кипения перегоняемого вещества не менее чем на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Холодильник подбирают в зависимости от температуры кипения перегоняемого вещества. Если она ниже $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, то чаще всего используют холодильник Либиха с водяным охлаждением (рис. 22). Если же температура кипения вещества выше $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, то применяют воздушный холодильник, представляющий собой стеклянную трубку. В этом случае охлаждение происходит за счет температуры окружающей среды.

Б) Фракционная перегонка (ректификация) применяется для разделения смесей жидкостей с разницей температур кипения менее $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Схема лабораторной ректификационной установки отличается от установки для простой перегонки наличием дефлегматора (рис. 23).

Дефлегматор («елочка», насадка Вигре) — это специальная стеклянная колонна с неровными стенками; можно также использовать трубки, набитые кольцами Рашига. В таких колоннах поднимающиеся пары взаимодействуют со стекающей навстречу им жидкостью (*флегмой*), образующейся в результате частичной конденсации паров на неровностях стенок дефлегматора или кольцах Рашига. В результате многократного повторения процессов испарения и конденсации пары обогащаются легкокипящим компонентом, а высококипящий компонент стекает вместе с флегмой в перегонную колбу. Это позволяет разделять компоненты смеси с очень близкими температурами кипения (различие в температурах кипения до $10\text{ }^{\circ}\text{C}$).

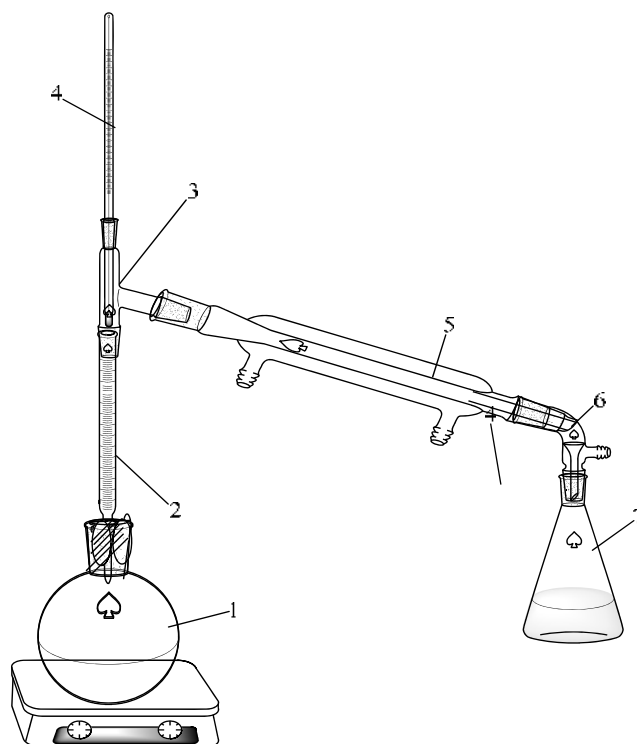


Рис. 23. Установка для фракционной перегонки: 1 — круглодонная колба, 2 — дефлегматор, 3 — насадка Вюрца, 4 — термометр, 5 — холодильник Либиха, 6 — аллонж, 7 — приемник

Дефлегматор должен быть термоизолирован, чтобы происходящие в нем процессы протекали в условиях, максимально приближенных к адиабатическим. При значительном внешнем охлаждении его правильная работа невозможна. Поэтому дефлегматор обматывают термоизолирующей (асбестовой) нитью или стеклотканью. Эффективность работы дефлегматора зависит также и от количества флегмы, поступающей на орошение. Наилучшее разделение достигается при очень медленной перегонке (10 капель в минуту).

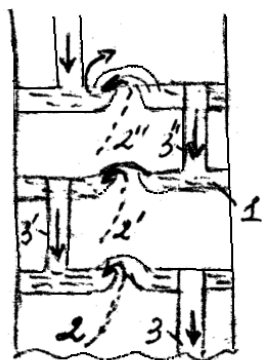


Рис. 24. Устройство ректификационной колонки: 1 — тарелки, 2 — поток пара, 3 — стекающий конденсат

Ректификация широко применяется как в лабораторной практике, так и на производстве. Она дает возможность получать в чистом виде или хотя бы обогащенном состоянии составные части исходного раствора. Так, ректификацией каменноугольной смолы или нефти получают фракции, содержащие в своем составе различные углеводороды, представляющие собой гораздо большую ценность, чем исходные смеси. Промышленную ректификацию проводят в *ректификационных колоннах*, принцип работы которых аналогичен принципу работы дефлегматора: в колонне на специальных *тарелках* происходит образование конденсата. Он стекает вниз навстречу парам перегоняемой смеси,

обогащая их в противотоке летучими компонентами. В результате многократного взаимодействия пара и жидкости дистиллят, который скапливается в верхней части колонны, содержит почти чистый легколетучий компонент, а в ниж-

ней части колонны собирается кубовый остаток, содержащий почти чистый труднолетучий компонент.

Количественной характеристикой эффективности процесса разделения компонентов смеси в ректификационной колонне является флегмовое число (коэффициент орошения). *Флегмовое число* (F) — это отношение количества жидкости, стекающей с любой тарелки в концентрационной секции колонны (от места ввода сырья до отбора верхнего продукта — дистиллята) (g , кг/с), к количеству отбираемого дистиллята (D , кг/с):

$$F = \frac{g}{D}$$

Значение флегмового числа характеризует производительность ректификационной колонны. Так, если представить, что весь дистиллят в виде флегмы возвращается в перегонную колбу, то флегмовое число будет равно бесконечности. Если же возврата флегмы вообще не будет ($g = 0$), то флегмовое число будет равно нулю. Таким образом, чем выше флегмовое число, тем выше эффективность разделения компонентов смеси в ректификационной колонне.

Рефрактометрия

Индивидуальность жидкого соединения проверяют по температуре кипения (t , кип. °С) и *показателю преломления* (n_D^{20}). Луч, проходя через границу между средами, преломляется, то есть меняет свое направление по закону Снеллиуса:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Таким образом, показатель преломления — это отношение синуса угла падения луча монохроматического света из одной среды на границу между средами ($\sin \alpha$) к синусу угла преломления луча света в другой среде ($\sin \beta$) (рис. 25).

Обычно показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени (D-линии, 5893 Å). Температуру и длину волны (или спектральную линию) отмечают индексами, например n_D^{20} (по ГОСТу t , кип. измеряют при 20 °С). Показатель преломления зависит от температуры. Обычно повышение температуры на 1 °С уменьшает показатель преломления на 0.0005, соответственно понижение температуры на 1 °С увеличивает его на 0.0005.

Для установления значения показателя преломления используется метод рефрактометрии (от лат. *refractus* — преломленный) и прибор — рефрактометр (рис. 26).

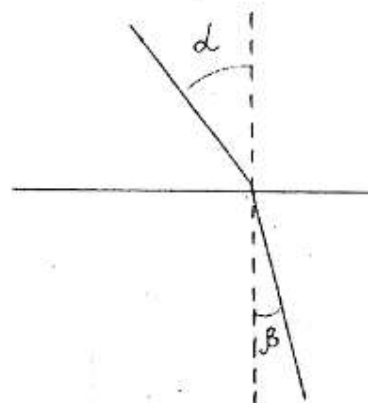


Рис. 25. Преломление света на границе двух сред

Правила работы с рефрактометром

1. Установите рефрактометр как можно ближе к источнику света. Убедитесь, что шкала и перекрещивающиеся линии над ней хорошо видны в окуляр. Освещенность шкалы можно регулировать поворотом зеркала 11 (рис. 26).

2. Раскройте рефрактометрический блок и протрите полированные поверхности измерительной призмы ватой, смоченной диэтиловым эфиром.

3. После высыхания эфира на поверхность измерительной призмы палочкой или пипеткой, не касаясь поверхности, нанесите несколько капель исследуемой жидкости.

4. Медленно опустите осветительную призму и прижмите ее крючком.

5. Вращением маховика грубой настройки наведите границу света и тени на место пересечения перекрещивающихся линий. Если граница света и тени не четкая, то добавьте четкости медленным вращением маховика тонкой настройки.

6. Значение показателя преломления показывает неподвижный штрих, пересекающий шкалу в центральной области. Запишите это значение с точностью до четвертого знака после запятой. Например, значение показателя преломления для воды можно записать так: $n_D^{20} = 1.3333$.

7. Раскройте рефрактометрический блок и протрите полированные поверхности измерительной призмы ватой, смоченной диэтиловым эфиром. Перед закрытием рефрактометрического блока между осветительной и измерительной призмами положите кусочек сухой чистой ваты.

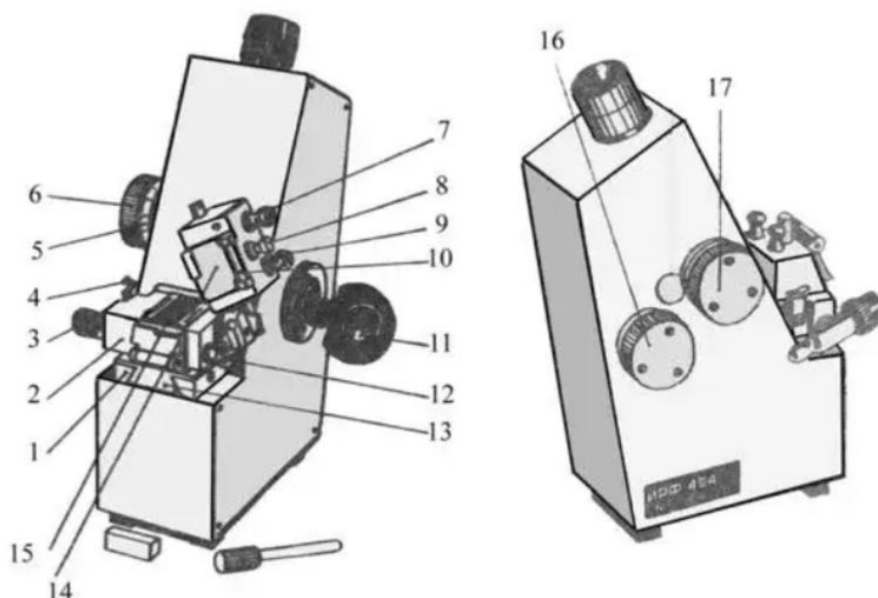


Рис. 26. Устройство рефрактометра типа ИРФ-454: 1 — направляющая, 2 — рефрактометрический блок (состоит из осветительной и измерительной призм), 3 — штуцер, 4 — крючок, 5 — шкала, 6 — нониус, 7 — штуцер, 8 — рукоятка, 9 — штуцер, 10 — шарнир, 11 — зеркало, 12 — штуцер, 13 — направляющая, 14 — заслонка, 15 — зеркало, 16 — маховик грубой настройки, 17 — маховик тонкой настройки

Перегонка при уменьшенном давлении. Отгонка растворителей

Перегонка при уменьшенном давлении

Простую и фракционную перегонку при атмосферном давлении обычно применяют для очистки и разделения веществ с температурами кипения до 130 °С. При более высокой температуре кипения вещества возникает опасность его термического разложения, поэтому для очистки (перегонки) высококипящих жидкостей (> 130 °С) или жидкостей, разлагающихся при температуре кипения, используют простую или фракционную перегонку при уменьшенном давлении — *вакуумную перегонку*.

Для создания вакуума применяются водоструйный или масляный насос. Водоструйный насос (аспиратор) понижает давление до 10–30 мм рт. ст. При уменьшении давления температура кипения перегоняемого вещества понижается, что позволяет перегонять высококипящие жидкости и масла.

Эмпирическое правило гласит, что снижение внешнего давления вдвое ведет к уменьшению т. кип. на 15–20 °С. Например, анилин (т. пл. 180 °С) при 25 мм рт. ст. имеет т. кип. около 80 °С.

Более точно температуру кипения вещества устанавливают с помощью номограммы (рис. 27). Она дает возможность примерно определить значение температур кипения при любом вакууме, если известна температура кипения вещества при атмосферном давлении. Если провести на номограмме прямую линию так, чтобы она проходила через значение выбранного для работы остаточного давления, то точка пересечения прямой линии с левой шкалой дает значение температуры кипения вещества в вакууме при данном остаточном давлении (рис. 27).

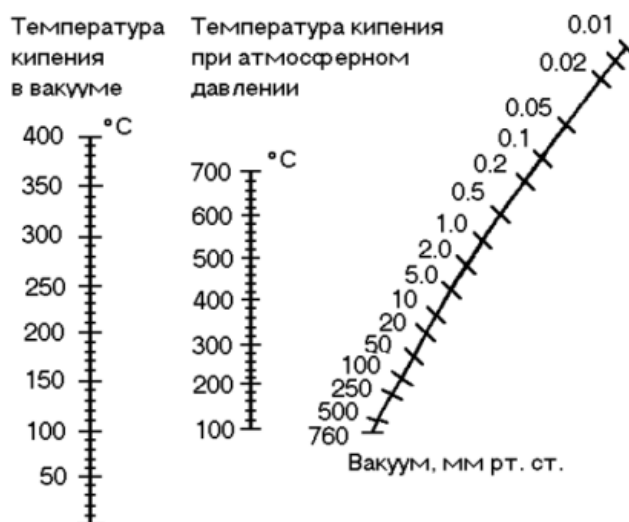


Рис. 27. Номограмма для определения температуры кипения вещества при уменьшенном давлении p (мм рт. ст.)

Жидкость, предназначенная для вакуумной перегонки, не должна содержать легкокипящих растворителей. Их предварительно отгоняют, так как при возникновении вакуума резкое снижение давления приведет к неконтролируемому вспениванию содержимого колбы и его выбросу через дефлегматор в холодильник и приемники (см. «Отгонка растворителей»).

Установка для перегонки под вакуумом (рис. 28) содержит в своем составе колбу Кляйзена или одногорлую сердцевидную колбу с насадкой Кляйзена, одно горло которой предназначено для термометра, а другое — для капилляра.

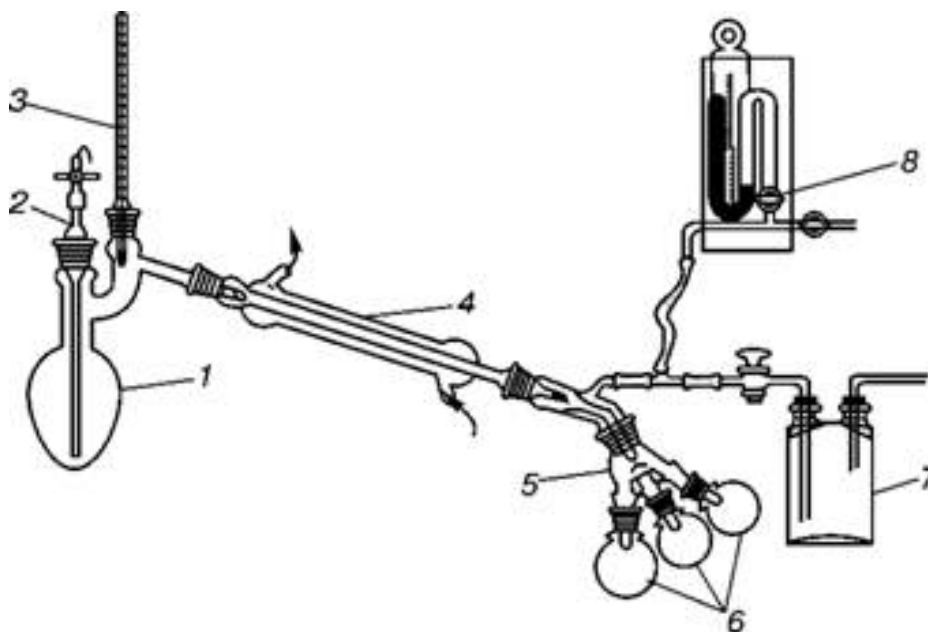


Рис. 28. Установка для перегонки в вакууме: 1 — колба, 2 — капилляр, 3 — термометр, 4 — холодильник, 5 — аллонж «паук», 6 — приемники, 7 — предохранительная склянка Вульфа, 8 — ртутный манометр

Для каждой перегонки используют новый капилляр, который необходим для сообщения системы с атмосферой с целью выравнивания резких перепадов давления и для равномерного кипения жидкости. Перед использованием капилляр следует проверить на его пригодность. Поток мелких пузырьков из капилляра способствует равномерному кипению. Поэтому при вакуумной перегонке «кипелки» не используют. Капилляр погружают в колбу после ее загрузки и подключения к системе вакуумного шланга так, чтобы он не доходил до дна колбы 2–3 мм. При этом через капилляр в прибор начинает непрерывно поступать воздух или инертный газ (если вещество разлагается в присутствии воздуха); в последнем случае капилляр подсоединяют к газометру. Количество воздуха (инертного газа), поступающего через капилляр, можно регулировать зажимом на куске шланга, который насаживается на выступающую верхнюю часть капилляра. Слишком широкий капилляр не дает хорошего вакуума.

При перегонке в вакууме вместо простого аллонжа используют так называемый «паук», который представляет собой аллонж с несколькими отводами и позволяет собирать несколько порций дистиллята без отключения установки. Поворот «паука» при смене приемника должен происходить без усилия. Приемники должны быть только круглодонными и не иметь царапин. Плоскодонные колбы не выдерживают внешнего давления.

После сборки установку проверяют на герметичность, подключая к вакуумному насосу и фиксируя показания манометра. Перегонка возможна в том случае, если в системе создается разрежение менее 30 мм рт. ст. После провер-

ки вакуум отключают, а в колбу вносят перегоняемое вещество не более $\frac{1}{2}$ объема колбы. Затем снова подключают вакуум, колбу нагревают и осуществляют перегонку: сначала собирают предгон, а при установившейся на одном уровне температуре — основную фракцию. После завершения перегонки вакуум отключают от прибора только после его охлаждения.

Правила работы с установками при пониженном давлении

1. Работа под вакуумом осуществляется в вытяжном шкафу. Работающие должны использовать защитные очки или маску.

2. Во время перегонки в вакууме нужно следить: а) за «работой» капилляра (если воздух перестает поступать, перегонку немедленно прекращают); б) за данными манометра и температурой паров перегоняемого вещества, а также за температурой бани; в) за парами, которые должны полностью конденсироваться в холодильнике и не попадать в шланг, связывающий «паук» с насосом; г) за тем, чтобы конденсат не кристаллизовался в холодильнике, пауке и отводных трубках, соединяющих паук с приемниками.

3. Категорически запрещается при работе под вакуумом осуществлять какие-либо исправления в перегонной установке.

4. После окончания перегонки прибору дают остыть, и только после этого следует отсоединять вакуумный шланг от паука. Шланг отсоединяют постепенно, чтобы не было резкого напора атмосферного воздуха.

Отгонка растворителей

Отгонка растворителя из реакционной смеси может осуществляться с помощью прибора для перегонки жидкости при атмосферном давлении (если т. кип. растворителя менее 80 °С) или на роторном (ротационном) испарителе при пониженном давлении (рис. 29) (если т. кип. растворителя 50–120 °С).

Роторный испаритель представляет собой устройство для быстрого удаления растворителей в вакууме. Перед началом отгонки обратный холодильник, входящий в состав прибора, следует подключить к водопроводу, а сам прибор — к водоструйному насосу. Раствор, подлежащий выпариванию, помещают в круглодонную колбу (не более $\frac{1}{2}$ объема) и подсоединяют колбу к шлифу стеклянной трубки в наклонном положении. Колбу погружают в водяную баню на $\frac{1}{3}$ и включают мотор («ротор»), вращающий колбу вокруг своей оси. Раствор в колбе постепенно нагревается, а вращение колбы способствует равномерному и быстрому испарению нагретого растворителя с ее стенок. Пары кипящего растворителя поступают в обратный холодильник. Там они конденсируются, а образовавшийся конденсат стекает в приемную колбу. Как только начинает отгоняться конденсат, нагревание прекращают, а температуру бани поддерживают на том же уровне. Далее поддерживают температуру бани на одном уровне. Пониженное давление в роторном испарителе позволяет легко удалить растворители с т. кип. до 100 °С при температуре бани 50–60 °С.

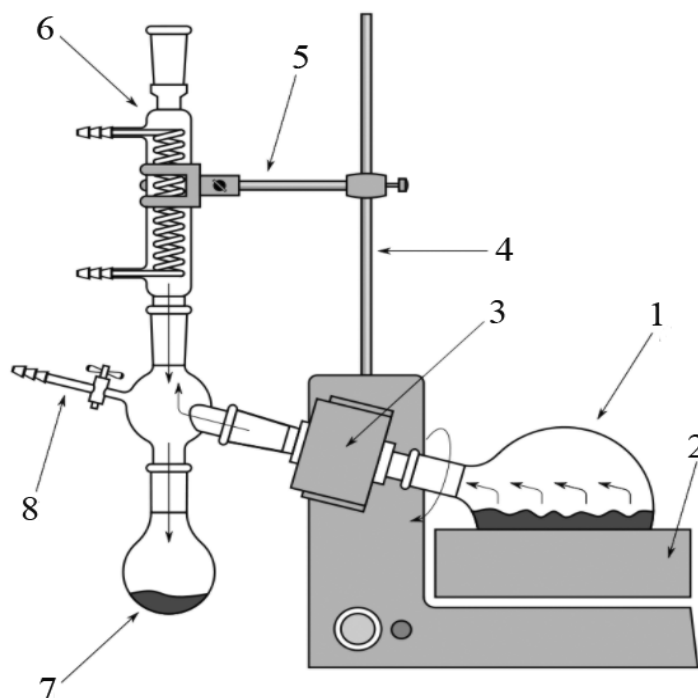


Рис. 29. Устройство роторного испарителя: 1 — круглодонная колба с раствором вещества, 2 — водяная баня, 3 — двигатель (ротор), вращающий колбу, 4 — штатив, 5 — лапка штатива, 6 — обратный холодильник, 7 — колба-приемник, 8 — отвод для подключения к вакуумному насосу с краном

Перегонка с водяным паром. Экстракция и сушка жидкостей

Перегонка с водяным паром

Перегонка с водяным паром заключается в пропускании струи пара через перегоняемое вещество и применяется для очистки органических соединений, нерастворимых или трудно растворимых в воде*, от нелетучих смолистых органических и неорганических примесей.

Независимо от температуры кипения веществ их перегонка с водяным паром протекает при температуре ниже 100 °С при атмосферном давлении. Это обуславливает возможность очистки высококипящих веществ, чувствительных к нагреванию и не выдерживающих простой перегонки.

Теоретической основой перегонки с водяным паром является **закон Д. Дальтона**: общее давление насыщенного пара двух несмешивающихся жидкостей (P) равно сумме парциальных давлений ее компонентов (p_1 и p_2):

$$P = p_1 + p_2$$

Таким образом, общее давление пара над смесью равно сумме упругостей паров компонентов при данной температуре. Это давление не зависит от соотношения компонентов в смеси, поскольку величины p_1 и p_2 не зависят от количеств жидкостей. Когда общее давление станет равным атмосферному давлению, смесь закипит. При этом температура кипения смеси двух несмешивающихся жидкостей всегда будет ниже температур кипения каждого из компонентов смеси, так как P больше, чем p_1 и p_2 .

* Перегоняемое органическое соединение не должно химически взаимодействовать с водой.

Состав пара над кипящей смесью можно вычислить, учитывая, что число молекул каждого компонента в таком паре пропорционально парциальному давлению компонента при данной температуре (т. е. при температуре кипения смеси). Пусть n_1 и n_2 — количества жидкости и воды в молях, содержащиеся в данном объеме пара. Тогда состав пара определяется отношением $n_1/n_2 = p_1/p_2$, где p_1 и p_2 — парциальные давления паров перегоняемой жидкости и воды при температуре кипения смеси. Однако $n_1 = m_1/M_1$ и $n_2 = m_2/M_2$, где m_1 и m_2 — массы жидкости и воды в данном объеме пара, а M_1 и M_2 — молекулярные массы тех же веществ. Отсюда следует, что:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 p_1}{M_2 p_2}.$$

Так как относительные веса перегоняемой жидкости и воды в паровой фазе равны их относительным массам в дистилляте, то при перегонке получается эмульсия, содержащая количества жидкости и воды, прямо пропорциональные парциальным давлениям паров указанных веществ и их молекулярным массам. Таким образом, состав пара не зависит от состава жидкой смеси. Температура кипения смеси остается постоянной до тех пор, пока не исчезнет один из компонентов, после чего она скачком повышается до точки кипения второго компонента.

Выгодность применения перегонки с водяным паром обусловлена малым молекулярным весом воды ($M_2 = 18$ г/моль) и низким парциальным давлением водяного пара p_2 . Из-за малого значения произведения $M_2 \cdot p_2$ значение m_1 увеличивается. Благодаря этому такой метод очистки целесообразно применять к веществам, имеющим большой молекулярный вес M_1 и малую упругость пара p_1 .

Например, анилин при атмосферном давлении кипит при 184.4 °С, а смесь анилина с водой закипает при 98.5 °С. При этой температуре давление паров воды равно 720 мм рт. ст., анилина — 40 мм рт. ст. (табл. 6). Молекулярная масса анилина равна 93, воды — 18. Следовательно, на каждые 10 г воды (m_2) в дистилляте будет содержаться 2.9 г анилина (m_1): $m_1/10 = 93 \cdot 40 / (18 \cdot 720)$. Таким образом, состав дистиллята будет: $2.9 \cdot 100 / 13.1 = 22.1$ % анилина и 77.9 % воды. В действительности с паром переходит несколько меньшее количество анилина, так как анилин заметно растворим в воде (в 100 г воды растворяется около 3 г анилина), поэтому давление пара анилина несколько понижено.

Таблица 6. Вещества, перегоняемые с водяным паром

Вещество	Температура кипения, °С		Давление паров воды в мм рт. ст.
	чистого вещества	смеси вещества водяным паром	
Анилин	184	98.5	720
Фенол	182	98.6	720
Нитробензол	210.9	99.3	733

Установка для перегонки с водяным паром состоит из нагревательного прибора, колбы-парообразователя, перегонной колбы, нисходящего холодиль-

ника, аллонжа и колбы-приемника (рис. 30). Парообразователь (можно использовать круглодонную колбу или колбу Кляйзена) снабжен двумя трубками. Трубка, доходящая до дна колбы, обеспечивает выравнивание давления снаружи и внутри колбы, а по короткой трубке пар из парообразователя поступает в перегонную колбу. Перегонная колба заполняется перегоняемой жидкостью не более чем на 2/3 объема. Перегонная колба снабжена двумя стеклянными трубками. По длинной трубке, доходящей до дна колбы, поступает водяной пар из парообразователя и проходит через перегоняемое вещество. Поток пара создает центры кипения, поэтому кипелки при перегонке с водяным паром не используются. По короткой трубке смесь водяного пара с парами перегоняемого вещества попадает в нисходящий холодильник, в котором происходит конденсация пара и образуется эмульсия, стекающая в колбу-приемник.

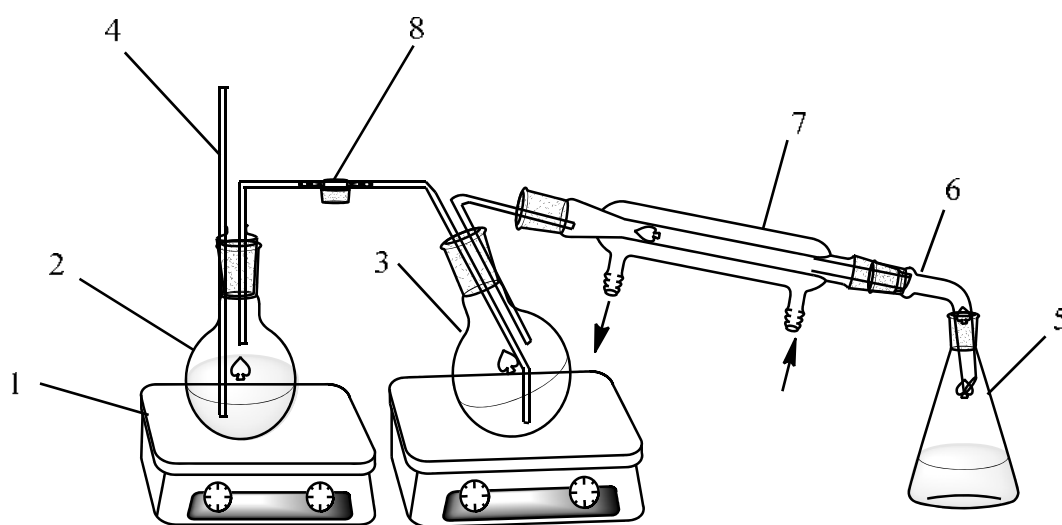


Рис. 30. Установка для перегонки с водяным паром: 1 — плитка, 2 — парообразователь, 3 — перегонная колба, 4 — предохранительная трубка, 5 — колба-приемник, 6 — аллонж, 7 — холодильник Либиха, 8 — тройник с краном (или резиновый шланг)

Перегонку, как правило, ведут до тех пор, пока в дистиллят не начинает переходить только вода. После этого парообразователь отключают от перегонной колбы (или открывают зажим) и лишь потом прекращают нагревание парообразователя. В результате перегонки с водяным паром получают эмульсию отогнанного вещества в воде. Для отделения чистого вещества от воды применяют метод экстракции.

Экстракция

Экстракция (от лат. *extraho* — извлекаю) — это извлечение вещества из раствора или сухой смеси с помощью растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с исходной смесью. Экстракция используется для очистки веществ от примесей, а также для разделения смесей веществ.

Теоретической основой экстракции является **закон распределения Нернста**, описывающий распределение вещества между двумя жидкими фазами:

отношение концентрации растворенного вещества в двух равновесных жидких фазах является величиной постоянной:

$$K = \frac{C_a}{C_b}, \text{ где } K — \text{коэффициент распределения.}$$

Растворитель, применяемый для экстракции, должен лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого это вещество экстрагируется. Следовательно, экстракция вещества легко осуществляется в том случае, когда коэффициент распределения значительно отличается от 1 ($K > 100$).

Экстракция может быть разовой (однократной или многократной) или непрерывной.

Разовая экстракция из раствора осуществляется путем его промывки экстрагентом в делительной воронке. Делительная воронка представляет собой сосуд с пробкой и краном для слива нижнего слоя жидкости (рис. 31).

Чаще всего экстракции подвергают водные растворы. Раствор, подлежащий экстракции, помещают в делительную воронку, в которую наливают и экстрагирующий растворитель, при этом воронка заполняется не более чем на 2/3. Как правило, объем экстрагируемой жидкости составляет от 1/3 до 1/5 объема экстрагируемого раствора. Верхний тубус делительной воронки закрывают

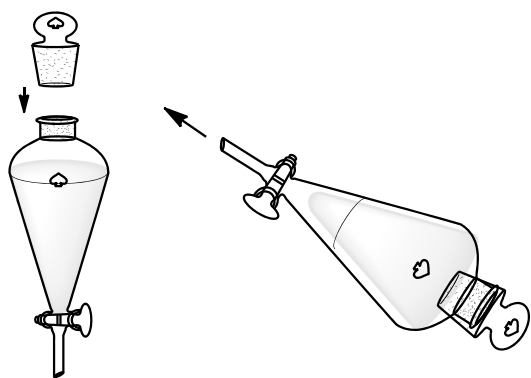


Рис. 31. Делительные воронки в рабочем состоянии

пробкой и осторожно встряхивают воронку, придерживая пробку и кран руками. Затем делительную воронку поворачивают пробкой вниз и для выравнивания давления в воронке осторожно открывают кран*. Эту операцию проводят до тех пор, пока воздушное пространство делительной воронки не будет насыщено парами, и, следовательно, давление в воронке больше не будет изменяться. После чего воронку энергично встряхивают в течение 1–2 минут. Затем делительную воронку закрепляют в

вертикальном положении (в кольце или лапкой) и оставляют стоять до полного разделения слоев. Нижний слой спускают через кран в одну приемную колбу, а оставшийся в воронке верхний слой — в другую приемную колбу. Следует помнить, что при спуске нижнего слоя верхнее отверстие делительной воронки должно быть открытым. Для разделения слоев может потребоваться много времени, если взбалтывание было слишком энергичным и образовалась эмульсия. Эмульсию можно разрушить при добавлении нескольких капель амилового спирта, пентанола, октанола или небольшого количества нейтрального электролита, например, хлорида натрия (который растворяется в водном слое). Предпочтительным для разрушения эмульсии является длительное отстаивание.

* Давление в воронке можно выравнивать с помощью специальных пробок, имеющих боковое отверстие, путем совмещения этого отверстия с отверстием на шлифе делительной воронки.

Процесс экстракции обычно повторяют 3–5 раз, объединяя порции экстракта для дальнейшей обработки. В том случае, если неясно, какой из слоев водный, каплю жидкости какого-либо слоя добавляют в пробирку с водой. Важно во всех случаях хранить оба слоя до завершения работы. Чтобы определить, закончилось экстрагирование или нет, несколько капель последней порции экстракта упаривают на часовом стекле досуха. Если проба испаряется без остатка, экстрагирование прекращают. Если экстракты содержат примеси, обладающие кислотно-основными свойствами, то такие экстракты обычно промывают в делительной воронке щелочным или кислотным водным раствором, а затем водой.

Для экстракции из водных растворов применяют органические растворители (диэтиловый эфир, бензол, хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод). В некоторых случаях экстракция из воды осложняется тем, что требуемое вещество растворяется в воде, и поэтому его часть остается в обоих слоях, тогда как оно должно полностью перейти в органический слой. Для уменьшения растворимости экстрагируемых веществ в воде перед экстракцией их водные растворы насыщают сульфатом аммония (для кислых веществ) или хлоридом натрия (для нейтральных или основных веществ). Такой прием называется *высаливанием*.

Нужно отметить, что в процессе экстракции из водных растворов невозможно полностью избавиться от воды. Поэтому полученные экстракты обычно сушат.

Непрерывная экстракция по Сокслету применяется для извлечения индивидуального вещества или определенной смеси (экстракта) из сухих продуктов. Для непрерывной экстракции используют аппарат Сокслета (рис. 32). Он состоит из колбы с растворителем, экстрактора и обратного холодильника. Экстрактор — главная часть прибора. Он состоит из центральной трубки и двух боковых. Пары, образующиеся при кипении растворителя, поднимаются по одной из двух боковых трубок и попадают в холодильник. Растворитель конденсируется наверху в холодильнике и стекает каплями в нижнюю часть центральной трубки, где предварительно устанавливают гильзу из пористого материала с сухой смесью, из которой извлекают экстракт. С другой стороны из центральной трубки выходит вторая боковая трубка — сифон. Сифон вторым концом опущен в емкость с кипящим растворителем. Как только уровень жидкости над гильзой становится выше трубки сифона, жидкость с рас-

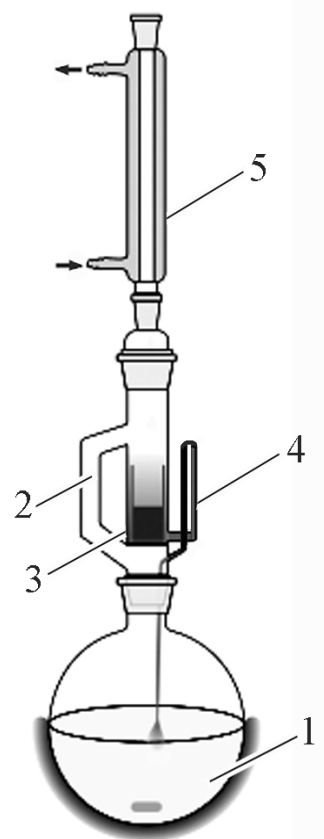


Рис. 32. Аппарат Сокслета: 1 — колба с растворителем и кипелками, 2 — трубка для паров растворителя, 3 — гильза с сухой смесью, 4 — сифон, 5 — обратный холодильник

творенным веществом начинает стекать в емкость с кипящим растворителем. Постепенно кипящий растворитель обогащается экстрагируемым веществом.

Таким образом, в результате разовой или непрерывной экстракции получают экстракты — растворы чистых веществ в органических растворителях. Затем растворители упаривают на роторном испарителе и получают чистые вещества.

Сушка жидкостей

А) Сушка жидкостей с помощью веществ-осушителей. Для осушки жидкостей используются те же осушители, что и для осушки кристаллических веществ. Осушители связывают воду, растворенную в органических соединениях. Основное требование к осушающим веществам состоит в том, что они не должны взаимодействовать ни с растворителем, ни с растворенными в нем веществами. В таблице 4 приведены сведения об осушителях для различных классов органических соединений.

Осушитель вносят в колбу с веществом, которое необходимо осушить. Если в процессе сушки не выделяются газообразные вещества, то колбу закрывают пробкой, а если выделяются — пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка. Сушка продолжается несколько часов или день, при этом время от времени встряхивают колбу. В некоторых случаях для ускорения сушки осушаемую жидкость нагревают с осушающим веществом в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. После окончания сушки жидкость фильтруют или сливают декантацией и подвергают перегонке под вакуумом.

Б) Сушка жидкостей перегонкой. Жидкости, дающие с водой азеотропные смеси, осушаются перегонкой. Так, например, при перегонке бензола, содержащего небольшое количество воды, вначале отгоняется азеотропная смесь (29.9% воды и 70.4% бензола), кипящая при 69.3 °С, и лишь после полного удаления воды начинает отгоняться бензол (т. кип. 80.3 °С). Так сушат и гомологи бензола, четыреххлористый углерод, бензин и т. д.

В) Сушка жидкостей путем отгонки растворителя на роторном испарителе. Такую сушку используют для высококипящих жидкостей, имеющих температуру кипения намного выше 100 °С. В этом случае в приемную колбу роторного испарителя будет отгоняться вода, а сухое вещество будет оставаться в колбе.

2.2.2. Экспериментальная часть

Упражнения по очистке жидких органических соединений методом перегонки: низко- и высококипящих жидкостей при атмосферном и пониженном давлении (простая перегонка и перегонка под вакуумом), с использованием дефлегматора (фракционная перегонка) и пара (перегонка с паром). Отработка навыков экстракции и высаливания. Определение показателя преломления исходных и перегнанных жидкостей (растворителей).

Лабораторная работа № 4. Простая перегонка низко- и высококипящих жидкостей при атмосферном давлении

Реактивы: низкокипящие жидкости — этанол, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бензол, гексан, хлороформ, тетрахлорметан; высококипящая жидкость — анилин.

Лабораторное оборудование и посуда: колба Вюрца (одnogорлая круглодонная колба и насадка Вюрца), холодильники (Либиха, воздушные), круглодонные колбы на шлифах, форштоссы, воронки, термометры на 150–250 °С, приемники, кипелки, рефрактометр, стеклоткань, электрические плитки, водяные и песчаные бани.

Комментарий: каждый обучающийся должен осуществить перегонку двух веществ — низко- и высококипящего. Для каждого вида перегонки должен быть оформлен ход работы по представленному ниже плану.

Ход работы

1. Запишите название работы в лабораторный журнал. Далее по ходу выполнения работы фиксируйте в журнале все ее этапы.
2. Запишите в журнал название перегоняемого вещества, структурную формулу и найденные для него в справочнике: $t_{\text{кип.}}$ и n_D^{20} .
3. Определите условия перегонки и ее вид (с воздушным или водяным холодильником, на водяной или песчаной бане и др.). Запишите в лабораторный журнал обоснование вашего выбора.
4. Соберите установку для простой перегонки при атмосферном давлении, как показано на рисунке 22. Зарисуйте установку в лабораторный журнал, подпишите ее части.

Для сборки установки вам понадобится три штатива. Штативы должны стоять на одной линии. К первому штативу с помощью муфты и лапки за горловину крепится перегонная колба Вюрца (или одnogорлая круглодонная колба, снабженная насадкой Вюрца). Горловину перегонной колбы предварительно следует обернуть широкой резинкой, чтобы предотвратить пережатие и увеличить надежность крепления. Колбу снабжают термометром, кончик которого должен быть на 0.5 см ниже отводной трубки. Под колбой на основании штатива располагают нагревательный прибор (колбонагреватель, плитку, баню). Ко второму штативу с помощью муфты и лапки (обычно используют трехпальцевую лапку) за среднюю часть крепится холодильник*. К холодильнику присо-

* Водяной холодильник Либиха необходимо подключить к водопроводу. Причем вода в холодильник должна поступать в нижний отвод и выходить из верхнего.

единяют аллонж и фиксируют его с помощью резинки. Аккуратно присоединяют холодильник к отводу колбы или насадки Вюрца. Перед соединением керны шлифов рекомендуется смазывать вазелином. Третий штатив снабжают кольцом с сеткой, на которую ставят плоскодонную коническую колбу-приемник. Кончик аллонжа должен заходить в колбу-приемник.

5. Покажите собранную установку преподавателю и получите разрешение на проведение перегонки. Внесите в перегонную колбу перегоняемое вещество (обычно 20–30 мл). Запишите количество взятого для перегонки вещества в лабораторный журнал. Внесение жидкости в колбу удобно проводить через горло, предназначенное для термометра, с помощью стеклянной воронки с длинным носиком. Заливая растворитель, следите за тем, чтобы он не попал в отводную трубку. Для этого носик воронки должен быть ниже отводной трубки на 1–1.5 см. Нужно учесть, что колбу можно заполнять не более чем на 2/3 ее объема.

6. Поместите в колбу 2–3 кипелки («кипятильника») для равномерного кипения. Никогда не добавляйте кипелки в перегретую или кипящую жидкость, так как это приводит к бурному вскипанию и выбросу содержимого из колбы! По окончании внесения растворителя и кипелок верните термометр на прежнее место.

7. Перед включением нагревания убедитесь, что все части системы (кроме приемной колбы) плотно соединены между собой. В случае использования водяного холодильника проверьте его подключение к водопроводу.

8. Включите нагревание. После закипания растворителя нагрев следует уменьшить и, контролируя температуру, установите медленную и стабильную перегонку со скоростью одна капля в секунду. Только в этом случае термометр в колбе будет показывать температуру, соответствующую точке равновесия между паром и жидкостью; при слишком быстрой перегонке пары легко перегреваются. Для лучшего течения процесса перегонки насадку Вюрца и верхнюю часть перегонной колбы следует обмотать стеклотканью.

9. Для приема перегоняемой жидкости потребуется 2–3 приемника. В первый приемник собирают *предгон* — жидкость, отгоняемая до достижения постоянной температуры кипения растворителя. После установления постоянной температуры и по мере того, как жидкость становится прозрачной, приемник заменяют и собирают *основную фракцию* — жидкость, отгоняемую при постоянной температуре кипения, которая должна соответствовать температуре кипения, указанной в справочнике. Если в процессе перегонки температура кипения изменится более чем на 2–3 °С, следует снова заменить приемник. Перегонку продолжают до тех пор, пока в перегонной колбе не останется 2–3 мл жидкости — *кубовый остаток*. Перегонку нельзя продолжать досуха!

10. По окончании перегонки прекратите нагревание и дождитесь, пока система остынет. Зафиксируйте последовательность ваших действий при перегонке в лабораторном журнале. Запишите в лабораторный журнал температуру, при которой отгонялась основная фракция.

11. Измерьте объемы предгона и основной фракции с помощью мерных цилиндров. Запишите результаты в лабораторный журнал. Рассчитайте и запишите выход чистого продукта в результате перегонки (в процентах).

12. В лабораторном журнале дайте определение методу рефрактометрии и раскройте его физические основы. Изобразите схему рефрактометра и обозначьте его части. Определите показатели преломления предгона и основной фракции с помощью рефрактометра. Запишите определенные вами значения показателей преломления в лабораторный журнал и сравните их со справочными значениями. Сформулируйте вывод о результатах перегонки.

13. Сдайте очищенный реактив преподавателю, снабдив склянку этикеткой.

14. Оформите выполненную работу в лабораторном журнале, обсудите ее с преподавателем и получите отметку о выполнении работы.

Лабораторная работа № 5. Фракционная перегонка при атмосферном давлении

Реактивы: этанол, пропанол-1, бутанол-1, хлороформ.

Лабораторное оборудование и посуда: одnogорлые круглодонные колбы, дефлегматоры, насадки Вюрца, холодильники Либиха, форштоссы, воронки, термометры на 150–250 °С, приемники, кипелки, стеклоткань, электрические плитки, водяные и песчаные бани, рефрактометр.

Ход работы

Фракционную перегонку смеси растворителей осуществляют по плану, описанному для прямой (простой) перегонки (см. пп. 1–13 плана), с той лишь разницей, что в круглодонную колбу загружают смесь двух растворителей, предложенных преподавателем для ректификации. Установка для этого вида перегонки отличается только тем, что в ней присутствует дефлегматор, который вставляется между колбой и насадкой Вюрца (рис. 23).

Обратите внимание, что в случае фракционной перегонки для приема перегоняемых жидкостей потребуется не менее 3 приемников. В первый приемник собирают *предгон*. Затем после установления постоянной температуры собирают фракцию низкокипящего компонента смеси. Перед тем как начнет отгоняться фракция более высококипящего компонента смеси, возможно резкое падение температуры кипения. Необходимо дождаться, когда температура кипения снова установится на одном уровне, и сменить колбу-приемник для сбора второй фракции.

В лабораторном журнале (см. п. 10) опишите значение дефлегматора и принцип его работы. Изобразите диаграмму состояния «состав — температура кипения» перегоняемой вами смеси и опишите диаграмму.

В остальном при оформлении результатов в лабораторном журнале следуйте инструкции, описанной для прямой (простой) перегонки (см. пп. 1–14).

Лабораторная работа № 6. Простая перегонка при уменьшенном давлении (вакуумная перегонка)

Реактивы: анилин, ацетоуксусный эфир, фенол, малоновый эфир.

Лабораторное оборудование и посуда: капилляры; перегонные колбы (Кляйзена или одnogорлые круглодонные колбы с насадками Кляйзена); аллонжи (пауки); приемники (круглодонные колбы) для сбора растворителей; холодильники Либиха (удлиненные и короткие для перегонки в вакууме); спиртовки; манометры; водоструйные и масляные насосы; предохранительные склянки; ловушки; защитные щитки или очки; водяные, песочные или масляные бани; асбест (асбестовый шнур) или стеклоткань; термометры; вакуумные шланги; тройники.

Ход работы

1. Запишите название работы в лабораторный журнал. Далее по ходу выполнения работы фиксируйте в журнале все ее этапы.

2. Запишите в журнал название перегоняемого вещества, структурную формулу и найденные для него в справочнике: $t_{\text{кип.}}$ и n_D^{20} .

3. Соберите прибор для перегонки при пониженном давлении так, как показано на рисунке 28. Зарисуйте установку в лабораторный журнал, подпишите ее части.

Для сборки установки вам понадобятся два штатива, перегонная колба Кляйзена (или одnogорлая круглодонная колба, снабженная насадкой Кляйзена), термометр, короткий холодильник Либиха, паук с круглодонными колбами-приемниками. При соединении шлифов используйте специальную вакуумную смазку. При сборке установки воспользуйтесь описанием хода лабораторной работы № 4, п. 4.

4. Предъявите собранную установку преподавателю. Проверьте систему на герметичность, подключив ее к вакуумному насосу. При этом давление в системе должно быть таким же, какое насос дает «сам на себя». В случае необходимости отключите систему от вакуума, проверьте отдельно все части системы и повторите проверку на герметичность.

5. Получите у преподавателя разрешение на проведение перегонки. Внесите в перегонную колбу перегоняемое вещество (20–30 мл). Запишите количество взятого для перегонки вещества в лабораторный журнал. Внесение жидкости в колбу удобно проводить через горло, предназначенное для капилляра, с помощью стеклянной воронки с длинным носиком. Заливая вещество, следите за тем, чтобы оно не попало в отводную трубку. Для этого носик воронки должен быть ниже отводной трубки на 1.0–1.5 см. Нужно учесть, что колбу можно заполнять не более чем на $\frac{2}{3}$ ее объема.

6. Подключите шланг вакуумного насоса к отводу «паука» и вставьте капилляр так, чтобы он доставал почти до дна колбы. При этом из носика капилляра должны начать выделяться пузырьки поступающего в колбу воздуха.

7. Дождитесь, пока в системе будет достигнут максимальный вакуум (стрелка манометра перестанет двигаться), и начинайте нагревание колбы. В первый приемник «паука» соберите *предгон*. Затем поменяйте приемник, аккуратно повернув «паук», и соберите во второй приемник *основную фракцию*.

8. Продолжайте перегонку до тех пор, пока в колбе не останется небольшое количество кубового остатка. Следите за тем, чтобы капилляр был погружен в перегоняемую жидкость и из него выделялись воздушные пузырьки.

9. Окончив перегонку, прекратите нагревание (уберите нагревательный прибор из-под перегонной колбы) и, не отключая вакуум, дайте всей системе охладиться в течение 10–15 мин. После охлаждения аккуратно отсоедините вакуумный шланг от системы, постепенно стравливая воздух. Выключите вакуумный насос. Зафиксируйте последовательность ваших действий при перегонке в лабораторном журнале. Запишите в лабораторный журнал температуру и давление, при которых отгонялась основная фракция.

10. Отсоедините от системы «паук» и измерьте объемы предгона и основной фракции с помощью мерных цилиндров. Запишите результаты в лабораторный журнал. Рассчитайте и запишите выход чистого продукта в результате перегонки (в процентах).

11. Измерьте показатель преломления перегнанного вещества и сравните его с показателем до очистки (или со справочными данными). Запишите определенные вами значения показателей преломления в лабораторный журнал. Сформулируйте вывод о результатах перегонки.

12. Сдайте очищенный реактив преподавателю, снабдив склянку этикеткой.

13. Оформите выполненную работу в лабораторном журнале, обсудите ее с преподавателем и получите отметку о выполнении работы.

Лабораторная работа № 7. Перегонка с водяным паром. Высаливание и экстракция

Реактивы: технический или загрязненный анилин, бензойная кислота, диэтиловый эфир, прокаленные сульфаты натрия (магния), хлорид кальция, гидроксид калия, хлорид натрия, вазелин.

Оборудование и посуда: парообразователи с предохранительными трубками; круглодонные колбы с длинным горлом; пробки (для перегонных колб) с двумя стеклянными трубками, согнутыми под острым и тупым углом; холодильник Либиха; форштоссы; приемники; конические или плоскодонные колбы; делительные воронки; конические колбы с пробками на 250 мл; шпатели; плитки; штативы; стеклоткань.

Ход работы

1. Запишите название работы в лабораторный журнал. Далее по ходу выполнения работы фиксируйте в журнале все ее этапы.

2. Запишите в журнал название перегоняемого вещества, структурную формулу и найденные для него в справочнике: $t_{\text{кип.}}$ и n_D^{20} .

3. Установите, летуче ли вещество с водяным паром. С этой целью небольшое количество вещества нагревают до кипения в пробирке с 2 мл воды. При нагревании над этой пробиркой помещают вторую пробирку со льдом. Ес-

ли конденсирующиеся на холодном дне пробирки капли мутные, то взятое вещество летуче с водяным паром.

4. Соберите прибор для перегонки с водяным паром так, как показано на рисунке 30. Зарисуйте установку в лабораторный журнал, подпишите ее части.

Для сборки установки вам понадобится четыре штатива. На основание первого штатива ставится электроплитка. На плитку помещают колбу-парообразователь, заполненную водой не более чем на $2/3$ объема. Колбу-парообразователь фиксируют с помощью лапки за горловину, обернутую широкой резинкой. На втором штативе с помощью лапки закрепляют перегонную колбу под углом и закрывают пробкой с двумя соединительными трубками. Одна из этих трубок должна расположиться на уровне трубки колбы-парообразователя, из которой будет выделяться водяной пар. Вторая соединительная трубка, снабженная пробкой или шлифом, будет соединяться с нисходящим холодильником*. Нисходящий холодильник закрепляют с помощью лапки на третьем штативе. К холодильнику присоединяют аллонж и фиксируют его с помощью резинки. Аккуратно присоединяют холодильник к соединительной трубке перегонной колбы. Четвертый штатив снабжают кольцом с сеткой, на которую ставят плоскодонную коническую колбу-приемник. Кончик аллонжа должен заходить в колбу-приемник.

5. Покажите собранную установку преподавателю. Получите у преподавателя разрешение на проведение перегонки. Аккуратно отсоедините холодильник и извлеките пробку из перегонной колбы. С помощью воронки с носиком внесите в перегонную колбу перегоняемое вещество (обычно 20–30 мл) и воду. Запишите количество взятого для перегонки вещества в лабораторный журнал. Нужно учесть, что колбу можно заполнять не более чем на $2/3$ ее объема. После внесения вещества колбу закройте пробкой. Аккуратно присоедините холодильник к соединительной трубке перегонной колбы.

6. После закипания воды в колбе-парообразователе соедините ее соединительной трубкой с перегонной колбой так, чтобы водяной пар (берегитесь ожога паром!) начал поступать в перегонную колбу. Включите воду в холодильник и проводите перегонку. Для улучшения процесса перегонки верхнюю часть перегонной колбы следует обернуть стеклотканью.

7. Во время перегонки нужно следить, чтобы не произошло чрезмерного увеличения объема жидкости в перегонной колбе. Если это произойдет, то необходимо обеспечить дополнительный нагрев перегонной колбы, чтобы ускорить отгонку водяного пара с парами перегоняемого вещества.

8. Продолжайте перегонку до тех пор, пока в дистиллят не будет переходить только вода (капли перестанут быть мутными). Если взять 20 мл анилина, то объем дистиллята (эмульсии) достигнет к этому времени 100–150 мл.

9. Рассчитайте количество воды, которое окажется в составе отгоняемой суспензии, используя закон Дальтона (см. теоретическую часть). Приведите свои расчеты в лабораторном журнале.

* Холодильник Либиха необходимо подключить к водопроводу.

10. Осуществите высаливание дистиллята добавлением к нему кристаллической поваренной соли, которую добавляют небольшими порциями, тщательно перемешивая до тех пор, пока она не перестанет растворяться. В результате растворимость органического вещества в воде уменьшится и эмульсия разделится на два слоя.

11. Завершив высаливание, приступайте к подготовке делительной воронки для экстракции (рис. 31). Для этого подберите к ней пришлифованную стеклянную пробку. Шлифы смажьте вазелином (шлифы должны стать прозрачными). Налив эфир в воронку, проверьте, чтобы кран хорошо работал (не протекал).

12. Укрепите делительную воронку в штативе с помощью лапки (за горло) и поддерживающего кольца. Влейте, используя коническую воронку, дистиллят, полученный при перегонке с водяным паром (после высаливания). Воронка должна быть заполнена не более чем на $\frac{2}{3}$ всего объема.

13. Приготовьте для экстракта чистую сухую колбу с корковой или резиновой пробкой. В последнем случае пробку обязательно обертывают полиэтиленовой пленкой.

14. Если в делительной воронке четко отслаивается внизу масло, выделившееся из погона при высаливании, то его следует осторожно слить в приготовленную колбу, не стремясь слить его до конца (лучше оставить немного в делительной воронке, чтобы вода не попала в колбу).

15. В воронку добавьте небольшое количество экстрагирующей жидкости (эфир). Обычно объем экстрагирующей жидкости составляет от $\frac{1}{5}$ до $\frac{1}{3}$ объема экстрагируемого раствора.

16. Закройте делительную воронку пробкой, возьмите ее в руки, придерживая крепко пробку и кран одновременно, и, повернув в горизонтальное положение, осторожно встряхните ее. Затем поднимите воронку краном вверх, осторожно откройте его и выпустите пары для выравнивания давления внутри воронки.

17. Осторожное встряхивание и выравнивание давления ведите до тех пор, пока воздушное пространство в делительной воронке не будет насыщено парами растворителя и, следовательно, давление в воронке не будет изменяться.

18. После этого закрепите воронку в вертикальном положении до полного разделения слоев.

19. Нижний слой (водный) спустите как можно полнее через кран, в колбу, в которой находится погон, а верхний слейте через верхнее отверстие воронки в колбу для экстракта. (Масло и вытяжки нужно собрать в одну колбу, снабженную пробкой.) Следует помнить, что при спуске жидкости из воронки верхнее отверстие делительной воронки должно быть открытым.

20. Экстрагирование повторите 3–5 раз, лучше малыми порциями, вместо использования всей экстрагирующей жидкости за один прием.

21. Для того чтобы определить, закончилось экстрагирование или нет, несколько капель последней порции экстракта упаривают на часовом стекле до суха. Если проба испарится без остатка, экстрагирование закончено.

22. К экстракту добавьте подходящий осушитель, закройте пробкой и оставьте сушиться. Осушителя нужно взять 3–5% от массы жидкости. Если при сливании всех порций экстракта окажется, что он слишком влажный и даже отделяется водный слой (это может случиться при некачественной работе с делительной воронкой), экстракт следует поместить снова в делительную воронку и тщательно слить нижний слой, а экстракт вылить в ту же колбу. Если в процессе сушки может происходить выделение газов, необходимо закрыть колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой.

23. Колбу с экстрактом и осушителем подпишите и оставьте до следующего занятия.

24. На следующем занятии отфильтруйте экстракт от осушителя с помощью складчатого фильтра и перегоните*. В лабораторном журнале письменно обоснуйте свой выбор.

25. Измерьте показатель преломления перегнанного вещества и сравните его с показателем до очистки (или со справочными данными). Запишите определенные вами значения показателей преломления в лабораторный журнал. Сформулируйте вывод о результатах перегонки.

26. Сдайте очищенный реактив преподавателю, снабдив склянку этикеткой.

27. Оформите выполненную работу в лабораторном журнале, обсудите ее с преподавателем и получите отметку о выполнении работы.

2.2.3. Вопросы и задания к коллоквиуму на тему «Очистка органических соединений»

1. Что такое температура кипения? Какое влияние оказывает строение органических соединений на температуру кипения? Подтвердите конкретными примерами. Почему при достижении температуры кипения вся жидкость не испаряется мгновенно?

2. Дайте определения терминам «ректификация», «дистилляция», «перегонка». Есть ли среди них синонимы?

3. Какие виды перегонок используют для очистки органических соединений, а какие для разделения смеси жидкостей? Какие физические законы лежат в основе перегонок?

4. Охарактеризуйте процесс простой перегонки (последовательность стадий и прекращение перегонки) и ее предназначение. Перечислите правила техники безопасности при перегонке при атмосферном давлении. Дайте понятие терминам: «дистиллят», «предгон», «кубовый остаток».

5. Какова причина того, что термометр при перегонке показывает неправильное значение? Почему перегонную колбу наполняют не более чем на 2/3? Что такое «кипелки» и какова их роль? Почему нельзя бросать «кипелки» в колбу с горячей жидкостью?

* Экстрагирующий растворитель можно предварительно отогнать на ротаторном испарителе.

6. Изобразите и объясните диаграмму состояния «состав — т. кип.» смеси толуол — гексан.

7. Что называется азеотропом? Объясните, почему пар над смесью жидкостей всегда обогащен компонентом, имеющим более низкую температуру кипения.

8. Известно, что ацетон с хлороформом образует азеотропную смесь в соотношении 88 : 12 соответственно. Какой из растворителей при перегонке смеси ацетон-хлороформ в соотношении 1 : 1 будет отгоняться первым? Ответ поясните. Изобразите диаграмму состояния «состав — т. кип.» смеси ацетон-хлороформ.

9. Можно ли получить чистый спирт перегонкой водки? Приведите развернутое объяснение.

10. Опишите установки для осуществления перегонки низко- и высококипящих соединений.

11. Охарактеризуйте фракционную перегонку и укажите ее отличия от простой перегонки. Что представляет собой флегма? Когда используется фракционная перегонка?

12. Опишите перегонку под уменьшенным давлением, укажите ее особенности и предназначение.

13. Как достигается и контролируется пониженное давление в системе в процессе перегонки при пониженном давлении?

14. Поясните, для чего используется колба Кляйзена и капилляр?

15. Какова последовательность операций, связанных с окончанием перегонки?

16. Какова техника безопасности при вакуумной перегонке?

17. Охарактеризуйте перегонку с водяным паром. В каких случаях она используется?

18. Как установить, будет ли летучее органическое соединение с водяным паром? Определение окончания перегонки соединения с водяным паром? Когда достигается температура кипения гетерогенной смеси?

19. Как можно перегонять небольшие количества вещества с водяным паром? Какую роль играют плоскодонная колба и вода при перегонке с водяным паром?

20. Какое различие в давлении паров над смесью: а) двух взаимно растворимых веществ, б) двух взаимно нерастворимых веществ?

21. Дайте понятие об экстракции, экстрагенте. Сформулируйте закон Нернста.

22. Опишите процесс экстракции и раскройте его значение для органического синтеза.

23. Опишите устройство и принцип работы экстрактора Сокслета. Объясните целесообразность многократного проведения экстракции небольшими объемами растворителя.

3. ХРОМАТОГРАФИЯ

Понятие о хроматографии и ее значении в органическом синтезе. Классификация и виды хроматографии.

3.1. Теоретическая часть: основы метода хроматографии

Хроматография (от др.-греч. χρῶμα — «цвет» и γράφω — «пишу» или «цветописание») является одним из методов разделения и оценки чистоты органических веществ, открытым русским ученым М. С. Цветом в 1903 г. Благодаря простоте и эффективности хроматографический метод нашел широкое применение в органической и неорганической химии, биологии, физике, медицине.

Хроматография — это физико-химический метод разделения смеси веществ, заключающийся в перемещении смеси потоком подвижной фазы (*инертного газа или жидкости*) вдоль неподвижной фазы (*твердого или жидкого сорбента*). Хроматография основана на том, что соединения различной природы перемещаются с различными скоростями, зависящими от силы взаимодействия с подвижной и неподвижной фазами; это приводит к образованию в подвижной фазе отдельных зон каждого компонента смеси.

Подвижную фазу, которая перемещается в потоке и разделяет смесь, называют *элюентом* (эту роль выполняет растворитель), а раствор, выходящий из слоя неподвижной фазы и содержащий растворенные компоненты смеси, называют *элюатом* (это растворитель и растворенное в нем вещество после прохождения через сорбент).

Использование хроматографии позволяет решить следующие задачи:

- 1) разделить сложные смеси веществ на отдельные компоненты;
- 2) очистить вещество от примесей;
- 3) определить качественный и количественный состав смесей веществ;
- 4) идентифицировать соединения;
- 5) контролировать ход реакции.

Классификации хроматографических методов

Существует несколько видов хроматографии, которые классифицируют в зависимости от используемого критерия: по агрегатному состоянию подвижной фазы, механизму разделения, форме проведения и др.

По агрегатному состоянию подвижной фазы (элюент) различают жидкостную и газовую хроматографию.

Жидкостная хроматография. Жидкостную хроматографию в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы (носитель, сорбент — твердое вещество, жидкость, гель) подразделяют на *жидкостно-твердофазную* (ЖТХ), *жидкостно-жидкостную* (ЖЖХ), *жидкостно-гелевую* (ЖГХ). Чаще других применяется жидкостно-жидкостная хроматография, предложенная в 1941 г. А. Мартином и Р. Сингом (Нобелевская премия 1952 г.). В ее основе лежит различие в коэффициентах распределения разделяемых веществ между двумя не-

смешивающимися жидкостями, одна из которых неподвижна, а другая подвижна (элюент).

Современный вариант ЖЖХ — **высокоэффективная жидкостная хроматография** (ВЭЖХ или *HPLC*, *High performance liquid chromatography*), которую проводят в жидкостных хроматографах (рис. 33) под давлением (до 400 бар) с использованием мелкозернистых сорбентов (обычно 1.8–5 мкм). Это позволяет разделять сложные смеси веществ быстро и полно (среднее время анализа от 3 до 30 мин).

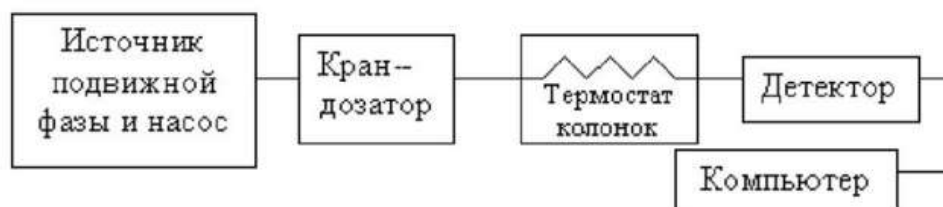


Рис. 33. Схема жидкостного хроматографа

Газовая хроматография. Этот вид хроматографии реализуется с помощью газовых хроматографов (рис. 34). В этом случае подвижная фаза (инертный газ: азот, гелий, аргон, водород, углекислый газ) выполняет транспортную функцию, перенося вещество через неподвижную фазу. В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают: *газо-твёрдофазную* хроматографию (ГТХ) [неподвижная фаза — силикагель, алюмосиликаты, активированный уголь], *газо-жидкостную* (ГЖХ) [неподвижная фаза — пленка жидкости на твердом носителе]. Важным условием проведения ГЖХ являются близкие значения полярности жидкости, играющей роль неподвижной фазы и анализируемой пробы.

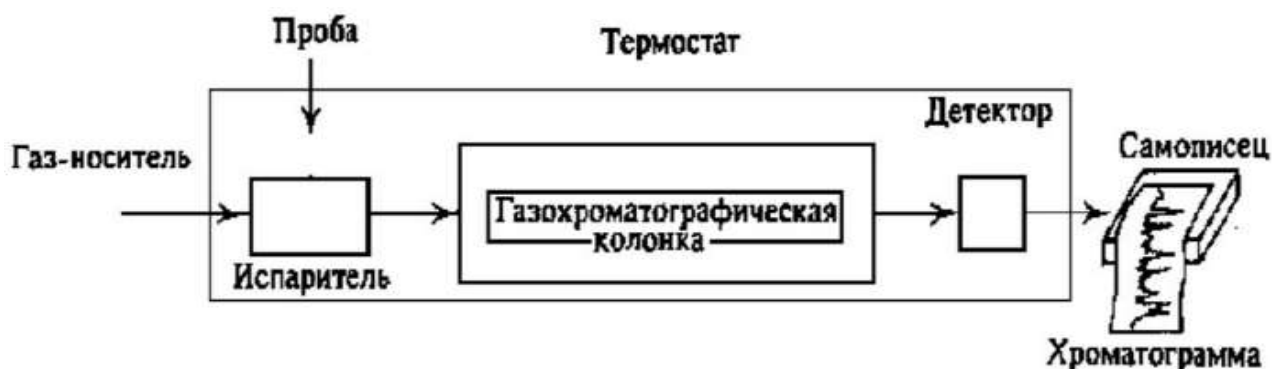


Рис. 34. Схема газового хроматографа

На получаемой хроматограмме каждый пик соответствует одному из компонентов смеси. Сравнивая положение пиков с эталоном, можно определить состав смеси.

По механизму распределения сорбатов между подвижной и неподвижной фазами различают адсорбционную, абсорбционную, ионообменную, осадочную, гель-проникающую и аффинную хроматографию.

Адсорбционная хроматография осуществляется за счет различной адсорбируемости компонентов смеси (газов или жидкостей) на поверхности твердого адсорбента. Адсорбционный механизм реализуется, например, в процессе жидкостно-твердофазной и газо-твердофазной* хроматографии.

Абсорбционная хроматография (распределительная) основана на распределении веществ разделяемой смеси между двумя фазами: подвижной и неподвижной, которые не смешиваются. При этом жидкая неподвижная фаза (как правило, адсорбированная вода) закреплена на твердом инертном носителе (силикагель, крахмал, целлюлоза). Подвижная фаза (газ или жидкость) тянет за собой компоненты разделяемой смеси — *сорбаты*. По мере продвижения по длине носителя сорбаты многократно перераспределяются между неподвижной и подвижной фазами с различной скоростью в соответствии со значениями их коэффициентов растворимости. Таким образом достигается их разделение. Абсорбционный механизм реализуется в жидкостно-жидкостной, жидкостно-гелевой и газо-жидкостной хроматографии.

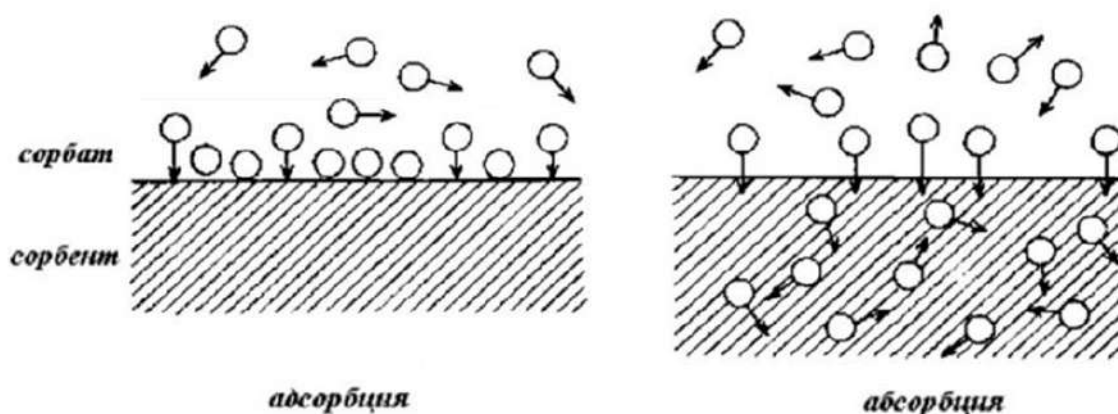


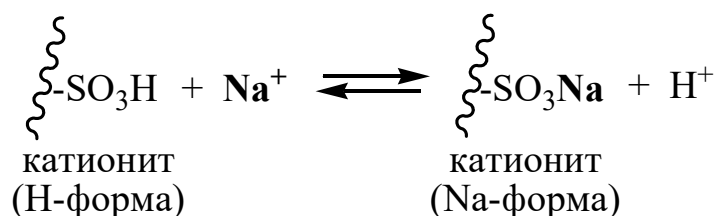
Рис. 35. Процессы адсорбции и абсорбции

*Ионообменная хроматография*** (Е. Гапон и Ф. Шемякин, 1947) используется для разделения смесей веществ за счет различной способности компонентов смеси к ионному обмену веществ с ионогенными группами неподвижной фазы. В качестве неподвижной фазы (сорбент) используются природные (цеолиты, алюмосиликаты) или синтетические (ионообменные смолы) иониты. Иониты, в свою очередь, подразделяются на катиониты и аниониты.

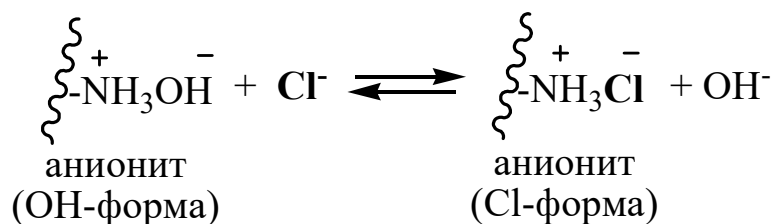
Катиониты обмениваются с раствором катионами (по убыванию кислотности: RSO_2OH , $\text{RPO}(\text{OH})_2$, RCOOH , ROH , где R — полимер) согласно следующей схеме:

* По этой причине газо-твердофазную хроматографию часто называют газо-адсорбционной хроматографией.

** В процессе ионообменной хроматографии неподвижная фаза (сорбент) и компоненты разделяемой смеси взаимодействуют за счет разноименных зарядов, а в случае молекулярной хроматографии сорбент и компоненты разделяемой смеси взаимодействуют за счет межмолекулярных сил типа сил Ван-дер-Ваальса.



Аниониты обмениваются с раствором анионами (по убыванию основности: $\text{R}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{OH}^-$, $\text{R}[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^+\text{OH}^-$, $\text{R}[\text{NH}_3]^+\text{OH}^-$, где R — полимер) по схеме:



Используемые иониты можно регенерировать, так как ионный обмен обратим. Подвижная фаза в ионной хроматографии всегда жидкая. Поэтому по агрегатному состоянию неподвижной и подвижной фазы ионообменная хроматография всегда является жидкостно-твердофазной.

Осадочная хроматография основана на способности компонентов разделяемой смеси осаждаться, а затем снова переходить в раствор. В качестве неподвижной фазы используется инертный носитель (силикагель, целлюлоза), покрытый или пропитанный слоем осадителя. Последний взаимодействует с компонентами разделяемой смеси, находящимися в жидкой подвижной фазе, и осаждает их на неподвижную фазу. Далее при добавлении растворителя осадки растворяются, переносятся по слою неподвижной фазы и снова осаждаются. При этом скорость перемещения компонентов смеси различна и зависит от значений их произведений растворимости. По агрегатному состоянию осадочная хроматография является жидкостно-твердофазной.

Гель-проникающая хроматография (гель-фильтрация, молекулярно-ситовая) основана на разнице формы и размера макромолекул, входящих в состав смеси. Этот метод используется для разделения смесей белков. Неподвижной фазой являются набухшие гранулы полимерного геля, в порах которого абсорбируются небольшие молекулы, а крупные молекулы не абсорбируются. Подвижная фаза в процессе гель-фильтрации всегда жидкая, поэтому гель-проникающая хроматография является жидкостно-гелевой.

Аффинная хроматография — метод выделения и очистки белков, основанный на биоспецифическом взаимодействии компонентов разделяемой смеси белков с аффинным лигандом, который расположен на поверхности неподвижной фазы (рис. 36).



Рис. 36. Схема выделения белков методом аффинной хроматографии

Для аффинной хроматографии применяют жидкие подвижные фазы, представленные буферными растворами. Они смывают с неподвижной фазы белки, имеющие низкое сродство к аффинным лигандам, оставляя на поверхности носителя лишь строго определенные белки, которые затем выделяют в индивидуальном виде. По агрегатному состоянию аффинная хроматография является жидкостно-твердофазной.

По способу перемещения сорбатов (адсорбированных на неподвижной фазе веществ) вдоль слоя сорбента различают проявительную, вытеснительную, фронтальную и электрохроматографию.

Проявительная хроматография (элюентная). Пробу исследуемой смеси вводят порцией в начальной точке (на входе в колонку) в сорбент. Под действием потока подвижной фазы (элюента) зона пробы перемещается вдоль колонки, причем скорости перемещения отдельных компонентов пробы обратно пропорциональны величинам соответствующих им констант распределения. В результате происходит последовательное элюирование (вымывание) компонентов смеси из колонки (рис. 37).

Если в конце колонки поместить прибор — детектор, регистрирующий на изменение концентрации в потоке, и откладывать значение величины сигнала *C* от времени, получится серия пиков. Такой график называется *дифференциальной хроматограммой* (рис. 36), которая характеризует качественный и количественный состав смеси.

Такой график называется *дифференциальной хроматограммой* (рис. 36), которая характеризует качественный и количественный состав смеси.

Вытеснительная хроматография. Проводится аналогично проявительной хроматографии, но без использования несорбирующегося элюента (подвижной фазы). В колонку после подачи разделяемой смеси вводят специальное веще-

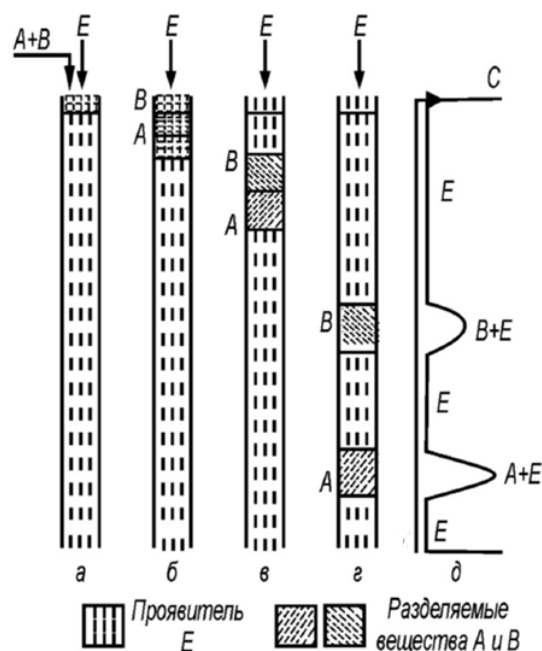


Рис. 37. Проявительная хроматография: *а* — ввод смеси веществ А и В в хроматографическую колонку в поток подвижной фазы Е; *б, в, г* — прохождение веществ через слой неподвижной фазы в потоке подвижной фазы Е; *д* — дифференциальная хроматограмма

ство-вытеснитель, которое удерживается сильнее любого из компонентов смеси, в результате чего образуются примыкающие друг к другу зоны разделяемых веществ. Вытеснитель вытесняет компоненты, которые в меньшей степени взаимодействуют с неподвижной фазой, чем он сам (рис. 38).

Детектор фиксирует изменение концентрации на выходе из колонки в виде интегральной хроматограммы. Недостатком этого метода является частое наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

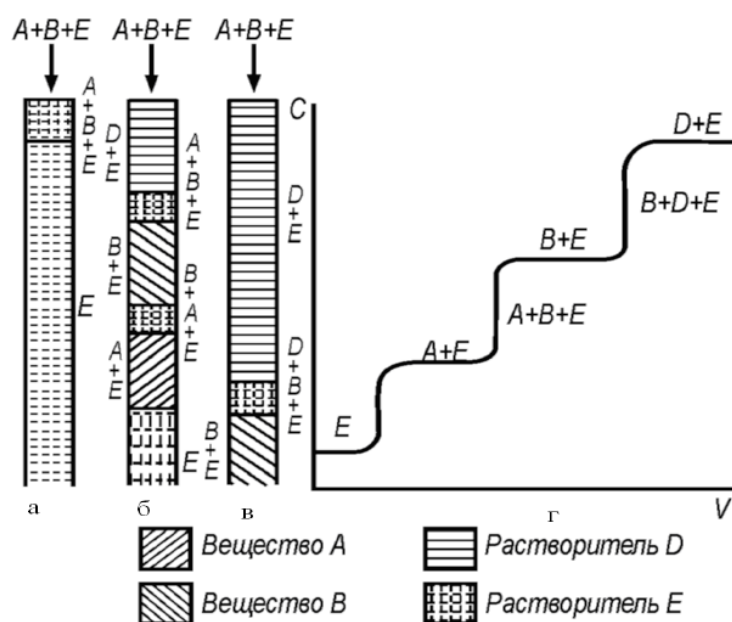


Рис. 38. Вытеснительная хроматография: **а** — ввод смеси веществ А, В и растворителя Е; **б** — ввод растворителя D; **в** — вытеснение компонентов; **г** — интегральная хроматограмма

Фронтальная хроматография. Разделяемая смесь непрерывно поступает на слой сорбента в начальной точке и сама по себе играет роль подвижной фазы (рис. 39). Этот метод применяют сравнительно редко, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабо сорбирующегося вещества.

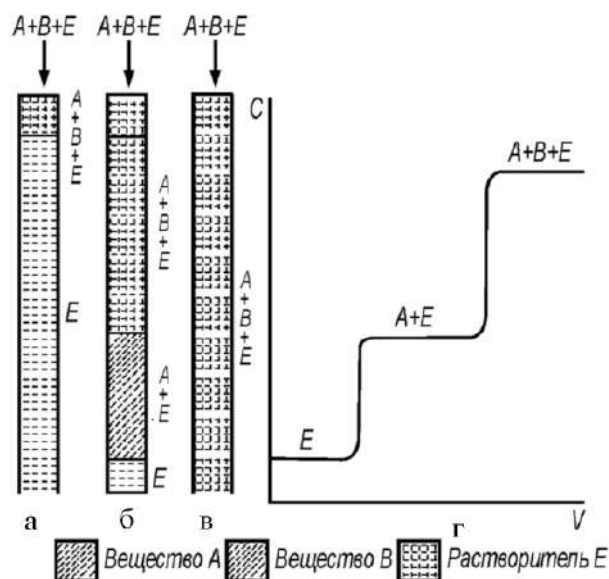


Рис. 39. Фронтальная хроматография: **а-в** — ввод смеси веществ А и В в растворителе Е; **г** — интегральная хроматограмма

Электрохроматография — хроматографический процесс, при котором движение заряженных частиц осуществляется под действием приложенного электрического поля. При этом скорость движения частиц определяется их массой и зарядом.

По технике выполнения хроматографии различают колоночную, капиллярную и плоскостную.

Колоночная хроматография — наиболее часто используемый метод разделения смесей веществ в препаративном масштабе (от нескольких миллиграмм до десятков граммов). В колонке находится твердая неподвижная фаза (силикагель, оксид алюминия), на которой адсорбируются компоненты разделяемой смеси. Таким образом, в колонке чаще всего проводят жидкостно-твердофазную хроматографию*, которая по механизму распределения сорбатов между подвижной и неподвижной фазами является адсорбционной, а по способу перемещения сорбатов вдоль слоя сорбента может быть проявительной, вытеснительной или фронтальной.

Капиллярная хроматография — разновидность колоночной хроматографии, которая часто используется для разделения смесей веществ методами ГТХ и ГЖХ. В этих методах неподвижная фаза нанесена на внутренние стенки капиллярной колонки (колонка с малым диаметром), в центре которой остается полость. Неподвижной фазой в случае ГТХ является слой твердого сорбента, нанесенный на стенки капиллярной колонки, на котором адсорбируется разделяемая смесь веществ. Неподвижной фазой в случае ГЖХ выступает пленка жидкости, нанесенная на внутреннюю поверхность капиллярной колонки, в которой абсорбируется разделяемая смесь веществ. Подвижной фазой в обоих случаях является инертный газ или газовая смесь.

Плоскостная хроматография (планарная) — удобный метод анализа состава смесей и контроля чистоты получаемых продуктов. В зависимости от природы носителя неподвижной фазы различают два вида плоскостной хроматографии: бумажную и тонкослойную.

Бумажная хроматография проводится на листе специальной бумаги (ватман), в котором абсорбирована атмосферная вода — неподвижная фаза, а смесь несмешивающихся с водой растворителей выступает в роли подвижной фазы. Поэтому бумажная хроматография является жидкостно-жидкостной, адсорбционной (распределительной).

Тонкослойная хроматография (ТСХ) проводится на тонком слое сорбента (силикагель), нанесенном на подложку (стекло или алюминиевая пластинка — «силуфол»). Слой сорбента является неподвижной фазой, а смесь растворителей — подвижной фазой. Компоненты разделяемой смеси адсорбируются на неподвижной фазе. Поэтому тонкослойная хроматография является жидкостно-твердофазной, адсорбционной.

Отметим, что в процессе плоскостной хроматографии подвижная фаза может перемещаться относительно неподвижной фазы (сорбент) вверх (восходя-

* В литературе ЖТХ-хроматографию, проводимую в колонке, часто называют жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографией.

щая), самотеком вниз (нисходящая) или от центра к краям (радиальная) (рис. 40). Во всех случаях компоненты смеси веществ проявляются в виде пятен.

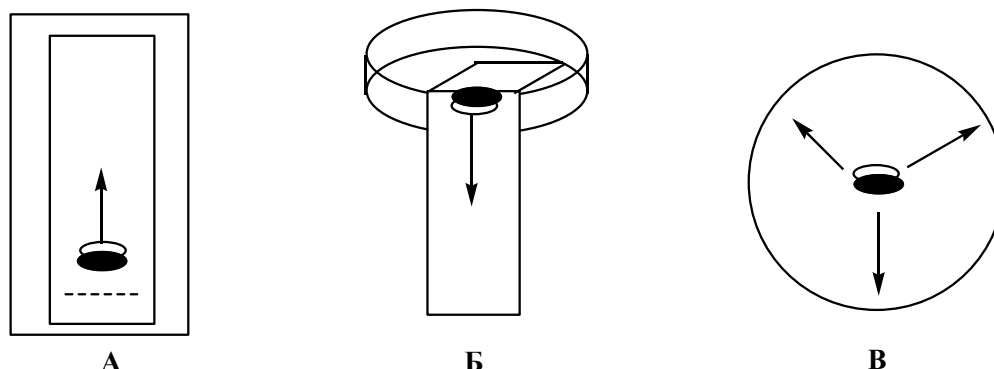


Рис. 40. Восходящая (А), нисходящая (Б) и радиальная (В) плоскостная хроматография (стрелками указаны направления распределения компонентов смесей)

Виды сорбентов для хроматографии

Сорбенты (от лат. *sorbens* — поглощающий) — твердые или жидкие вещества разной химической природы, избирательно поглощающие (*сорбирующие*) из окружающей среды газы, пары или растворенные вещества. В хроматографических методах сорбенты выступают в качестве неподвижной фазы.

Твердые сорбенты применяют в процессах твердо-жидкофазной (ТЖХ) и газо-твердофазной (ГТХ) хроматографии. Различают неполярные и полярные твердые сорбенты. К *неполярным* относятся активированный уголь, сажа и некоторые смолы, к *полярным* — оксиды алюминия, железа (III), кальция, магния, гипс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), сульфат и карбонат магния, углеводы (целлюлоза), силикагель. Наибольшее применение нашли оксид алюминия* — для разделения нейтральных и основных растворов и силикагель** — для кислых растворов.

Хроматографические свойства твердых сорбентов зависят от степени развитости и наличия активных сорбционных центров на их поверхности, обратимо взаимодействующих с органическими молекулами разделяемой смеси. По увеличению склонности к адсорбции на полярном адсорбенте органические вещества можно расположить в следующий ряд:

галогенопроизводные углеводородов, простые эфиры < сложные эфиры < кетоны < альдегиды < тиолы < амины < спирты < карбоновые кислоты

* Оксид алюминия (Al_2O_3) (чистый для хроматографии) — наиболее активный и доступный сорбент, обладающий удельной поверхностью 100–200 м²/г. На нем имеется несколько типов адсорбционных центров. Активность его уменьшается с увеличением в нем адсорбированной воды, потому его подвергают специальной обработке. Применяя оксид алюминия, следует учитывать его каталитическую активность в реакциях с ангидридами, галогенангидридами, сложными эфирами, альдегидами, кетонами и др.

** Силикагель ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) — высушенный диоксид кремния, который получают из силиката натрия. Благодаря своей высокой пористости обладает значительно большей сорбционной емкостью, чем Al_2O_3 . Благодаря кислым свойствам своей поверхности (рН 3–5) хорошо сорбирует основания. Поэтому на силикагеле основания, как правило, не хроматографируют.

Таким образом, чем больше полярность молекул органического соединения, тем сильнее оно сорбируется и тем медленнее продвигается по сорбенту.

Жидкие сорбенты применяют в процессах жидко-жидкофазной и газожидкофазной хроматографии. К ним относятся вода, масла, гликоли и др. В качестве носителей неподвижных жидких фаз могут выступать бумага («ватман»), стеклянные стенки колонки. От верного выбора неподвижной жидкой фазы зависит селективность хроматографирования.

При выборе сорбента следует учитывать следующие требования:

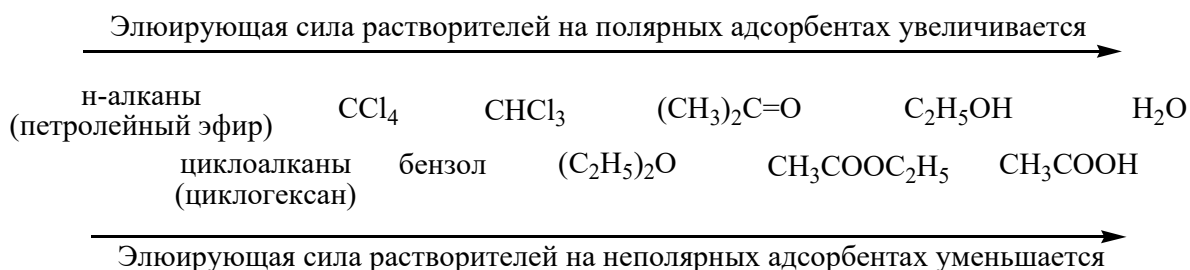
- а) химическая инертность по отношению к анализируемой смеси веществ и используемым растворителям;
- б) избирательность (как можно большее различие в сорбируемости веществ разделяемой смеси);
- в) высокая степень дисперсности (чем меньше частицы, тем лучше работает колонка);
- г) жидкие сорбенты при нанесении на носитель должны образовывать равномерную пленку, прочно связанную с ним; они должны быть нелетучими и обладать невысокой вязкостью (иначе замедляется процесс диффузии).

Растворители для хроматографии

В жидкостной хроматографии растворители являются подвижной фазой. Выбор растворителя тесно связан как с природой выбранного сорбента, так и со свойствами компонентов анализируемой смеси. Растворитель должен отвечать следующим требованиям:

- а) растворять хорошо все компоненты анализируемой смеси;
- б) минимально адсорбироваться на выбранном адсорбенте;
- в) не должен взаимодействовать с сорбентом и анализируемыми веществами.

Растворитель смывает компоненты смеси с поверхности адсорбента или вытесняет их из абсорбента с разной скоростью. Свойство растворителя, отражающее его способность вымывать с сорбента разделяемые вещества, называется *элюирующей силой* (ϵ). В 1940 г. В. Траппе расположил наиболее часто используемые в качестве элюентов растворители в ряд по увеличению элюирующей силы («элюотропный ряд Траппе»):



Так, при использовании полярного адсорбента элюирующая сила растворителя пропорциональна его полярности: чем сильнее (полярнее) элюирующий растворитель, тем выше его сродство к веществу и тем быстрее это вещество будет проходить через колонку. Например, для неполярных углеводородов типа пентана $\epsilon \rightarrow 0$, а у сильнополярного метанола $\epsilon = 0.95$ (табл. 7). В случае при-

менения неполярных адсорбентов, например активированного угля, выбирать растворители следует в обратном порядке.

Таблица 7. Элюирующая сила (ϵ) некоторых растворителей

Растворитель	ϵ	Растворитель	ϵ
Пентан	0.00	Тетрагидрофуран	0.45
Гексан	0.01	1,2-Дихлорэтан	0.49
Циклогексан	0.04	Диоксан	0.56
Бензол	0.10	Этилацетат	0.58
Тетрахлорметан	0.18	Диметилсульфоксид	0.62
Толуол	0.29	Ацетонитрил	0.65
2-Хлорпропан	0.29	2-Пропанол	0.82
Диэтиловый эфир	0.38	Этанол	0.88
Хлороформ	0.40	Метанол	0.95
Дихлорметан	0.42		

Колоночная хроматография

Распространенным методом хроматографии, применяемым для разделения смесей веществ, является колоночная хроматография (рис. 41), которую проводят путем пропускания через колонку, наполненную сорбентом (оксид алюминия, силикагель).

Колонка представляет собой стеклянную трубку. Отношение диаметра колонки к ее высоте составляет 1 : 10, 1 : 15, а количество сорбента в 10–15 раз больше, чем количество разделяемой смеси. Колонка заполняется сорбентом, который выполняет роль пористого слоя; через него протекает подвижная фаза (растворитель — элюент). Для разделения легко сорбируемых соединений в качестве сорбента используют гипс или целлюлозу.

Компоненты смеси имеют разное сродство к адсорбенту, поэтому при промывании колонки растворителем компоненты смеси продвигаются вниз по колонке с различной скоростью, распределяясь по высоте колонки в виде колец.

Индивидуальные вещества, входящие в состав исходной смеси, выделяют из колонки одним из двух способов:

- вымывают растворителями (элюируют) и собирают в виде отдельных фракций — *элюатов**;
- с использованием водоструйного насоса откачивают досуха весь растворитель, извлекают сухой сорбент по зонам, а затем экстрагируют вещество из сорбента подходящим растворителем.

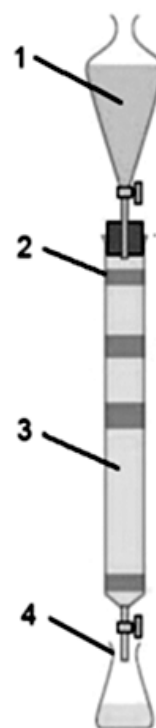


Рис. 41. Колоночная хроматография: 1 — воронка с растворителем, 2 — сорбент с нанесенным веществом, 3 — сорбент, 4 — приемник

* Этот способ извлечения адсорбированных веществ из колонки будет использоваться в процессе выполнения лабораторной работы № 9 «Колоночная хроматография».

В настоящем пособии будет рассмотрен только первый способ.

Сначала в колонку вносят сорбент в виде суспензии. Затем в верхнюю часть колонки помещают разделяемую смесь веществ, предварительно нанесенную на сорбент. Различают следующие способы заполнения колонки:

- сухой способ, когда в колонку вносят вещества или их смеси без растворителя;
- в растворе, когда в колонку вносят насыщенный раствор вещества или смеси веществ в элюенте;
- в виде твердой смеси с сорбентом, когда в колонку вносят сорбент с адсорбированным на нем веществом или смесью веществ. Как только исследуемый раствор впитается в слой сорбента, в колонку начинают подавать элюент (растворитель из капельной воронки на верхнем конце колонки) (рис. 41) и открывают кран на нижнем конце колонки. Этот вид хроматографии называется колоночной хроматографией с «гравитационным» элюированием, так как разделение компонентов смеси происходит под действием собственной силы тяжести.

Каждый компонент смеси переносится вниз по колонке подвижной фазой со скоростью, которая зависит от его сродства к сорбенту. В случае окрашенных соединений наблюдается размывание окрашенного слоя, деление на зоны и их перемещение, а затем выход зон чистых компонентов в приемник. Если разделению подвергается смесь бесцветных соединений, то собирают последовательно фракции элюата, равные $1/10$ объема колонки, и определяют содержание разделяемых соединений в каждой фракции методом спектроскопии или ТСХ. Затем соответствующие фракции объединяют, удаляют растворитель на ротаторном испарителе и выделяют целевое вещество. Необходимым условием является взвешивание смеси перед помещением в колонку и взвешивание каждого компонента после разделения (предварительно высушив). Если этого не сделать, то можно «потерять» одно из соединений разделяемой смеси, оставив его необнаруженным на колонке.

Тонкослойная хроматография

Эффективным методом контроля за ходом реакции и индивидуальности вещества является восходящая тонкослойная хроматография (ТСХ, TLC)* (рис. 42). Анализ смеси этим методом осуществляется в результате перемещения подвижной фазы (элюента) под действием капиллярных сил вверх по слою сорбента толщиной 0.1–0.5 мм. Компоненты анализируемой смеси веществ перемещаются с током элюента с разными скоростями, которые зависят от коэффициента адсорбции.

Для осуществления ТСХ существует несколько видов пластинок с закрепленным и незакрепленным слоем сорбента. Наиболее распространены и удобны с закрепленным сорбентом на алюминиевой подложке «Силуфол УФ-254 (УФ-365)». Промышленные образцы таких пластинок имеют стандартные характе-

* В зависимости от природы неподвижной фазы ТСХ может быть адсорбционной, абсорбционной (распределительной). Здесь рассматривается только адсорбционный вариант ТСХ.

ристики закрепленного слоя, что позволяет получать воспроизводимые результаты.

Для проведения анализа методом ТСХ используют 0.5–1.0%-ные растворы исследуемого вещества в легколетучем неионизирующем растворителе (CH_2Cl_2 , эфир, гексан). На пластинке с закрепленным сорбентом отмечают карандашом линию старта (на расстоянии 1.0–1.5 см от нижнего края пластинки), на которую наносят капилляром по 0.01 мл исследуемого раствора (если их несколько, то на расстоянии 0.5–1.0 см друг от друга) (рис. 42). После высушивания растворителя пластинку погружают в камеру с элюентом и закрывают ее. Количество элюента должно быть ниже линии старта на 3–4 мм. С момента погружения пластинки в элюент возникает фронт смачивания, который перемещается по слою сорбента. При этом с током элюента перемещается также и исследуемое вещество. Хроматографическое разделение заканчивают, когда граница увлажнения (фронт элюента) почти достигнет верхней части слоя сорбента (не доходя до края пластинки 1.5–2.0 см).

Пластинку вынимают из камеры и сушат в вытяжном шкафу, после чего хроматограмму (с целью визуализации) помещают под УФ лампу (254 нм) или в склянку с йодом. Пары йода растворяются в органических «пятнах», окрашивая их в коричневый цвет. Положение пятен отмечают карандашом.

Компоненты смеси веществ проявляются в виде пятен. Количественной характеристикой скорости перемещения отдельных компонентов смеси является коэффициент распределения — R_f .

Коэффициентом распределения (R_f) называется отношение расстояния (в миллиметрах) от места нанесения вещества до середины его пятна (а) к расстоянию от места нанесения вещества до фронта растворителя (в) (рис. 42).

$$R_f = \frac{\text{расстояние, пройденное веществом от линии старта [мм]}}{\text{расстояние, пройденное элюентом от линии старта [мм]}}$$

Значение R_f определяется следующими факторами:

1) степенью сродства хроматографируемого вещества к сорбенту, которое возрастает в следующем ряду: алканы < алкены < простые эфиры < нитросоединения < альдегиды < нитрилы < амиды < спирты < тиофенолы < карбоновые кислоты. По мере увеличения числа функциональных групп энергия адсорбции возрастает (R_f уменьшается). Наличие внутримолекулярного взаимодействия, например, водородных связей, напротив, уменьшает способность к адсорбции (R_f увеличивается);

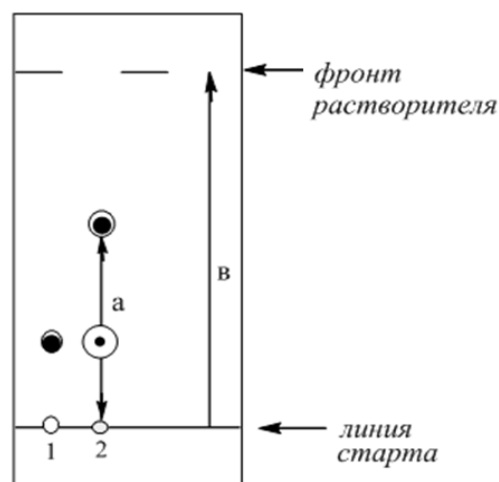


Рис. 42. Тонкослойная хроматография (определение R_f): 1 — исходное вещество, 2 — реакционная смесь

2) химической природой сорбента и микроструктурой его активной поверхности;

3) природой элюента, вытесняющего адсорбированные на активных центрах молекулы исследуемых веществ. Элюент выбирают таким образом, чтобы значение R_f исследуемых веществ находилось в пределах 0.2–0.85. При этом необходимо учитывать свойства элюента, сорбента, природы исследуемого соединения.

Например, если вещество обладает слабым сродством к сорбенту (алканы, галогенопроизводные, простые эфиры), то используют сорбент с возможно большей активностью и применяют растворители с минимальной элюирующей способностью. При хроматографировании аминов, спиртов, фенолов, карбоновых кислот применяют слабоактивные сорбенты и высокоактивные элюенты.

Для качественного исследования пробы методом ТСХ одним из самых надежных и показательных является «метод свидетелей», когда вместе со смесью на линию старта наносятся индивидуальные вещества («свидетели») — предполагаемые компоненты смеси (в случае реакции исходные реагенты). На все компоненты смеси влияют одинаковые силы, поэтому совпадение коэффициента R_f одного из «свидетелей» с компонентом смеси позволяет предположить наличие в пробе данного вещества.

3.2. Экспериментальная часть

Упражнения по разделению смеси веществ и определению чистоты исследуемых веществ. Работа на приборе для установления температуры плавления (ППП).

Лабораторная работа № 8. Колоночная хроматография

Реактивы: смесь азобензола и о-нитроанилина (1:1 или 1:2); о-, м-, п-нитроанилинов (1:1:1) или другие смеси. Растворители: четыреххлористый углерод, диэтиловый эфир, этилацетат; оксид алюминия для хроматографии.

Оборудование и посуда: хроматографические колонки, стаканы на 50 мл, приемники для элюента, капельные воронки, стеклянные воронки, прибор для определения температуры плавления, чашки Петри, вата.

Ход работы

1. Запишите название работы в лабораторный журнал. В соответствии с рассмотренными ранее классификациями охарактеризуйте используемый хроматографический метод по агрегатному состоянию неподвижной и подвижной фазы: по механизму распределения сорбатов между подвижной и неподвижной фазами, по способу перемещения сорбатов вдоль слоя сорбента, по технике выполнения. По ходу выполнения работы фиксируйте в журнале все ее этапы.

2. Запишите в журнал название полученной у преподавателя смеси веществ, их структурные формулы, температуры плавления и сведения об их растворимости в используемых для хроматографии растворителях. Эти данные найдите в справочнике.

3. Приготовьте раствор 0.1–0.2 г предложенной для разделения смеси веществ в 10–15 мл подходящего растворителя.

4. Возьмите чистую и сухую хроматографическую колонку, проверьте краны на колонке и воронке, при необходимости смажьте их вакуумной смазкой. В нижнюю часть колонки поместите ватный тампон и закрепите колонку в штативе — так, чтобы под ней мог поместиться приемник — коническая колба емкостью 25–30 мл.

5. Заполните колонку:

а) приготовьте суспензию 15 г оксида алюминия в 35–45 мл четыреххлористого углерода;

б) полученную суспензию внесите небольшими порциями в закрепленную в штативе колонку через стеклянную воронку с носиком. Убедитесь, что в заполненной колонке не образовались пузырьки воздуха. В противном случае необходимо убрать их, аккуратно перемешав суспензию;

г) после окончания наполнения колонки смойте осевший адсорбент тем же растворителем;

д) после осаждения окиси алюминия в верхнюю часть колонки на 0.5 см выше поверхности окиси алюминия поместите второй тампон из ваты;

е) избыток растворителя спустите из колонки до уровня чуть выше верхнего тампона (растворитель должен стекать из колонки со скоростью 15–20 капель в минуту).

6. Когда уровень растворителя приблизится к верхнему тампону, в колонку залейте приготовленный ранее раствор разделяемой смеси. Вскоре в колонке появятся две окрашенные зоны: сверху — узкая, темно-желтая (*о*-нитроанилин); ниже — светло-желтая (азобензол).

7. Когда уровень жидкости опустится до верхнего тампона, в колонку прибавьте растворитель порциями по 5 мл.

8. После того, как светло-желтый раствор азобензола перейдет в приемник и из колонки начнет поступать бесцветная жидкость (на это требуется около 25–30 мл растворителя), замените приемник и дайте уровню жидкости опуститься до верхнего тампона.

9. Далее в колонку прибавляют порциями по 5 мл следующий по элюотропному ряду растворитель (диэтиловый эфир или этилацетат). Окрашенный элюат собирайте в отдельный приемник. Для вымывания другого продукта из колонки требуется обычно около 40 мл следующего по элюотропному ряду растворителя (в случае использования для разделения смеси азобензол — *о*-нитроанилин).

10. Растворители из обоих элюатов испарите досуха из небольшой колбы на роторном испарителе или под тягой в чашках Петри.

11. Определите массы выделенных веществ и их соотношение в исходной смеси.

12. Определите т. пл. полученных хроматографированием *о*-нитроанилина и азобензола; сравните их со справочными данными.

13. Оформите выполненную работу в лабораторном журнале, обсудите ее с преподавателем и получите отметку за выполненную работу.

Лабораторная работа № 9. Тонкослойная хроматография

Реактивы: смесь азобензола и *о*-нитроанилина (1:1 или 1:2); *о*-, *м*-, *п*-нитроанилинов (1:1:1) или другие смеси. Растворители: четыреххлористый углерод, ацетон, гексан.

Оборудование и посуда: стаканы на 50 мл, прибор для определения температуры плавления, чашки Петри, вата, часовые стекла, пластинки силифола.

Ход работы

1. Запишите название работы в лабораторный журнал. Далее по ходу выполнения работы фиксируйте в журнале все ее этапы.

2. На полоске силифола (шириной 2.5–5 см) отметьте карандашом линию старта (1 см от края) и на ней три равноудаленные друг от друга и от боковых краев точки. Проверьте, чтобы полоска силифола входила в стакан на 50–100 мл, покрытый часовым стеклом.

3. Раствор смеси (азобензола и *о*-нитроанилина в CCl_4) маленькими капельками с помощью тонкого капилляра нанесите на среднюю точку на линии старта. Каждую каплю наносите только после того, как испарится предыдущая капля. На точки по краям нанесите капли (соответственно) из I и II элюатов, полученных делением на колонке (предыдущая работа).

4. Полоску силифола опустите в стаканчик на 50–100 мл (или специальную камеру), на дно которого налейте 1.0–1.5 мл смеси ацетон : гексан = 1 : 2; закройте часовым стеклом. Зарисуйте прибор в лабораторный журнал, обозначьте линии старта и фронта.

5. Когда фронт растворителя окажется на расстоянии 1.5–2.0 см от верхнего конца полоски, выньте полоску и отметьте линию фронта растворителя. Дайте полоске высохнуть в тяге, а затем измерьте R_f для каждого пятна (рис. 42). Сравните R_f каждого вещества, полученного из исходного раствора и элюата. Данные запишите в лабораторный журнал, сформулируйте вывод.

6. Оформите выполненную работу в лабораторном журнале, обсудите ее с преподавателем и получите отметку за выполненную работу.

Примечание. Если для хроматографического разделения на колонке и для ТСХ будут предложены другие смеси веществ, то предварительно необходимо подобрать растворитель, который хорошо растворяет данную смесь продуктов. Дальнейшую работу вести соответственно описанной методике.

3.3. Вопросы и задания к коллоквиуму

1. Дайте понятие хроматографии. На чем основано хроматографическое разделение веществ?
2. Какие задачи решает хроматографический метод?
3. Назовите основные критерии классификации хроматографических методов.
4. Какие типы жидкостной хроматографии различают в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы? Какой тип жидкостной хроматографии применяется чаще других и почему?
5. Дайте определения и сравните адсорбционную и абсорбционную хроматографию.
6. Охарактеризуйте ионообменную хроматографию. В каких случаях целесообразно использовать этот метод?
7. Какие хроматографические методы целесообразно использовать для разделения и очистки макромолекул и почему?
8. Дайте краткие характеристики проявительной, вытеснительной, фронтальной и электрохроматографии.
9. Что выступает в качестве неподвижной и подвижной фаз в капиллярной хроматографии?
10. Какие виды плоскостной (планарной) хроматографии различают? Какова их специфика?
11. Перечислите наиболее часто применяемые для хроматографии сорбенты и приведите правила их использования.
12. Какие растворители используют в качестве элюентов? Дайте понятие об элюотропном ряде растворителей Траппе.
13. Что означает «хроматография в закрепленном и незакрепленном слое»? В каком случае используется каждый из этих видов хроматографии?
14. От каких факторов зависит успех хроматографического разделения веществ?
15. Что является количественной мерой скорости переноса вещества при использовании определенного адсорбента и растворителя?
16. Дайте понятие коэффициента распределения (фактора замедления, R_f). Какие значения может иметь R_f ? Какие факторы оказывают влияние на величину R_f ?
17. Что означает понятие «проявить» хроматограмму? Как осуществляют «проявление»? Укажите универсальный проявитель.

4. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химические методы исследования. Общая схема идентификации органических соединений. Качественный функциональный анализ органических соединений.

4.1. Теоретическая часть: этапы исследования неизвестного органического соединения

Качественный анализ органических соединений — это совокупность химических, физико-химических и физических методов, применяемых для установления строения соединения, обнаружения в его составе атомов элементов, кратных связей и функциональных групп.

Исследование неизвестного органического соединения включает осуществление элементного и качественного анализа (открытие кратных связей, функциональных групп), спектральные методы исследования в органической химии. Рассмотрим эти этапы более подробно.

Предварительные испытания

Изучение неизвестных веществ начинают с анализа их внешнего вида (агрегатного состояния, формы кристаллов, окраски, запаха и др.), поведения при прокаливании, определения физико-химических констант (т. пл., т. кип., n_D^{20}) и растворимости (для твердых веществ).

А) Внешний вид.

Установление агрегатного состояния вещества принято проводить при нормальных условиях ($P = 1$ атм, $t = 0$ °С). При комнатной температуре агрегатное состояние может отличаться. Например, *трет*-бутиловый спирт имеет температуру плавления 25.5 °С и в жаркую погоду становится жидкостью.

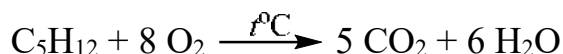
Для изучения формы кристаллов твердых веществ используют увеличительные стекла. Различают пластинчатые, игловидные, звездчатые и другие формы кристаллов.

Окраска кристалла может свидетельствовать о наличии высокой степени сопряжения в его молекулах.

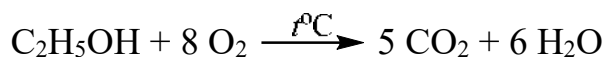
Наличие запаха объясняется способностью вещества взаимодействовать с обонятельными рецепторами, вызывая возбуждение в нейронах. При определении запаха вещества следует помнить о правилах техники безопасности.

Б) Прокаливание и проба на свечение пламени.

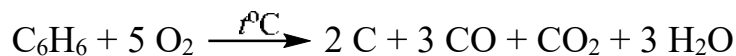
Несколько капель или кристаллов вещества нагревают над пламенем спиртовки. В большинстве случаев органические вещества плавятся, легко воспламеняются и горят. Как правило, предельные углеводороды сгорают бесцветным пламенем до углекислого газа и воды.



Слабосветящееся, почти голубое пламя указывает на кислородсодержащие вещества (спирты, эфиры и др.).



Если же пламя желтое, светящееся (обычно коптящее), то это указывает на богатые углеродом непредельные или ароматические соединения. При этом углерод не успевает полностью окислиться до CO_2 и частично превращается в C — углерод, который и дает копоть (сажа).



Иногда после прекращения нагревания остается твердый остаток. Остатки обычно дают соли органических кислот, оснований, гидросульфитные производные и неорганические примеси.

В) Исследование растворимости.

Растворимость вещества определяют в различных жидкостях (в воде, диэтиловом эфире, 5%-ной соляной кислоте, конц. серной кислоте, 5%-ном NaOH , 5%-ном NaHCO_3) и характеризуют согласно таблице*.

Примерное количество растворителя (мл), необходимое для растворения 1 г вещества	Характеристика растворимости
До 1	Очень легко растворим
От 1 до 10	Легко растворим
От 10 до 30	Растворим
От 30 до 100	Умеренно растворим
От 100 до 1000	Мало растворим
От 1000 до 10 000	Очень мало растворим
10 000 и выше	Практически нерастворим

В *воде* растворимы низшие спирты (содержащие до 3 атомов углерода в молекуле), некоторые фенолы, карбоновые кислоты, алифатические амины. рН водных растворов исследуемых веществ определяют с помощью универсального индикатора или лакмуса. Кислую реакцию дают, например, растворы карбоновых кислот, нитрофенолы, сульфокислоты; щелочную — амины.

В *диэтиловом эфире* растворимо большинство органических веществ; малой растворимостью в эфире обладают углеводы, аминокислоты и сульфокислоты, некоторые многоосновные ароматические кислоты, а также некоторые амиды, производные мочевины и полиолы.

В *соляной кислоте* и других минеральных кислотах растворяются с образованием солей амины и другие соединения основного характера.

В *концентрированной серной кислоте* растворяются слабоосновные ароматические амины, содержащие электроноакцепторные группы в ароматическом кольце. Растворение в конц. H_2SO_4 часто сопровождается разогреванием вследствие протекания экзотермических реакций (спирты, эфиры).

В *щелочах* растворяются вещества кислого характера (карбоновые кислоты, фенолы и др.).

* Государственная фармакопея Российской Федерации. Изд-во «Научный центр экспертизы средств медицинского применения», 2008. 704 с.: ил.

В 5%-ном растворе гидрокарбоната натрия будут растворяться только карбоновые кислоты и фенолы, имеющие сильные электроакцепторные заместители в бензольном кольце.

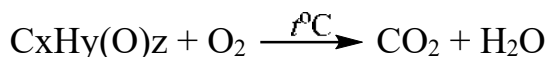
Таким образом, предварительные испытания позволяют ориентировочно отнести исследуемое вещество к тому или иному классу органических соединений. Окончательный вывод о строении исследуемого вещества можно сделать с помощью элементного анализа и качественных реакций на кратные связи и функциональные группы.

Элементный анализ органических соединений

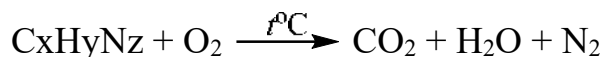
Анализ элементного состава может проводиться как для качественного определения элементов, входящих в состав органических соединений (С, Н, О и т. д.), так и для количественного*, показывающего процентное содержание в анализируемом органическом соединении С, Н, О, Cl, S, N и т. д.

Качественное определение углерода и водорода основано на сжигании или окислении органических веществ при высоких температурах в присутствии оксида меди.

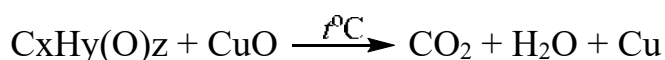
Углеводороды и кислородсодержащие соединения окисляются в этих условиях до двуокси углерода и воды.



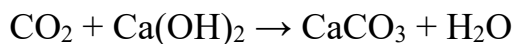
В процессе окисления азотсодержащих соединений, помимо оксида углерода и воды, выделяется молекулярный азот.



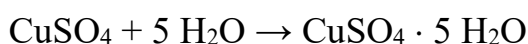
Если для окисления используется черный порошок оксида меди, то в процессе реакции медь восстанавливается и в пробирке наблюдается медный блеск.



Образующийся углекислый газ обычно идентифицируют, пропуская через водный раствор гидроксида кальция (известковая вода). При этом образуется карбонат кальция и раствор мутнеет.

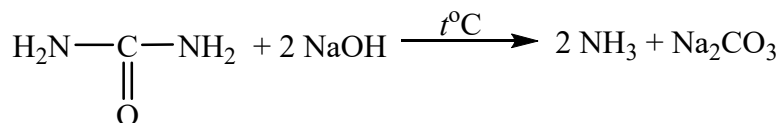


Вода обнаруживается по появлению капель на холодных стенках пробирки. Кроме того, при пропускании выделяющихся при сгорании газов через обезвоженный сульфат меди белого цвета наблюдается его посинение вследствие образования кристаллогидрата — медного купороса.

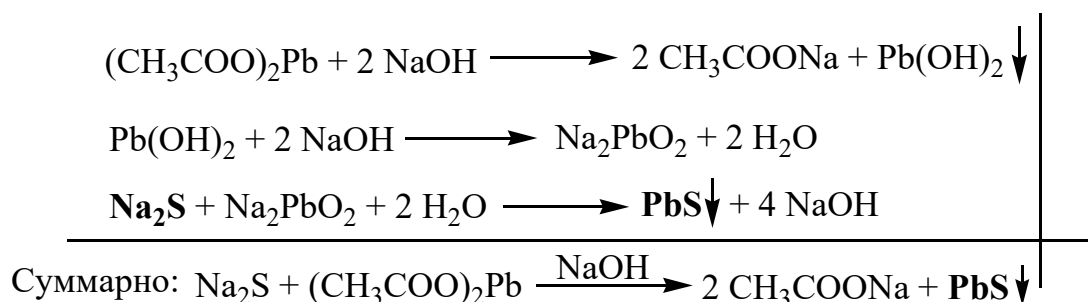
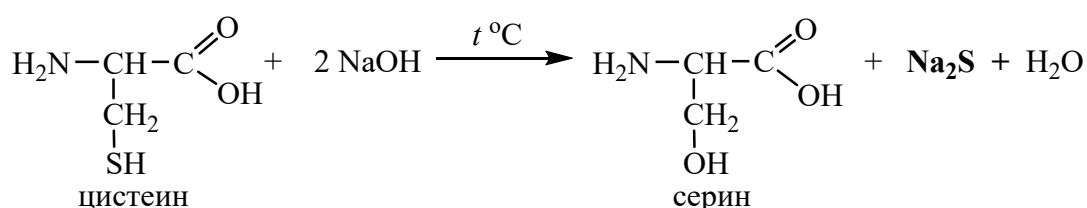


* Количественный анализ органических соединений проводят с помощью автоматической газо-твердофазной хроматографии, определяющей состав вещества по продуктам его сгорания. Этот метод широко используется для доказательства строения органических соединений.

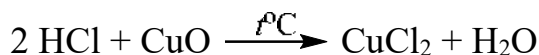
Для определения азота в мочеvine можно использовать ее сплавление с натронной известью. Выделяющиеся при этом пары аммиака окрашивают смоченную в воде лакмусовую бумагу в синий цвет.



Сера в составе тиогруппы может быть обнаружена по реакции Фоля. Сначала соединение, содержащее тиогруппу, кипятят со щелочью, получая сульфид натрия в растворе. Затем к раствору добавляют ацетат свинца, осаждавая ион серы из раствора в виде черного осадка сульфида свинца.



Галоген в органическом веществе определяют по методу Бейльштейна. Для этого на предварительно прокаленную в пламени горелки медную проволоку наносят каплю определяемого раствора и затем ее снова помещают в пламя. При наличии в составе вещества галогена при прокаливании образуются галогениды меди, которые немедленно окрашивают пламя в малахитовый цвет.



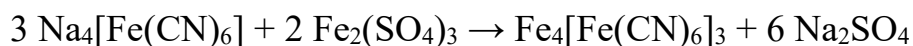
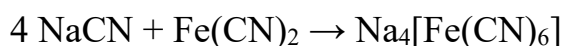
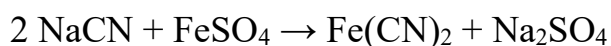
Азот, серу и галогены в органическом веществе можно определить с помощью пробы Лассена. Для этого органическое вещество, предположительно содержащее атомы N, S, Hal, сплавляют с металлическим натрием. В процессе сплавления происходит разложение органических веществ с образованием растворимых в воде цианида (NaCN), сульфида (Na₂S) или галогенида (NaHal) натрия.

Азотсодержащее органическое соединение + Na → NaCN

Серосодержащее органическое соединение + Na → Na₂S

Галогенсодержащее органическое соединение + Na → NaHal

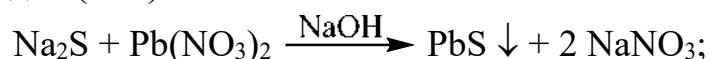
Затем проводят качественные реакции на цианид-, сульфид- и галогенид-ионы. Так, для *обнаружения цианид-аниона* в водном растворе используют реакцию получения берлинской лазури. Для этого к раствору добавляют смесь сульфата железа (II) и сульфата железа (III) и кипятят 2–3 мин. Реакционная масса имеет щелочную реакцию среды вследствие гидролиза цианистого натрия. Поэтому для предотвращения выпадения осадков гидроксидов железа (II) и (III) раствор нейтрализуют соляной кислотой до слабокислой реакции. В результате образуется синий осадок гексацианоферрата железа (III) — «берлинская лазурь».



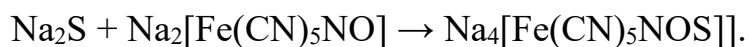
Наличие сульфид-иона в полученном растворе можно установить несколькими способами:

– по реакции Фолья кипячением со щелочью с последующим прибавлением ацетата свинца (см. ранее);

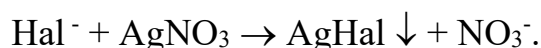
– путем добавления к исследуемому раствору нескольких капель нитрата свинца в растворе едкого натра. При этом также образуется темно-коричневый хлопьевидный осадок (PbS):

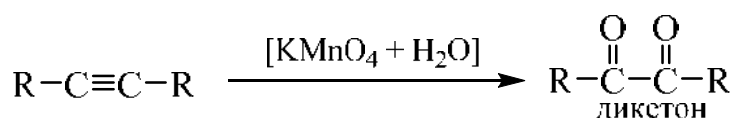


– путем добавления к исследуемому раствору нитропруссид натрия. Реакция с нитропруссидом натрия сопровождается появлением ярко-фиолетового окрашивания и указывает на наличие серы в исходном соединении:

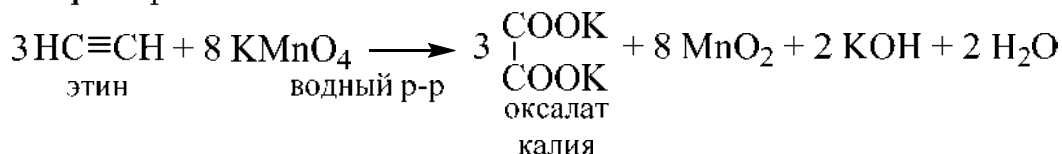


Наличие хлорид- и бромид-ионов в полученном растворе открывают после подкисления азотной кислотой реакцией с нитратом серебра. При этом выпадает белый или желтый осадок хлорида или бромида серебра соответственно. Если вещество содержит азот, то перед проведением реакции с нитратом серебра следует удалить образующуюся синильную кислоту нагреванием раствора в водяной бане (в вытяжном шкафу!):

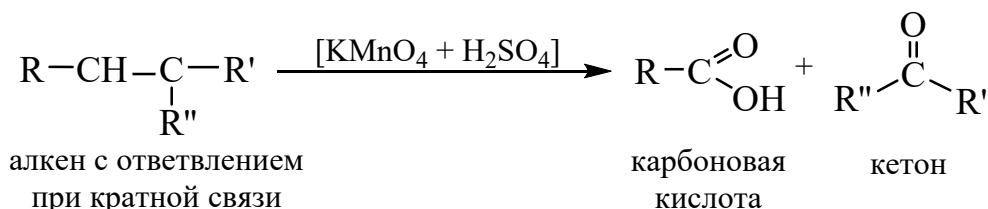
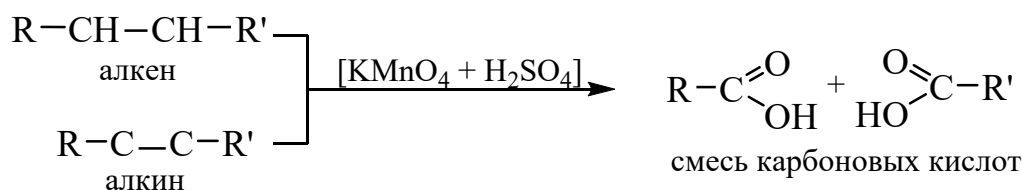




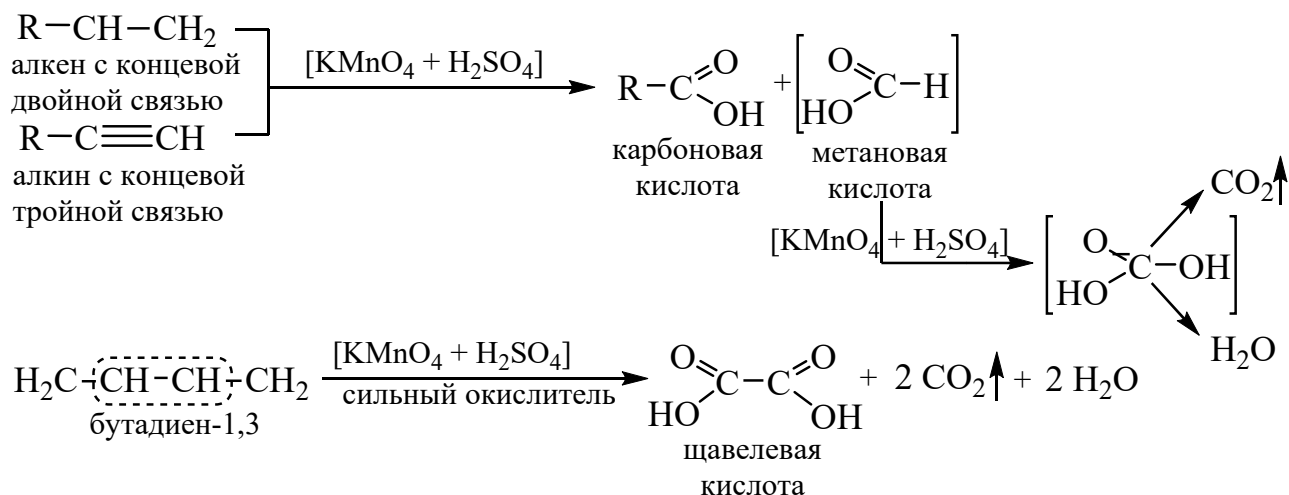
Например:



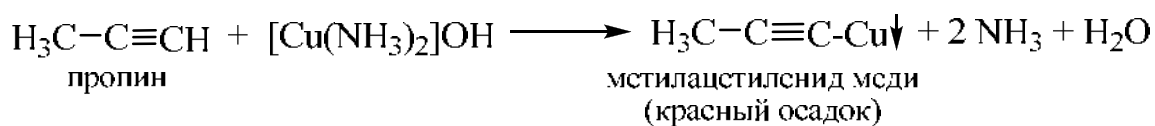
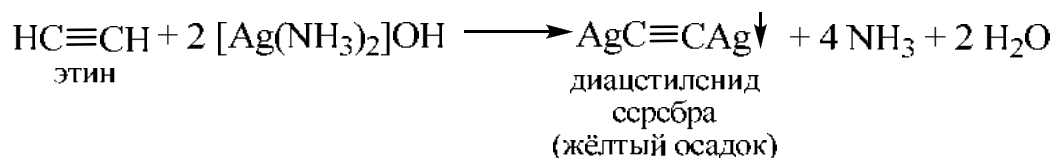
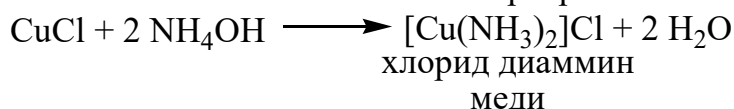
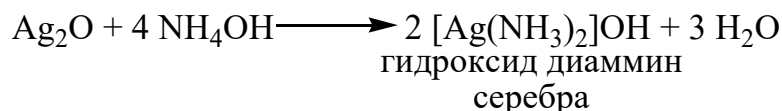
В) Алкены, алкины, диены обесцвечивают сернокислый раствор перманганата калия фиолетового (розового) цвета при комнатной температуре:



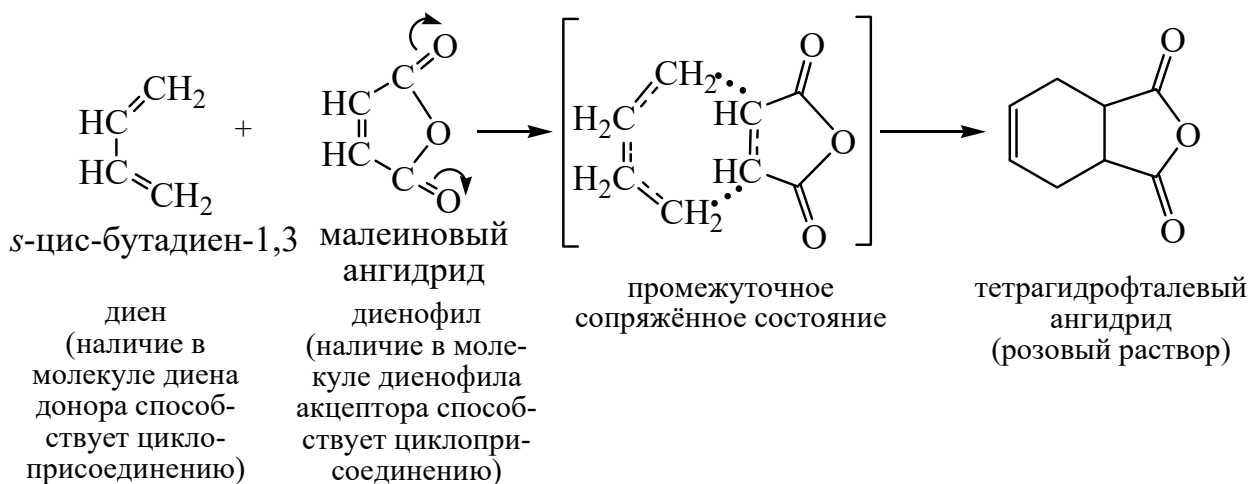
Г) Алкены, алкины, диены с концевыми (терминальными) кратными связями реагируют с сернокислым раствором перманганата калия при комнатной температуре. При этом происходит не только обесцвечивание раствора, но и выделение пузырьков углекислого газа:



Д) Алкины с концевой кратной связью реагируют с аммиачными растворами оксида серебра, а также оксида и хлорида меди (I). При этом выпадают осадки ацетиленидов серебра (желтого цвета) и меди (красного цвета)*:

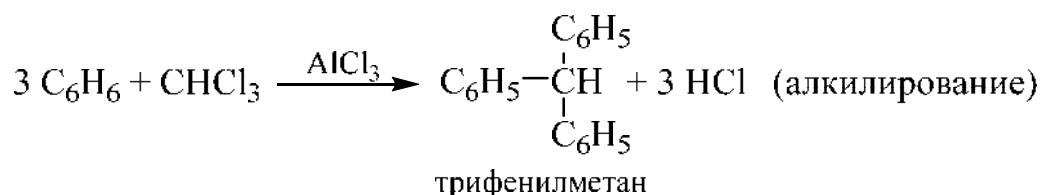


Е) Сопряженные диеновые углеводороды реагируют с малеиновым ангидридом в мягких условиях. При этом раствор окрашивается в розовый цвет вследствие образования тетрагидрофталевого ангидрида или его производных:



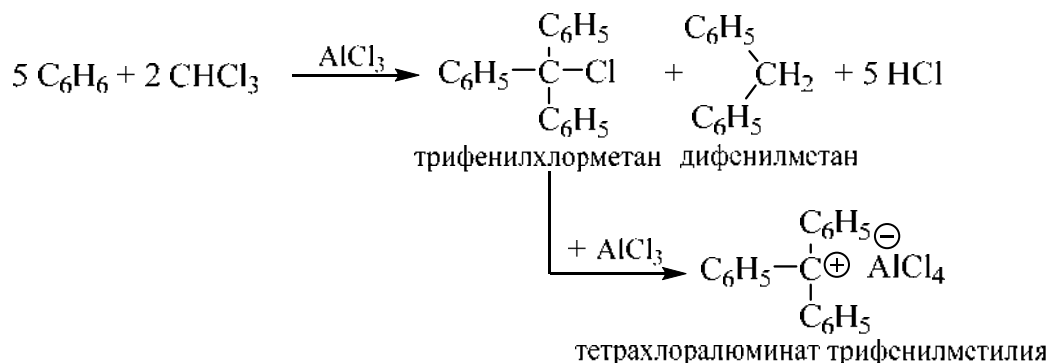
2. Качественные реакции на арены.

А) Бензол взаимодействует с хлороформом в присутствии AlCl_3 при нагревании с образованием трифенилметана:



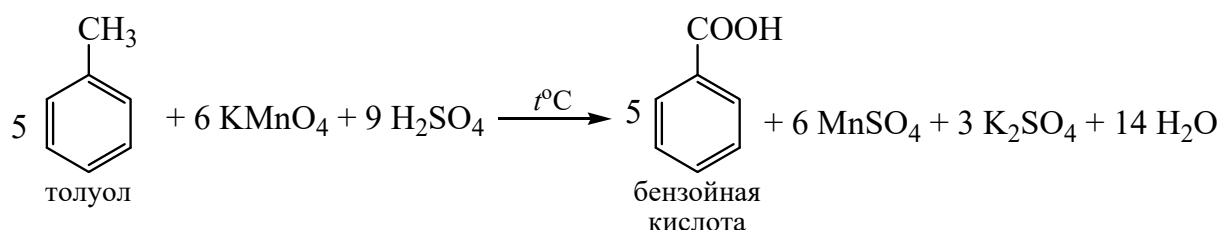
* Сухие ацетилениды самопроизвольно разлагаются со взрывом:
 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$

Параллельно протекают побочные реакции, в результате которых образуется красно-оранжевый раствор комплексной соли тетрахлоралюмината трифенилметилия:

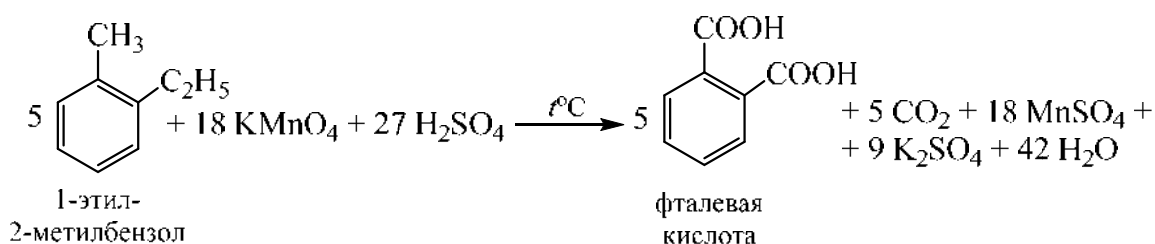


Такие реакции характерны и для полиядерных аренов. Например, нафталин в аналогичных условиях дает синий раствор, а дифенил — пурпурный.

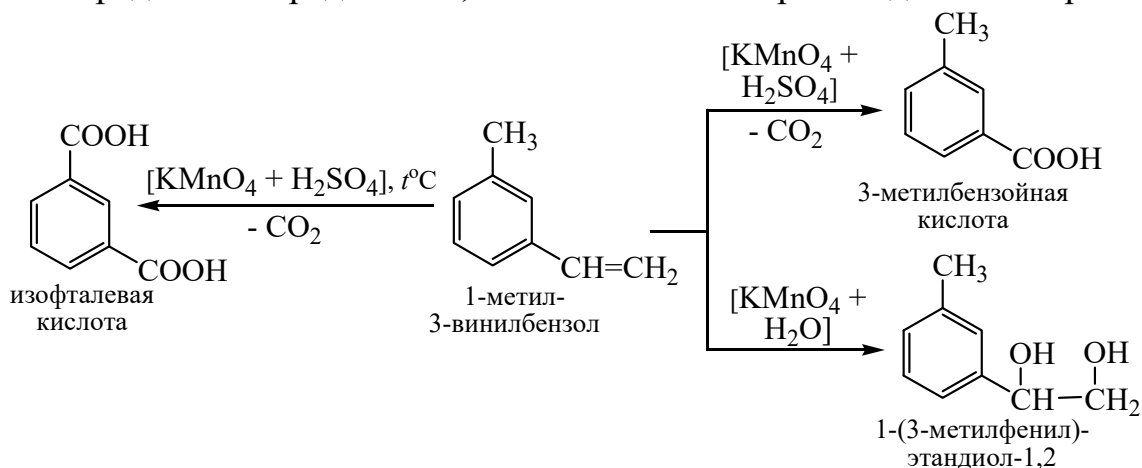
Б) Гомологи бензола обесцвечивают водные и сернокислые растворы перманганата калия при нагревании:



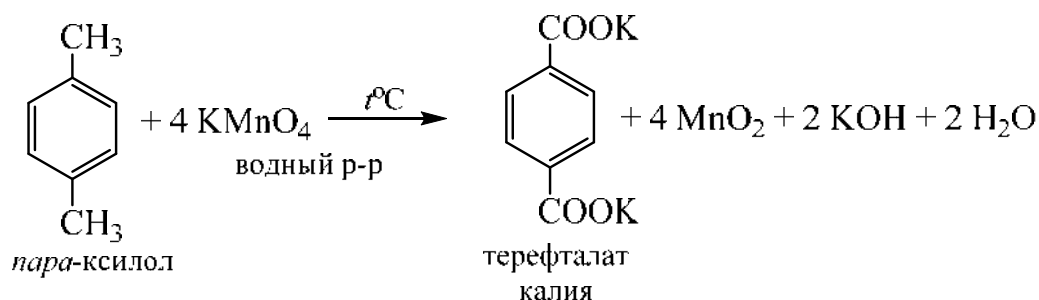
Если в радикале присутствует более одного атома углерода, то наряду с обесцвечиванием фиолетовых растворов реакции сопровождаются выделением пузырьков углекислого газа:



Если радикал непредельный, то его окисление происходит без нагревания:

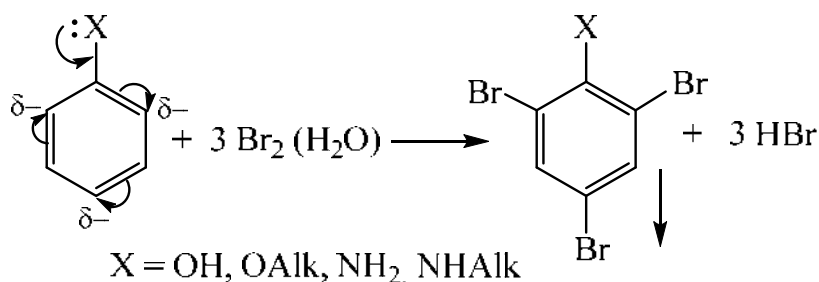


В результате окисления гомологов бензола водным раствором перманганата калия образуются соли:



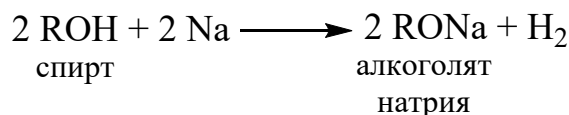
Расположение карбоксильных групп в молекулах продуктов окисления гомологов бензола указывает на взаимное расположение заместителей в исходных соединениях, что можно использовать для установления их строения.

В) Ароматические соединения, содержащие сильные электронодонорные группы — фенолы и ароматические амины, — реагируют с бромной водой при комнатной температуре с образованием белых творожистых осадков:

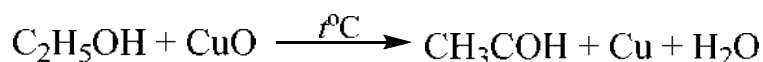


3. Качественные реакции на спиртовой гидроксил.

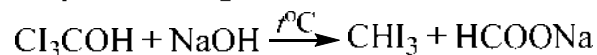
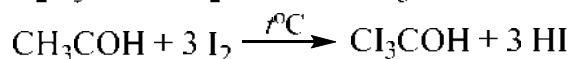
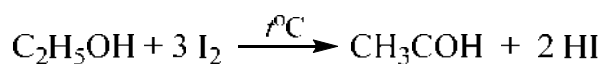
А) Спирты медленно реагируют с натрием с выделением пузырьков водорода:



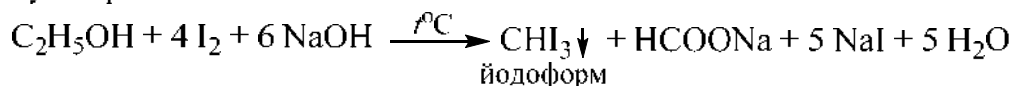
Б) Спирты окисляются оксидом меди при нагревании. В результате образуются соответствующие альдегиды и кетоны с характерными запахами. Например, этанол окисляется оксидом меди при нагревании до этанала, имеющего запах прелых яблок:



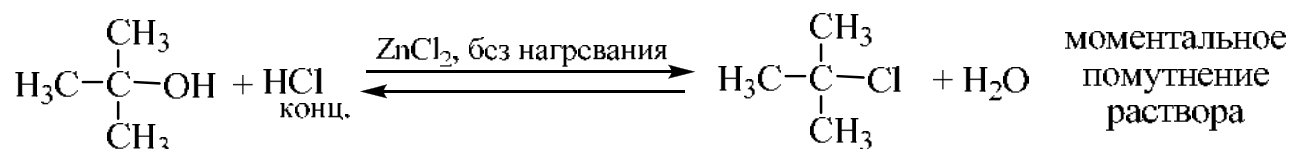
В) Спирты, содержащие фрагмент $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{OH}$, реагируют с хлороформом в щелочной среде с образованием желтого осадка йодоформа (йодоформная проба):



Суммарно:



Г) Первичные, вторичные и третичные спирты с разной скоростью реагируют с реактивом Лукаса ($\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$)*. Реакции сопровождаются помутнением раствора вследствие образования эмульсии плохо растворимого в воде галогенпроизводного (проба Лукаса):



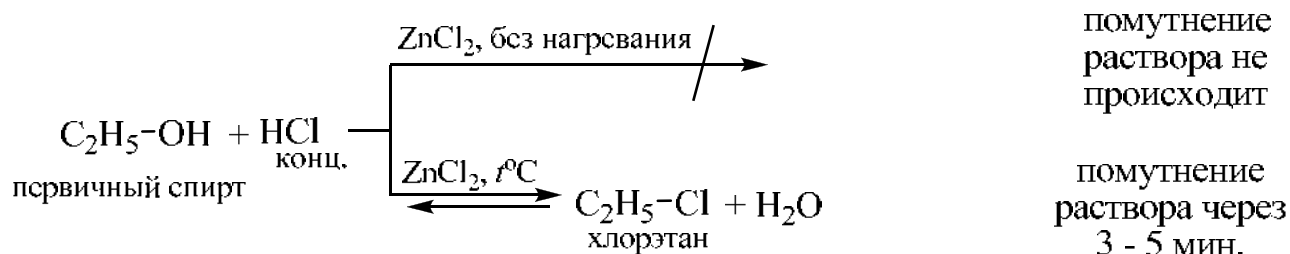
третичный спирт

моментальное
помутнение
раствора



вторичный спирт

помутнение
раствора через
3 - 5 мин.

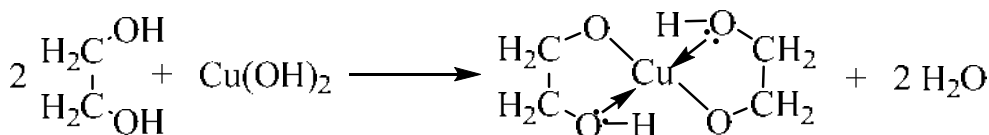
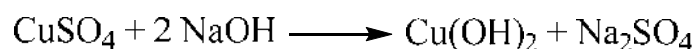


первичный спирт

помутнение
раствора не
происходит

помутнение
раствора через
3 - 5 мин.

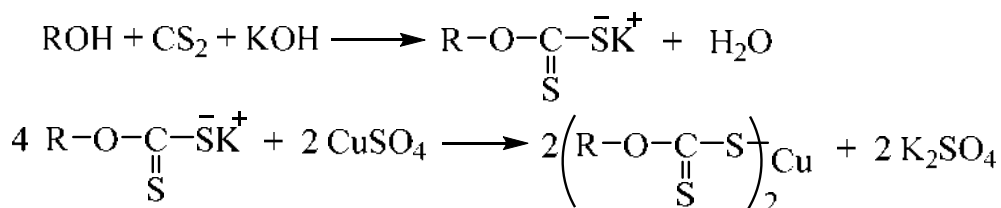
Д) Многоатомные спирты, содержащие OH -группы в *виц*-положении, образуют с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворы комплексных солей синего цвета:



гликолят меди (II)
(синий раствор)

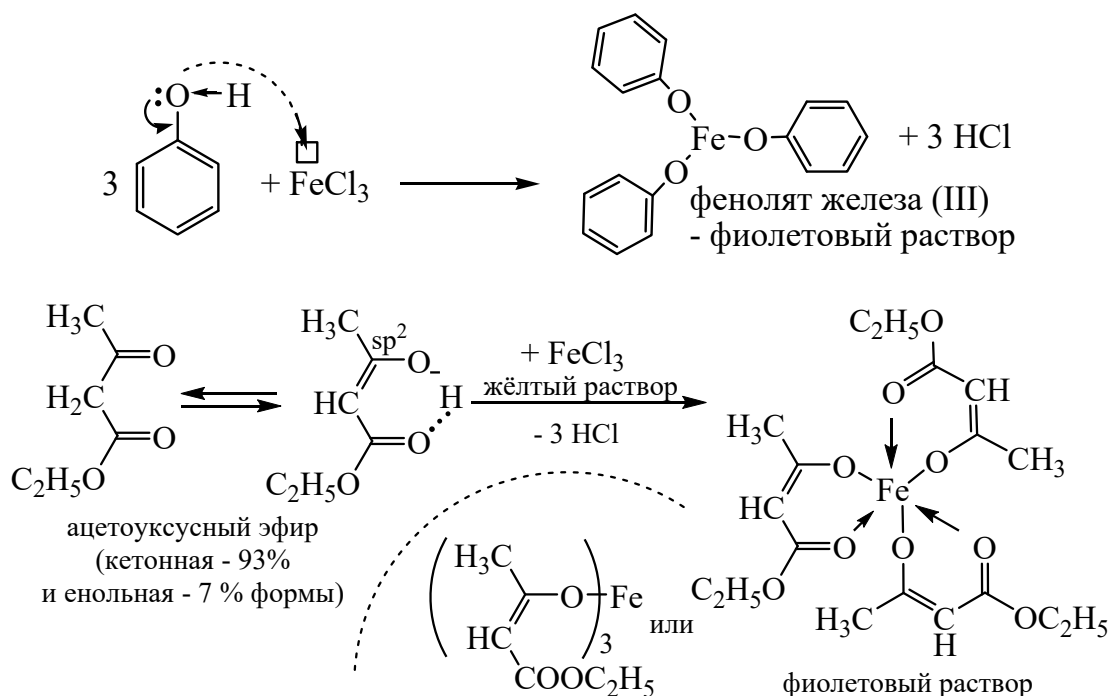
* Вторичные и третичные спирты можно различить по реакции с концентрированной соляной кислотой. При комнатной температуре третичные спирты реагируют через 3–5 минут, а вторичные в реакцию не вступают.

Е) Спирты реагируют с сероуглеродом в щелочной среде, образуя ксантогенаты щелочных металлов. При добавлении к ксантогенату щелочного металла сульфата меди образуется коричневый раствор ксантогената меди (ксантогеновая проба):



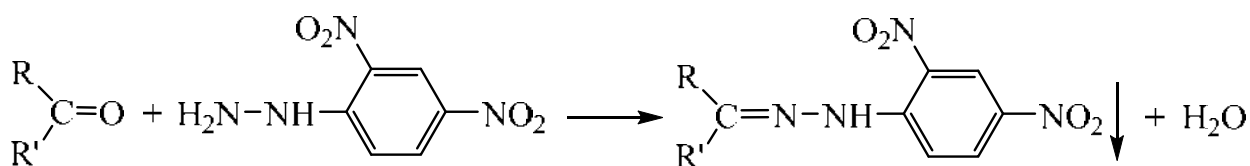
4. Качественная реакция на фенольный и енольный гидроксилы.

Фенолы и енолы реагируют с желтым раствором хлорида железа (III), образуя фиолетовые растворы*:



5. Качественные реакции на альдегиды и кетоны.

А) Альдегиды и кетоны реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином с образованием ярко окрашенных 2,4-динитрофенилгидразонов (обычно это желтые или красные осадки):



* Для некоторых замещенных фенолов окраска раствора может быть красной или зеленой.

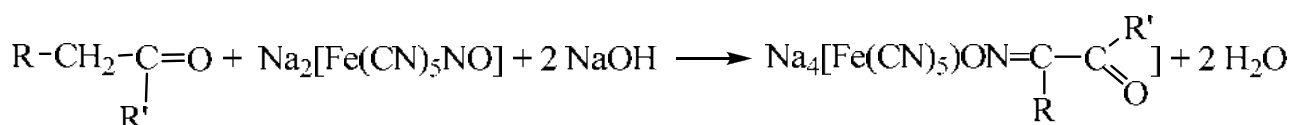
Б) Алифатические альдегиды и метилкетоны реагируют с гидросульфитом натрия с образованием белых осадков соответствующих гидросульфитных производных:



Эту реакцию используют не только для качественного определения альдегидов и кетонов, но и для их выделения из смесей с другими веществами: обрабатывают смесь гидросульфитом натрия, осаждают альдегид или кетон, отфильтровывают его, а затем кристаллы гидросульфитного производного обрабатывают кислотой, регенерируя оксосоединение.

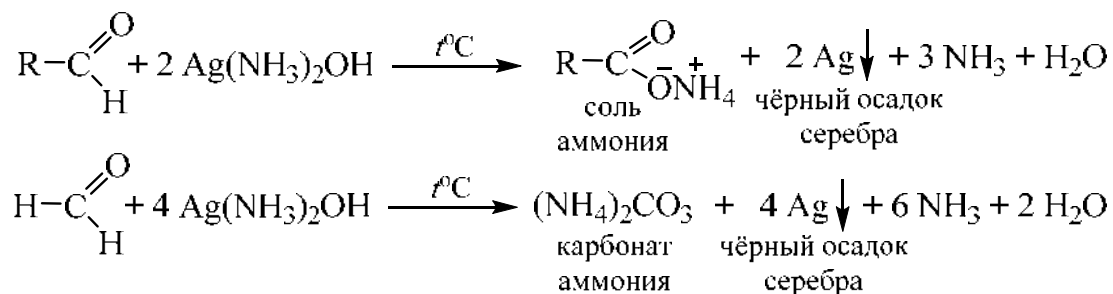
Ароматические альдегиды и кетоны в эту реакцию не вступают.

В) Алифатические альдегиды и кетоны реагируют с нитропруссидом натрия (пентацианонитрозоферрат натрия) с образованием комплексных солей, имеющих в щелочной среде красно-фиолетовую окраску. Наиболее яркую окраску дают кетоны:

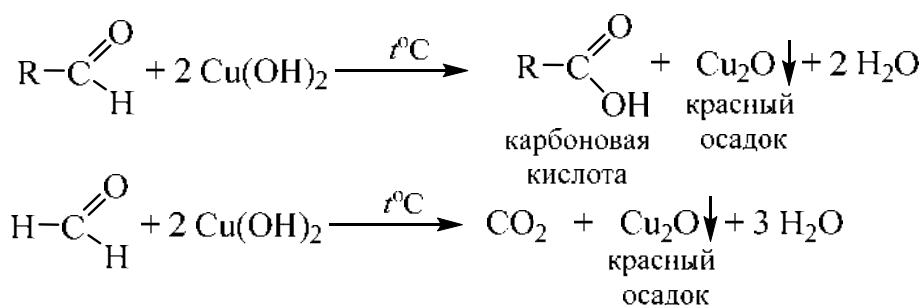


Формальдегид и ароматические альдегиды и кетоны в эту реакцию не вступают.

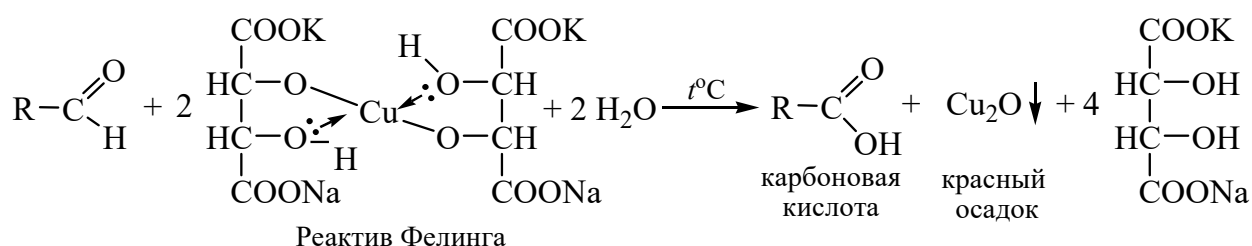
Г) Соединения, содержащие альдегидную группу, реагируют с аммиачным раствором оксида серебра с образованием черного осадка или зеркального слоя серебра (реакция серебряного зеркала):



Д) Соединения, содержащие альдегидную группу, реагируют с гидроксидом меди при нагревании с образованием красного осадка оксида меди (I) (реакция медного зеркала). Аналогичная реакция с формальдегидом сопровождается не только выпадением красного осадка, но и выделением углекислого газа:

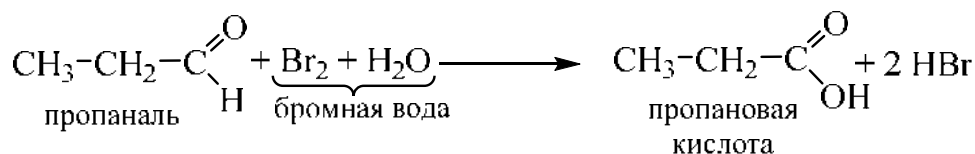


Е) Альдегиды вступают в реакцию с реактивом Фелинга* с образованием красного осадка оксида меди (I):

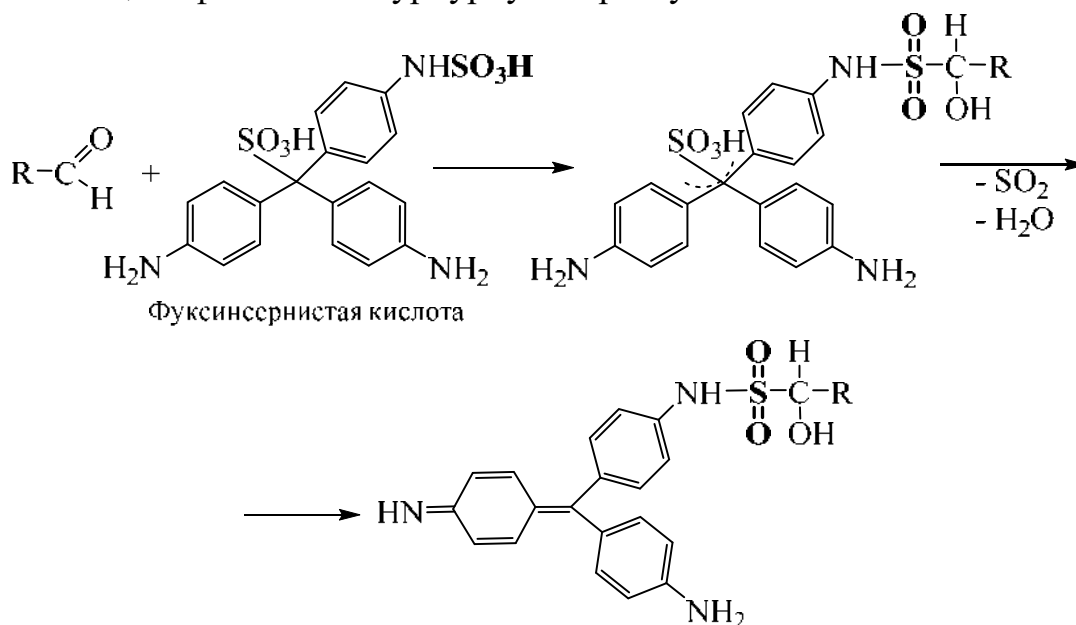


Ароматические альдегиды эту реакцию не дают.

Ж) Альдегиды обесцвечивают бромную воду, а сами окисляются в соответствующие карбоновые кислоты:



З) Альдегиды реагируют с фуксинсернистой кислотой с образованием раствора, имеющего фиолетово-пурпурную окраску:

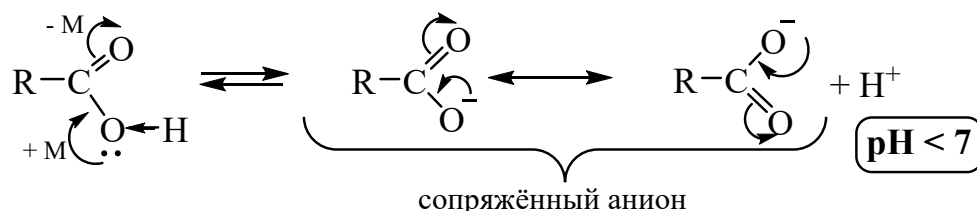


* Реактив Фелинга — это смесь щелочного раствора CuSO_4 с сегнетовой солью (Na/K — соль винной кислоты).

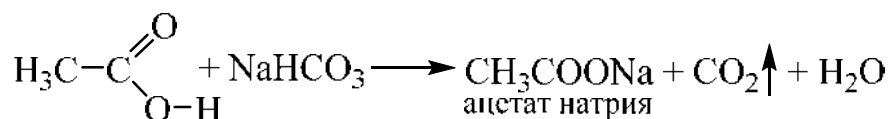
И) Метилкетоны и уксусный альдегид реагируют с хлороформом в щелочной среде с образованием желтого осадка йодоформа (йодоформная проба) — см. ранее.

6. Качественные реакции на карбоксильную группу.

А) Водные растворы карбоновых кислот изменяют окраску индикаторов (лакмус и универсальный индикатор окрашиваются в красный цвет, а метиловый оранжевый — в розовый)*:



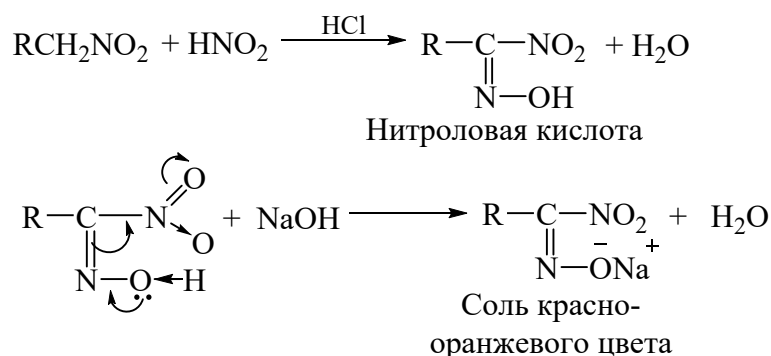
Б) Карбоновые кислоты реагируют с карбонатами и гидрокарбонатами с выделением пузырьков углекислого газа:



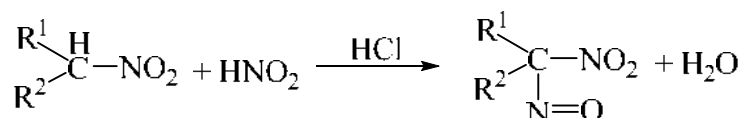
Отметим, что углекислый газ вытесняют из гидрокарбонатов также ди- и тринитрофенолы, сульфокислоты, барбитуровая кислота.

7. Качественные реакции на нитросоединения.

Первичные нитросоединения образуют с азотистой кислотой** нитроловые кислоты, щелочные соли которых окрашены в желто-оранжевый цвет:



Вторичные нитросоединения с азотистой кислотой дают псевдонитролы, представляющие собой масла, окрашенные в бирюзовый цвет:



* Кислую реакцию на индикаторы могут давать и другие органические соединения, не содержащие карбоксильной группы: сульфокислоты, нитрофенолы и др.

** Азотистая кислота — нестойкое соединение, которое получают непосредственно в реакционной массе при взаимодействии нитрита натрия с соляной кислотой.

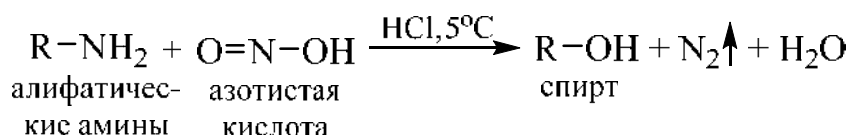
Для третичных алифатических нитросоединений специфических реакций обнаружения не имеется.

Ароматические нитросоединения сначала восстанавливают в ароматические амины, а затем проводят качественные реакции на аминогруппу, расположенную у бензольного кольца.

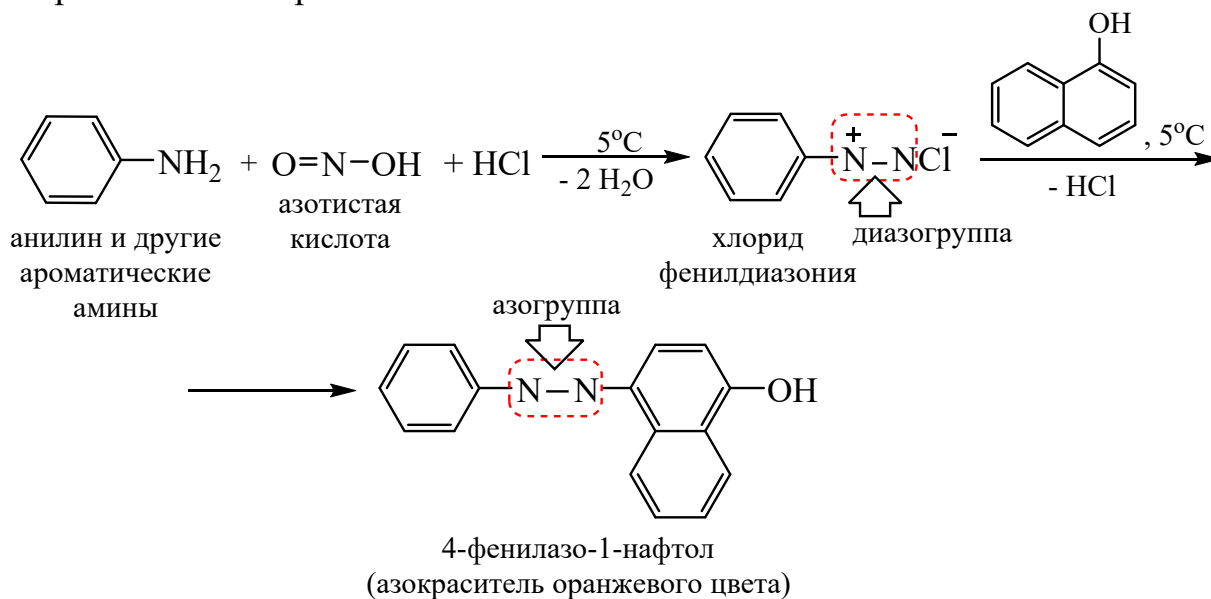
8. Качественное определение аминогруппы.

А) Реакции с азотистой кислотой.

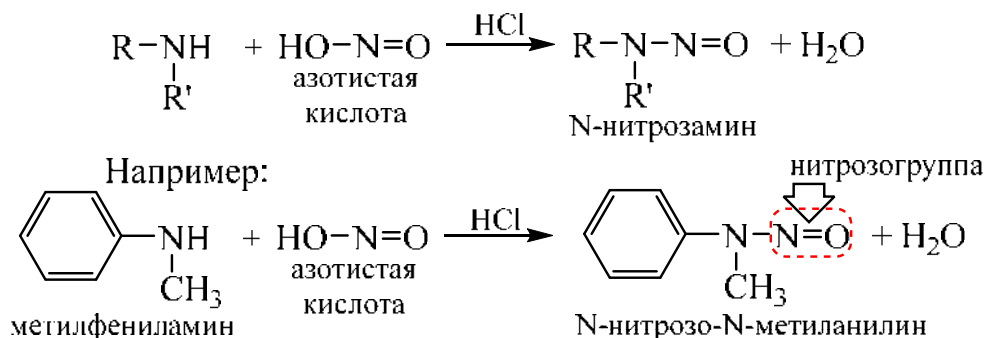
Первичные алифатические амины при действии азотистой кислоты образуют нестойкие диазосоединения, разлагающиеся с выделением азота и превращающиеся в соответствующие спирты:



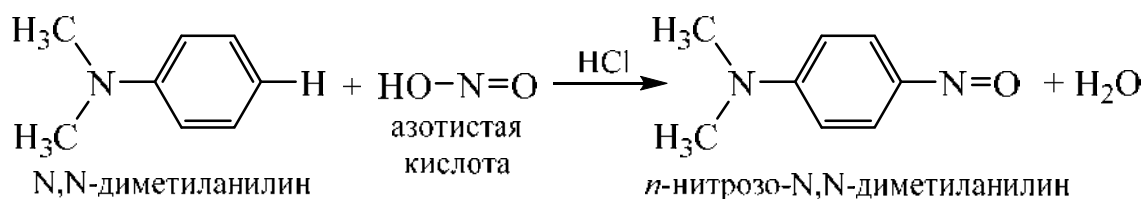
Первичные ароматические амины при действии на них азотистой кислоты превращаются в диазосоединения, которые при добавлении α -нафтола дают ярко окрашенные азокрасители:



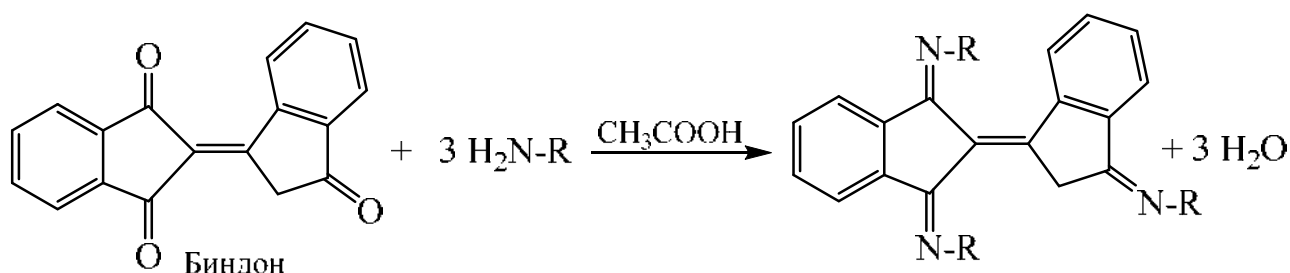
Вторичные алифатические и ароматические амины реагируют с азотистой кислотой с образованием N-нитрозосоединений — маслянистых жидкостей зеленовато-коричневого цвета:



Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют, а третичные ароматические амины вступают с нею в реакцию по бензольному кольцу. Однако эта реакция качественной не является, так как не сопровождается визуальными изменениями:

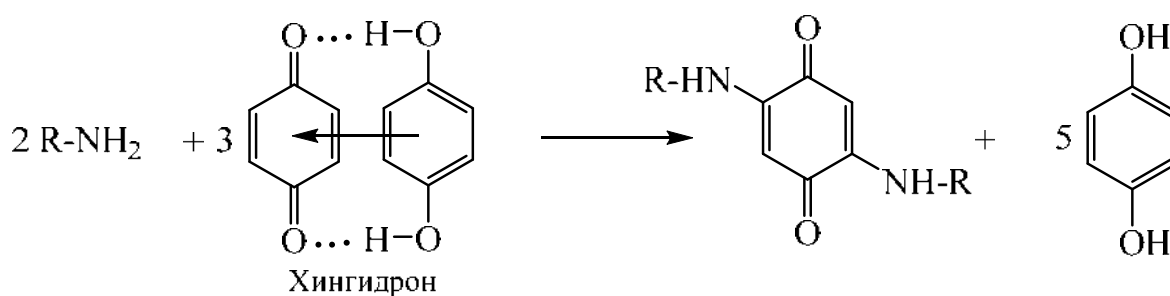


Б) Первичные и вторичные амины дают качественные реакции с биндоном в кислой среде при нагревании. Алифатические амины дают фиолетовое, а ароматические — синее окрашивание:



Вторичные диариламины, а также любые третичные амины в реакции с биндоном не вступают.

В) Амины образуют окрашенные соединения с хингидроном*. Первичные амины дают пурпурную окраску, вторичные — красную, а третичные — оранжево-желтую.



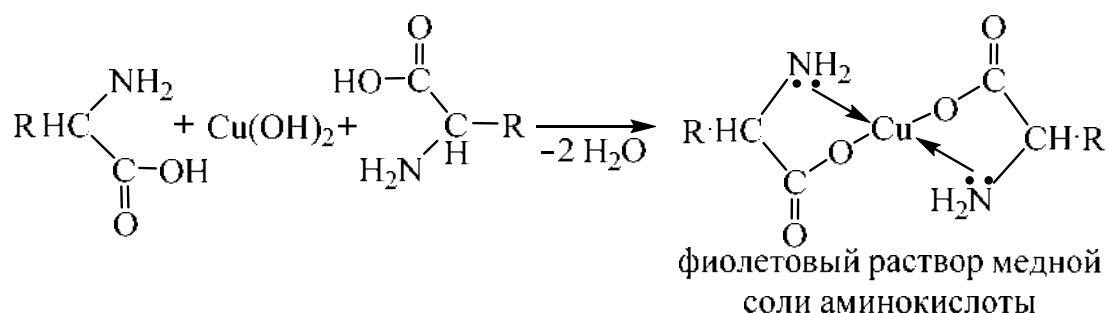
9. Качественные реакции на аминокислоты и белки.

А) Аминокислоты вступают в реакции с гидрокарбонатом натрия (NaHCO_3) по аналогии с карбоновыми кислотами. В процессе реакции образуется соль аминокислоты по карбоксильной группе и наблюдается выделение пузырьков углекислого газа.

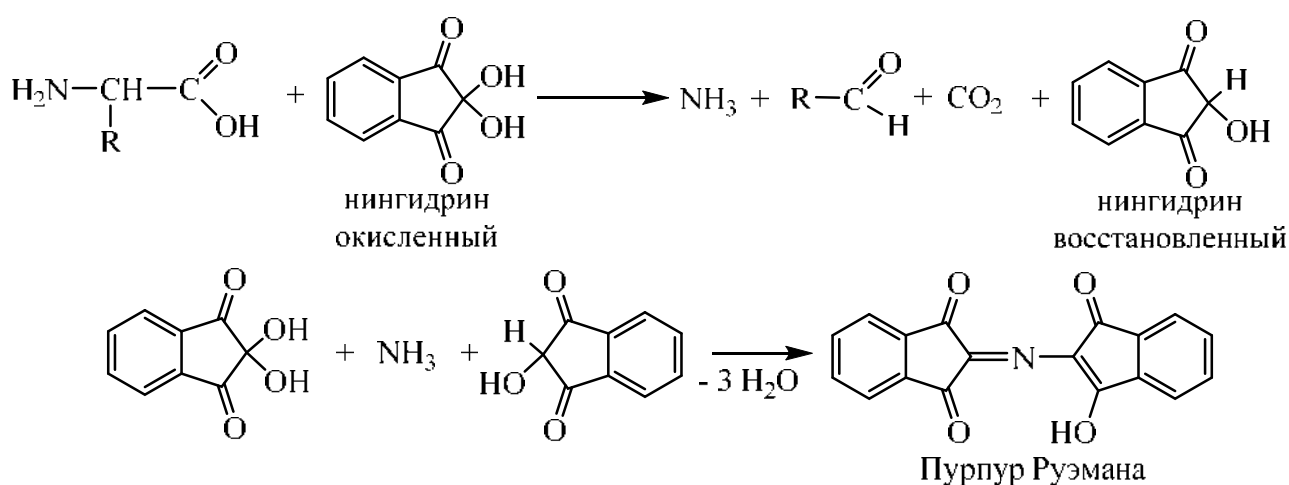
Б) Аминокислоты вступают в реакции с азотистой кислотой (HNO_2) по аналогии с аминами (реакция Ван-Слайка). В процессе реакции образуется оксикислота и наблюдается выделение пузырьков азота.

* Хингидрон — это комплекс с переносом заряда (КПЗ), состоящий из молекул 1,4-дигидроксibenзола (1,4-гидрохинона) и 1,4-бензохинона.

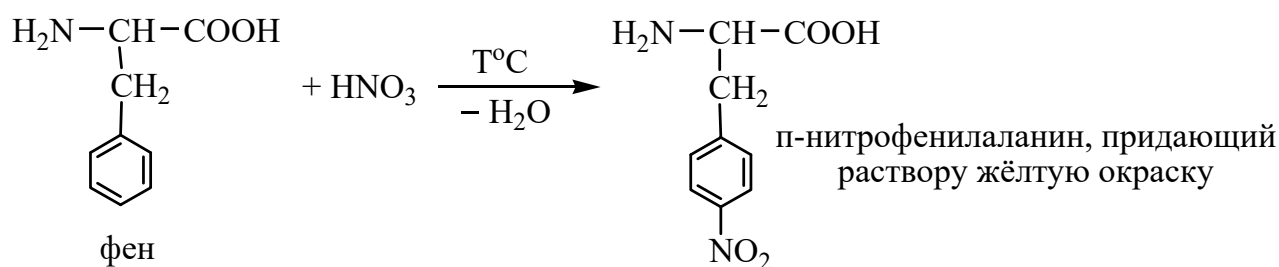
В) α -Аминокислоты и растворимые белки реагируют с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием растворов комплексных солей фиолетового цвета:



Г) Любые аминокислоты и растворимые белки реагируют с нингидрином с образованием фиолетового раствора пурпура Руэмана:

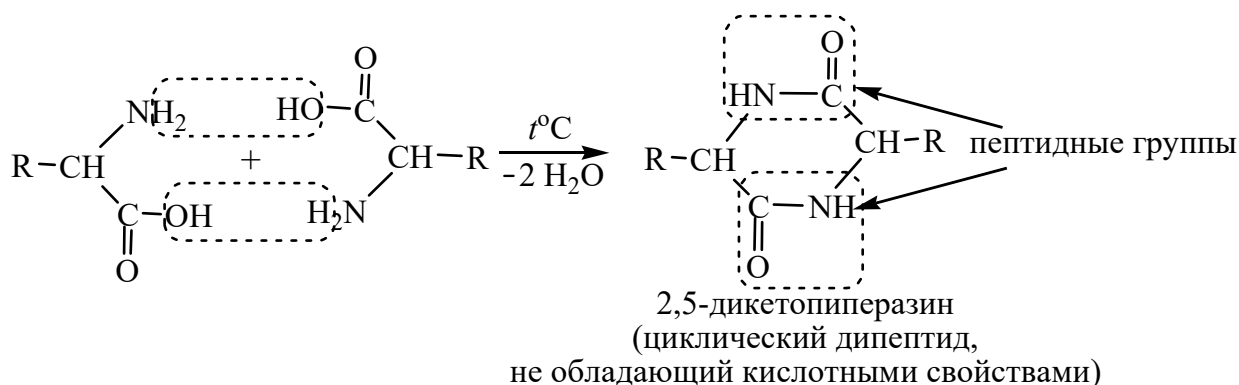


Д) Аминокислоты с ароматическими заместителями и белки вступают в реакции нитрования с концентрированной азотной кислотой при нагревании (ксантопротеиновая реакция). В случае аминокислот раствор окрашивается в желтый цвет, а белки в процессе реакции денатурируют, что приводит к образованию желтого осадка:

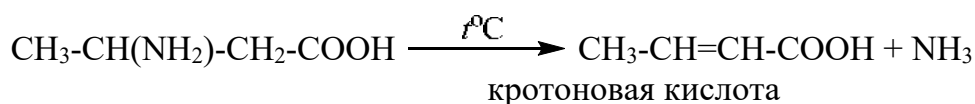


Е) Аминокислоты можно различить по поведению их кристаллов при нагревании выше температуры разложения.

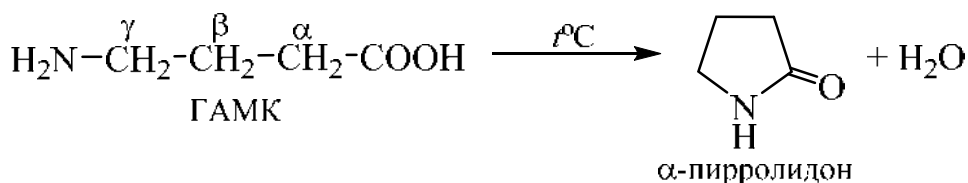
α -Аминокислоты при нагревании превращаются в дикетопиперазины, а на стенках пробирки конденсируется выделяющаяся при этом вода:



β -Аминокислоты при нагревании разлагаются с образованием непредельных карбоновых кислот и аммиака. Выделяющийся аммиак можно обнаружить по запаху или с помощью смоченной в воде индикаторной бумаги (лакмус станет синим):



γ -Аминокислоты при нагревании превращаются в 2-пирролидоны, а на стенках пробирки конденсируется выделяющаяся при этом вода:



Спектральные методы исследования в органической химии

Для получения полной информации о составе и строении органических веществ наряду с классическими химическими методами анализа применяют и специальные — физико-химические методы исследования.

Эти методы позволяют быстро, а главное, с большой точностью установить самые тонкие особенности в строении органических соединений. Преимущества этих методов очевидны, с их помощью получают информацию о взаимном расположении атомов в молекуле и об их взаимодействии; химические методы такой информации не дают, так как они связаны или с превращениями веществ, или с их разрушением.

Важнейшими из физико-химических методов являются: оптическая спектроскопия (в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и др.

4.2. Экспериментальная часть

Упражнения по качественному определению состава и строения органических соединений.

Лабораторная работа № 10. Предварительные испытания и элементный анализ органических соединений

Реактивы: органические вещества (парафин, сахар, мочеви́на, уротропин, цистеин, хлороформ, тетрахлорметан, диэтиловый эфир, водный раствор яичного белка и др.), соляная кислота (5%-ная и 18 %-ная, концентрированная), серная кислота (разбавленная и концентрированная), гидроксид натрия (5%-ный, 10 %-ный и конц. растворы), гидроксид калия (5%-ный и конц. растворы), гидрокарбонат натрия (5%-ный раствор), натрий металлический, сульфат железа (II) кристаллический, известковая вода, оксид меди (II), натронная известь, лакмусовая бумага или универсальная индикаторная бумага, 10%-ный раствор ацетата свинца (II), хлорид натрия, безводный сульфат меди (II).

Лабораторное оборудование и посуда: металлические штативы с лапками, держатели для пробирок, газоотводные трубки с резиновыми пробками, железные шпатели или скальпели, спиртовки, спички, тонкая медная проволока (свернутая в спираль), пробирки, стеклянные палочки, ножницы, воронки, ступки с пестиками, фильтровальная бумага, универсальная и лакмусовая индикаторная бумага, пипетки, термометры на 100 °С.

Ход работы

1. Запишите название работы в лабораторный журнал. Далее по ходу выполнения работы фиксируйте в журнале все ее этапы.

2. Получите у преподавателя вещество для исследования. Запишите в журнал характеристику вещества по внешнему виду (агрегатное состояние, форма кристаллов, окраска, запах).

3. Прокалите несколько капель или кристаллов вещества на скальпеле над спиртовкой. Отметьте изменения его внешнего вида, окраски, запаха. Если вещество загорелось, опишите характер пламени; сделайте вывод о возможном строении вещества. Проведите подобный опыт с твердой поваренной солью и сравните отношение изученных веществ к нагреванию.

4. Определите физические константы*: для твердого вещества — температуру плавления, для жидкого вещества — показатель преломления, температуру кипения.

5. Исследуйте растворимость вещества: а) в воде, б) в диэтиловом эфире, в) в 5%-ной соляной кислоте, г) конц. серной кислоте, д) 5%-ном NaOH, е) 5%-ном NaHCO₃. Для этого поместите в 6 пробирок по 0.05–0.1 г твердого вещества или 0.2 мл жидкости. Затем в каждую пробирку влейте соответствующий растворитель. Растворитель прибавляйте небольшими порциями, каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. При исследовании растворимости

* Методы определения физических констант описаны ранее в соответствующих главах учебного пособия.

в воде смесь можно слабо подогревать, после чего обязательно охладить до комнатной температуры. Для водного раствора или суспензии следует определить рН с помощью лакмуса или универсального индикатора.

При растворении в щелочных и кислых растворах нельзя применять нагревание, так как это может вызвать гидролиз вещества. При определении растворимости в концентрированной серной кислоте вначале следует налить в пробирку 2–3 мл кислоты, а затем вводить вещество и наблюдать за изменением температуры раствора, выделением газа или осадка, изменением окраски.

Наблюдения запишите в таблицу «Растворимость органического соединения в различных растворителях»:

Вода	Диэтиловый эфир	5%-ная HCl	Конц. H ₂ SO ₄	5% NaOH	5% NaHCO ₃

6. Установите качественный элементный состав вещества по описанным методикам. В лабораторном журнале необходимо записать эти методики, нарисовать схемы используемых установок, описать химизм процессов, собственные наблюдения и сформулировать выводы.

Опыт 1. Открытие углерода и водорода

В сухую пробирку поместите небольшое количество (около 100 мг) оксида меди (II) и такое же по объему количество органического вещества. В пробирку со смесью (у горлышка) поместите небольшой, неплотный кусочек ваты, на который насыпьте немного порошка безводного сульфата меди (II). Закрепите пробирку с реакционной смесью горизонтально в лапке штатива. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой погрузите в пробирку с 1 мл известковой воды. Проверьте прибор на герметичность! После проверки начните нагревать спиртовкой реакционную смесь, предварительно прогрев всю пробирку. Смесь сильно нагревают в течение 1–2 минут и обращают внимание на происходящие в пробирках изменения.

На что указывает появление медного блеска в пробирке, образование капель на холодных стенках пробирки, посинение сульфата меди (II) и помутнение известковой воды?

Опыт 2. Открытие азота (упрощенный метод)

В сухую пробирку поместите по 100 мг мочевины и натронной извести. Смесь нагрейте на спиртовке и к отверстию пробирки поднесите влажную красную лакмусовую (универсальную) бумагу.

Опыт 3. Открытие серы (упрощенный метод)

В сухую пробирку поместите 1–2 мл яичного белка и прилейте 4 мл 10%-ного раствора едкого натра. Полученную смесь нагрейте на спиртовке, а после охлаждения раствора добавьте к нему немного раствора ацетата свинца.

Опыт 4. Открытие галогенов (проба Бейльштейна)

Прокалите медную спираль в пламени спиртовки до исчезновения окраски. Охладите проволоку и поместите ее в хлороформ (или тетрахлорметан), а затем сразу же внесите проволоку в пламя спиртовки.

Проведите подобный опыт с раствором соляной кислоты.

Опыт 5. Открытие азота, серы и галогенов — проба Лассена

В пробирку помещают исследуемое органическое вещество, содержащее азот (например, мочеви́на, ацетанили́д и др.), серу (например, цистеин, сульфаниловая кислота, стрептоцид и др.) и (или) галоген и кусочек металлического натрия размером со спичечную головку. Пробирку прокаливают на открытом пламени горелки (спиртовки) в течении 5–10 мин. Натрий плавится и реагирует с веществом (часто со вспышкой). Затем горячую пробирку быстро опускают в фарфоровую ступку с 5–6 мл воды так, чтобы пробирка лопнула, а ее содержимое перешло в раствор*. Образовавшийся раствор отфильтровывают через бумажный складчатый фильтр и делят на 3 части (в 3 пробирки). В полученном растворе должны присутствовать соединения, образующиеся при взаимодействии металлического натрия с азотом, серой и галогенами. Что наблюдаете при сплавлении органического вещества с металлическим натрием?

Для открытия азота в пробирку № 1 добавляют 2–3 кристаллика сульфата железа (III) и столько же кристаллов сульфата железа (II). Смесь кипятят 2–3 минуты. После осторожного охлаждения под струей холодной воды к реакционной смеси приливают 10%-ную соляную кислоту до кислой реакции (синяя или зеленая окраска раствора). После этого пробирку оставляют до выпадения синего осадка.

Для открытия серы в пробирку № 2 добавляют несколько капель раствора нитропруссиды натрия и наблюдают происходящие изменения.

Для открытия галогенов в пробирку № 3 добавляют азотной кислоты до слабокислой pH, а затем раствор нитрата серебра до выпадения осадка.

Лабораторная работа № 11. Качественные реакции на кратные связи и функциональные группы органических соединений

Реактивы: а) органические соединения для качественного определения: тетрахлорметан, винилацетат, бензол, толуол, нафталин, хлор- и бромбензол, *n*-нитробромбензол, этиловый, изопропиловый, *трет*-бутиловый спирты, глицерин, 3% раствор фенола, 3,4-диметилфенол, гидрохинон, резорцин, салициловая, сульфосалициловая, бензойная, щавелевая, винная, коричная, сульфаниловая кислоты, 10%-ный раствор уксусной кислоты, олеиновая кислота в гексане, β -нафтол, ацетоуксусный эфир, 40%-ный раствор формалина, пропаналь, ацетон, бензофенон, этилацетат, винилацетат, раствор мыла, 0.5 %-ный раствор глюкозы, 2%-ные растворы сахарозы и мальтозы, 1-нитро- и 2-нитропропаны, анилин, глицин, α -аланин, 3-нитро- α -тирозин, фенилаланин и др.;

* При проведении опыта необходимо соблюдать осторожность, так как возможна вспышка при соприкосновении с водой остатков непрореагировавшего натрия.

б) *реагенты для качественного определения*: бромная вода, 5%-ный раствор брома в CCl_4 , 2,4-динитрофенилгидразин, разбавленный (1%-ный) раствор перманганата калия, хлороформ, соляная кислота (конц., 18%-ный, 10%-ный и 0,1%-ный растворы), серная кислота (конц., 10%-ный р-р), азотная кислота (конц.), металлический натрий, медная спираль, хлорид натрия, гидрокарбонат и карбонат натрия, порошок AlCl_3 , порошок ZnCl_2 , 2%-ный раствор сульфата меди (II), гидроксид натрия (30%-ный, 10%-ный, 1%-ный и 0,1%-ный растворы), 3%-ный раствор хлорида железа (III), реактив Фелинга, 0,5%-ный раствор нитропруссиды натрия, раствор фуксинсернистой кислоты, насыщенный раствор гидросульфита натрия, 2,5%-ный раствор хингидрона в метаноле, универсальный индикатор (раствор или индикаторная бумага), раствор фенолфталеина, β -нафтол.

Лабораторное оборудование и посуда: металлический штатив с лапками, держатель, газоотводные трубки с резиновыми пробками, газоотводная трубка с оттянутым концом с резиновой пробкой, лучинки, фарфоровые чаши, спиртовка, спички, «кипелки» (кусочки необожженного фарфора), водяная баня, плитка, пипетка, пробирки, пробки, стеклянные палочки, металлические шпатели (или скальпели).

Ход работы

1. Запишите название работы в лабораторный журнал. Далее по ходу выполнения работы фиксируйте в журнале все ее этапы.

2. Получите у преподавателя вещества для исследования.

Осуществите качественный анализ этих веществ по описанным ниже методикам. В лабораторном журнале необходимо записать эти методики, нарисовать схемы используемых установок, описать химизм процессов, собственные наблюдения и сформулировать выводы.

А. Открытие кратных связей

Вещества, предлагаемые для открытия в их составе кратных связей: олеиновая и коричная кислоты, винилацетат и др.

Опыт 1. Реакции с растворами брома в воде и четыреххлористом углероде

а) В пробирке около 0,3 г твердого исследуемого вещества растворяют в 3 мл четыреххлористого углерода и прибавляют по каплям при встряхивании 5%-ный раствор брома в CCl_4 . Быстрое обесцвечивание раствора свидетельствует о присоединении брома к непредельному соединению.

б) В пробирке к 1–2 мл жидкого исследуемого вещества приливают равное количество бромной воды и встряхивают. Обесцвечивание раствора свидетельствует о присоединении брома к непредельному соединению.

Опыт 2. Реакция с водным раствором перманганата калия

В пробирку наливают 3–4 мл раствора исследуемого вещества в воде и прибавляют 1 мл 5%-ного водного раствора соды. Затем по каплям при встряхивании добавляют разбавленный 1%-ный раствор перманганата калия. Наблюдают исчезновение малиновой окраски перманганата и образование бурого хлопьевидного осадка оксида марганца.

Б. Открытие ароматических систем

Вещества, предлагаемые для открытия в их составе ароматической системы: бензол, толуол, нафталин, хлорбензол, бромбензол, фенол, анилин, фенилаланин, 3-нитро- α -тирозин и др.

Опыт 3. Реакция с хлороформом

В пробирку наливают 1–2 мл хлороформа, высушенного над CaCl_2 , добавляют 0.3 г исследуемого вещества, тщательно перемешивают так, чтобы при этом смочить стенки пробирки. Добавляют в пробирку 0.6 г AlCl_3 так, чтобы часть порошка попала на стенки пробирки. Наблюдают не только изменение цвета раствора, но и порошка хлорида алюминия.

Опыт 4. Окисление бензола и толуола раствором перманганата калия

В одну пробирку наливают 1–2 мл бензола, а в другую такое же количество толуола. Затем в обе пробирки добавляют 2 мл разбавленного раствора перманганата калия и 2 мл 10%-ного раствора серной кислоты. Пробирки нагревают с помощью держателя над пламенем спиртовки. В случае с толуолом наблюдают обесцвечивание фиолетового раствора перманганата калия.

Опыт 5. Взаимодействие фенола и анилина с бромной водой

В пробирке к 0.5 мл 3%-ного раствора фенола (или анилина) добавляют по каплям бромную воду до появления белой взвеси.

Опыт 6. Ксантопротеиновая реакция

В пробирку к 0.5 мл раствора фенилаланина приливают 0.5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают на водяной бане или пламени спиртовки. Наблюдают появление у раствора желтой окраски.

В. Открытие спиртовых гидроксидов

Соединения, предлагаемые для открытия в их составе спиртовой гидроксильной группы: этанол, изопропанол, *трет*-бутанол, глицерин, глюкоза, мальтоза, сахароза и др.

Опыт 7. Реакция с натрием

В сухую пробирку наливают 0.25 мл этанола (абсолютного) и вносят маленький кусочек металлического натрия (со спичечную головку). Наблюдают взаимодействие натрия со спиртом (растворение) и выделение газа.

Опыт 8. Реакция с реактивом Лукаса

В пробирку к 1–2 г исследуемого вещества прибавляют 4–5 мл раствора хлорида цинка в конц. HCl (5 г ZnCl_2 в 3 мл конц. HCl), энергично встряхивают и оставляют стоять на 5 минут. В зависимости от скорости помутнения раствора делают вывод о строении спирта.

Опыт 9. Окисление этилового спирта

В пробирку наливают 2 мл этанола и 1 мл воды. Медную спираль прокаливают в пламени спиртовки до образования на ее поверхности темного оксида меди (II). Раскаленную спираль быстро опускают в приготовленный раствор.

Эту операцию повторяют несколько раз до появления характерного запаха образующегося уксусного альдегида («аромат прелых яблок»).

Опыт 10. Реакция многоатомных спиртов с $\text{Cu}(\text{OH})_2$

К 1 мл воды в пробирке добавляют 1÷2 капли глицерина, содержимое взбалтывают, затем прибавляют еще каплю глицерина. *Оцените растворимость глицерина в воде.* К полученному раствору глицерина добавляют 4÷5 капель 2%-ного раствора сульфата меди (II) и по каплям 10%-ный раствор едкого натра до появления ярко-синего окрашивания реакционной смеси.

Г. Открытие енольных и фенольных гидроксидов

Вещества, предлагаемые для открытия в их составе енольной или фенольной гидроксильной группы: фенол, гидрохинон, резорцин, салициловая кислота, ацетоуксусный эфир и др.

Опыт 11. Реакция с хлорным железом (FeCl_3)

В пробирку помещают несколько кристалликов или капель исследуемого вещества, 2–3 мл воды, затем 1–2 капли 3%-ного раствора хлорида железа (III). Отмечают появление характерной фиолетовой окраски.

Д. Открытие карбонильной группы

Примеры веществ, предлагаемых для открытия в их составе альдегидной или кетогруппы: формальдегид (формалин), ацетон, пропаналь, бензофенон, глюкоза, мальтоза и др.

Опыт 12. Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином

В пробирку наливают 1–2 мл солянокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина и добавляют 1–2 капли исследуемого вещества. Наблюдают выпадение желтого осадка.

Опыт 13. Реакция с гидросульфитом натрия

В пробирку наливают 1 мл исследуемого вещества (или его раствора) и добавляют 2 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия. Наблюдают появление белого осадка. Добавляют к осадку каплю 10%-ного раствора соляной кислоты.

Опыт 14. Реакция с нитропруссидом натрия

В пробирку наливают 1 мл воды и добавляют 2–3 капли исследуемого вещества, а затем 1 мл 0.5%-ного раствора нитропруссид натрия в воде. После приливания нескольких капель 1%-ного раствора NaOH смесь приобретает красно-фиолетовую окраску.

Опыт 15. Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»)

Пробирку споласкивают раствором NaOH с целью обезжиривания поверхности. Затем в пробирку наливают 1 мл исследуемого вещества (например, формалина) и добавляют 1 мл аммиачного раствора оксида серебра. Аккуратно (не встряхивая) нагревают пробирку на водяной бане. Наблюдают образование зеркального слоя серебра на внутренней поверхности пробирки.

*Опыт 16. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II)
(проба Троммера или реакция «медного зеркала»)*

В пробирку наливают 0.5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и добавляют 3÷4 капли раствора сульфата меди (II). К выпавшему голубому осадку добавляют 0.5 мл исследуемого вещества. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане или в пламени спиртовки до образования сначала желтого, а затем красного осадка.

Опыт 17. Реакция с реактивом Фелинга

К 2 мл реактива Фелинга, приготовленного из растворов CuSO_4 и сегнетовой соли (калиево-натриевой соли винной кислоты), прибавляют 2–3 капли исследуемого вещества и осторожно нагревают пробирку на водяной бане (пламени спиртовки). Наблюдают появление сначала желтого, а затем красного осадка.

Опыт 18. Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой

В пробирку наливают 1 мл бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют несколько капель исследуемого альдегида. Наблюдают появление фиолетово-пурпурной окраски*.

Е. Открытие карбоксильной группы

Вещества, предлагаемые для открытия в их составе карбоксильной группы: уксусная кислота, бензойная кислота, щавелевая кислота, винная кислота, салициловая кислота, глицин, α -аланин, 3-нитро- α -тирозин и др.

Опыт 19. Проба на индикатор

В пробирку наливают 1 мл водного раствора исследуемого вещества и универсальным индикатором определяют pH среды.

Опыт 20. Реакция с гидрокарбонатом натрия

В пробирку наливают 2–3 мл 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия и добавляют 2–3 капли (или несколько кристаллов) исследуемого вещества. Наблюдают выделение пузырьков углекислого газа.

Ж. Открытие нитрогруппы

Примеры веществ, предлагаемых для открытия в их составе нитрогруппы: 1-нитропропан, 2-нитропропан и др.

Опыт 21. Реакция с азотистой кислотой

а) Несколько капель первичного нитросоединения смешивают с 1.5 мл 1%-ного раствора NaOH. Полученную прозрачную жидкость охлаждают в воде и прибавляют 0.5–1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и затем 5%-ную серную кислоту, по каплям, до появления оранжевого окрашивания и последующего его исчезновения. Добавление щелочи снова должно вызвать окрашивание.

* Некоторые кетоны и непредельные соединения вызывают частичное появление окраски. Поэтому возникновение слабой розовой окраски не считается положительной пробой.

б) К 0.5 мл вторичного нитросоединения добавляют 3 мл 2.5%-ного спиртового раствора гидроксида натрия и 0.5 г нитрита натрия, после чего осторожно приливают 20%-ную серную кислоту до появления бирюзового окрашивания.

3. Открытие аминогрупп

Примеры веществ, предлагаемых для открытия в их составе аминогруппы: анилин, сульфаниловая кислота, глицин, α -аланин, 3-нитро- α -тирозин и др.

Опыт 22. Реакция с азотистой кислотой

Готовят раствор 0.2 г сульфаниловой кислоты в 0.5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (при нагревании). Каплю полученного раствора наносят на фильтровальную бумагу. На образовавшееся пятно наносят каплю 10%-ного раствора NaNO_2 , каплю 3%-ной соляной кислоты, а затем каплю раствора β -нафтола в 10%-ном растворе гидроксида натрия. В случае наличия в молекуле соединения первичной аминогруппы наблюдают появление оранжевого окрашивания.

Опыт 23. Реакция с биндоном

В пробирку наливают 2 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют несколько кристаллов биндона и несколько капель раствора амина или его соли. Смесь нагревают в пламени спиртовки и наблюдают появление окраски.

Опыт 24. Реакция с хингидроном

К 0.5 мл 5%-ного раствора амина или его соли в 50%-ном метиловом спирте добавляют 1 мл 2.5%-ного раствора хингидрона в метиловом спирте. Через 1–2 минуты разбавляют смесь 2 мл 50%-ного раствора метанола. Наблюдают появление окраски. В случае применения солей аминов окраска появляется после подщелачивания 1–2 каплями 0.1%-ного раствора NaOH .

II. Аминокислоты и белки

Примеры веществ, предлагаемых для открытия в их составе аминогруппы: 1%-ный раствор глицина или других аминокислот.

Опыт 25. Образование комплексов α -аминокислот с металлами

В пробирку наливают 0.5 мл 2%-ного раствора сульфата меди (II) и прибавляют несколько капель 10%-ного раствора гидроксида натрия до образования голубого осадка. Затем добавляют 0.5 мл раствора аминокислоты (например, 1%-ного раствора глицина) до появления характерного окрашивания раствора.

Опыт 26. Реакция α -аминокислот с нингидрином

В пробирку наливают 1 мл водного раствора аминокислоты (например, 1%-ного водного раствора глицина) и 0.5 мл 1%-ного раствора нингидрина. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане до появления характерного окрашивания (комплексное соединение — пурпур Руэмана), интенсивность которого пропорциональна количеству аминокислоты.

4.3. Вопросы и задания к коллоквиуму

1. Что называют качественным анализом? Каковы его цели?
2. Назовите этапы исследования неизвестного органического соединения.
3. Как изучают свойства вещества на этапе предварительных испытаний?
4. На что указывает характер горения органического вещества?
5. Какова зависимость растворимости вещества в разных растворителях от его строения?
6. Как можно доказать наличие в изучаемом веществе атомов углерода и водорода?
7. Какие атомы можно обнаружить в молекулах органических веществ с помощью пробы Лассена? Каков химизм этих превращений?
8. Какими методами, отличающимися от пробы Лассена, можно доказать наличие атомов азота в органических молекулах? Приведите примеры.
9. Каким методом, отличным от пробы Лассена, можно доказать наличие атомов серы в органических молекулах? Приведите примеры.
10. Каким методом, отличным от пробы Лассена, можно доказать наличие атомов галогенов в органических молекулах? Приведите примеры.
11. Какие особенности строения молекул органических молекул можно установить с помощью: а) бромной воды, б) водного и сернокислого растворов перманганата калия, в) аммиачного раствора оксида серебра, г) гидроксида меди (II), д) фуксинсернистой кислоты, е) гидросульфита натрия, ж) гидрокарбоната натрия, з) азотистой кислоты, и) нингидрина.
12. Какие качественные реакции и в какой последовательности нужно применить для того, чтобы различить предложенные ниже вещества? Предложите планы их качественного анализа. Приведите соответствующие схемы реакций. Приведите механизм одной из использованных вами качественных реакций. Опишите наблюдаемые в ходе реакций изменения.
 - а) Гексан, гексен-1, гексин-1, гексин-2.
 - б) Циклогексан, циклогексен, бензол, толуол.
 - в) Бензол, стирол, фенилацетилен, этилбензол.
 - г) Хлорэтан, этан, ацетилен, этилен.
 - д) Этанол, этиленгликоль, пропанол-1, пропанол-2.
 - е) Водные растворы глицерина, пропандиола-1,3, глюкозы и фруктозы.
 - ж) Водные растворы этанола, фенола, салициловой и сульфосалициловой кислот.
 - з) Этиловый спирт, спиртовые растворы фенола, анилина, стирола.
 - и) Водные растворы глицерина, салициловой и бензойной кислот, фенола.
 - к) Белые кристаллические порошки: карбонат натрия, β -нафтол, сульфаниловая, салициловая и бензойная кислоты.
 - л) Бутаналь, бутанон, бутилацетат, бутанол-2.
 - м) Пропанол-1, пропанол-2, пропаналь, ацетон, бензофенон.
 - н) Муравьиная, масляная, 2-нитропропановая и акриловая кислоты.
 - о) Молочная, пировиноградная, глюконовая кислоты, сорбит.
 - п) Этилацетат, ацетоуксусный эфир, этилакрилат, этилформиат.

- р) 1-Нитропропан, 2-нитропропан, пропанол-1, пропанол-2.
- с) Бутиламин, диэтиламин, триэтиламин, этаноламин.
- т) Вода, водные растворы глицина, фенилаланина, цистеина.
- у) α -Аланин, β -аланин, *n*-аминобензойная и *n*-аминосалициловая кислоты.

5. СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Каждое практическое занятие, посвященное синтезу органических соединений, включает четыре этапа:

- 1) подготовка обучающимся конспекта по предстоящей работе в лабораторном журнале в соответствии с планом проведения работы по синтезу органического соединения;
- 2) беседа с преподавателем по выполняемой работе; обсуждение методики синтеза, особенностей оборудования и проведения работы;
- 3) выполнение экспериментальной работы;
- 4) коллоквиум по разделу органической химии, связанному с проведенной работой (примерное содержание коллоквиумов дается в конце каждой темы)*.

Список лабораторных работ по основным разделам органической химии

<i>Раздел органической химии</i>	<i>Название лабораторной работы</i>
I. Нуклеофильное замещение у sp^3 -гибридного атома углерода	1. Синтез 1-бромбутана 2. Синтез дибутилового эфира
II. Нуклеофильное замещение у sp^2 -гибридного атома углерода	1. Синтез этилацетата 2. Синтез бутилацетата 3. Синтез изоамилацетата
III. Электрофильное замещение в ароматическом ряду	1. Синтез сульфаниловой кислоты
IV. Реакции диазосоединений без выделения азота	1. Синтез метилоранжа 2. Синтез β -нафтолоранжа 3. Синтез n -нитроанилинового красного
V. Реакции диазосоединений с выделением азота	1. Синтез фенола

Общий план проведения работы по синтезу органического соединения

1. В лабораторном журнале записать название работы и дату ее проведения.
2. Переписать в лабораторный журнал методику проведения работы с указанием литературного источника.
3. После описания методики синтеза привести уравнения реакций: а) основной (с механизмом), б) побочных.
4. В лабораторном журнале заполнить таблицу «Свойства исходных соединений»:

№ п/п	Название вещества, формула	Mr	Т. пл. (т. кип.), °C	ρ (г/мл)	n_D

5. Получить у преподавателя сведения о количестве одного из реагентов и выполнить пересчет остальных реагентов, участвующих в синтезе. Привести

* При подготовке к коллоквиумам необходимо использовать литературу по дисциплине «Органическая химия», рекомендованную преподавателем. Эффективным средством подготовки к коллоквиумам является оформление конспекта по рассматриваемым разделам.

расчеты количеств веществ, необходимых для синтеза в лабораторном журнале. Результаты записать в таблицу «Количества веществ, необходимые для синтеза»:

№ п/п	Название вещества	Количество вещества			
		по литературной методике		в пересчете на заданное количество	
		г (мл)	моль	г (мл)	моль

6. Оформить ход работы в виде графического конспекта, отражающего последовательность проводимых операций и содержащего рисунки и схемы используемого оборудования (необходимо подписать названия всех приборов и их частей).

7. Получить разрешение преподавателя на проведение синтеза.

8. Приступить к выполнению работы. По ходу проведения синтеза записывать свои наблюдения в лабораторный журнал (изменение окраски, консистенции реакционной массы в зависимости от времени выдержки, выделение газов и др.). Описать методику очистки полученного вещества:

– если используется метод перекристаллизации, то указать растворитель и его примерное количество на определенную массу вещества;

– если используется метод перегонки, то указать страницу в лабораторном журнале с рисунком установки для перегонки, привести данные температуры кипения основной фракции и ее показатель преломления (сравнить с литературным значением).

9. По окончании работы в лабораторном журнале заполнить таблицу «Выход и основные характеристики продукта». Ниже охарактеризовать свойства полученного вещества (агрегатное состояние, цвет, запах, растворимость в различных растворителях).

Выход				Характеристики продукта			
литературные данные	Результат эксперимента			литературные данные	для полученного продукта		
практ. выход	теор. выход	практ. выход		т. пл. (т. кип.),	η_D^{20}	т. пл. (т. кип.),	η_D^{20}
%	г (мл)	г (мл)	%	°С		°С	

10. Ответить на вопросы коллоквиума по теоретическому разделу, соответствующему проведенной лабораторной работе.

11. Получить зачет у преподавателя.

5.1. Нуклеофильное замещение у sp^3 -гибридного атома углерода

Лабораторная работа № 12. Синтез 1-бромбутана или дибутилового эфира

Обучающиеся проводят одну из представленных работ.

Синтез 1-бромбутана

Реактивы: бутанол-1, бромид калия, серная кислота (ρ 1.84 г/см³), гидросульфит натрия, гидрокарбонат натрия, хлорид кальция.

Лабораторное оборудование и посуда: штативы, снабженные лапками и кольцами, электроплитка, круглодонная колба емкостью 200 мл, двурогий форштосс, капельная воронка, холодильник Либиха, аллонж, насадка Вюрца, делительная воронка, стеклянная и резиновая пробки, приемные колбы Эрленмейера, стаканы на 50 мл и мерные цилиндры.

В круглодонную колбу емкостью 200 мл помещают 15 мл бутанола-1 и 23 мл воды. Затем вносят 25 г тонко растертого бромида калия и несколько кипелок. К колбе с помощью двурогого форштосса присоединяют капельную воронку и обратный водяной холодильник (рис. 43). Из капельной воронки небольшими порциями (по 2–3 мл) приливают 17 мл концентрированной серной кислоты. После прибавления каждой порции смесь перемешивают покачиванием колбы.

Реакционную смесь нагревают на электроплитке до кипения и выдерживают при слабом кипении в течение 2 ч. Затем обратный холодильник заменяют нисходящим и, усилив нагревание, отгоняют 1-бромбутан в коническую колбу-приемник, заполненную водой.

Сырой продукт, содержащий примеси: воду, дибутиловый эфир, бутанол-1, бутены и следы брома, переносят в делительную воронку и промывают разбавленным раствором гидросульфита натрия (для удаления следов брома). Примеси дибутилового эфира и бутанола-1 удаляют путем обработки продукта равным объемом концентрированной серной кислоты (*осторожно!*) в сухой делительной воронке. Спускают кислоту (нижний слой) и в той же воронке промывают 1-бромбутан водой, затем разбавленным раствором гидрокарбоната натрия и снова водой. Из делительной воронки 1-бромбутан сливают в небольшую сухую колбу и сушат над хлоридом кальция.

Сухой 1-бромбутан перегоняют при атмосферном давлении (рис. 22), собирая фракцию, кипящую в интервале 98–103 °С. Выход — 16 г.

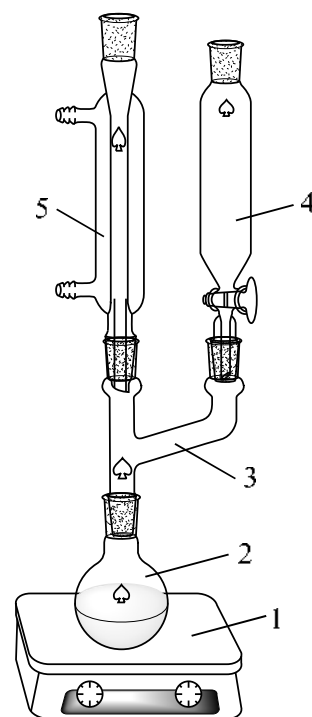


Рис. 43. Установка для получения 1-бромбутана:
1 — электроплитка, 2 — круглодонная колба, 3 — двурогий форштосс, 4 — капельная воронка, 5 — обратный холодильник

На свету 1-бромбутан разлагается с выделением брома, поэтому хранят его в склянках из темного стекла.

Синтез дибутилового эфира

Реактивы: бутанол-1, серная кислота (ρ 1,84 г/см³), гидроксид натрия, хлорид кальция.

Лабораторное оборудование и посуда: штативы, снабженные лапками и кольцами, электроплитка, круглодонная колба емкостью 100 мл, холодильник Либиха, насадка Дина — Старка, аллонж, делительная воронка, стеклянная и резиновая пробки, приемные колбы Эрленмейера, стаканы на 50 мл и мерные цилиндры.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл (с коротким горлом) наливают 25 мл бутанола-1 и при перемешивании добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты. В смесь вносят кипелки. Колбу соединяют с насадкой Дина — Старка, соединенной с водяным холодильником (рис. 44). Осторожно нагревают на электроплитке до слабого кипения. При температуре 91 °С в насадку Дина — Старка отгоняется тройная смесь: бутанол-1 — вода — дибутиловый эфир, а при температуре 93,5 °С — двойная смесь: бутанол-1 — вода. По мере заполнения насадки Дина — Старка верхний слой (смесь бутанола-1 и дибутилового эфира) самопроизвольно сливается обратно в реакционную смесь, а вода остается в насадке. Нагревание прекращают, когда выделится вода в количестве, рассчитанном по уравнению реакции. Важно следить, чтобы реакционная смесь не перегревалась, иначе содержимое колбы обугливается; выделяется оксид серы (IV), образуются бутены и продукты их полимеризации. Если отгонка идет медленно, горло колбы и нижнюю часть форштосса прикрывают стеклотканью.

По окончании реакции содержимое колбы охлаждают и при перемешивании приливают к нему 15 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (*осторожно!*). Затем переносят его в делительную воронку. Несколько раз промывают 10%-ным раствором гидроксида натрия, пока промывные воды не будут показывать щелочную реакцию. Затем промывают дибутиловый эфир 15 мл воды и 15 мл насыщенного водного раствора хлорида кальция.

Сушат дибутиловый эфир над хлоридом кальция. Сухой продукт переносят в круглодонную колбу емкостью 50 мл, фильтруя его через складчатый

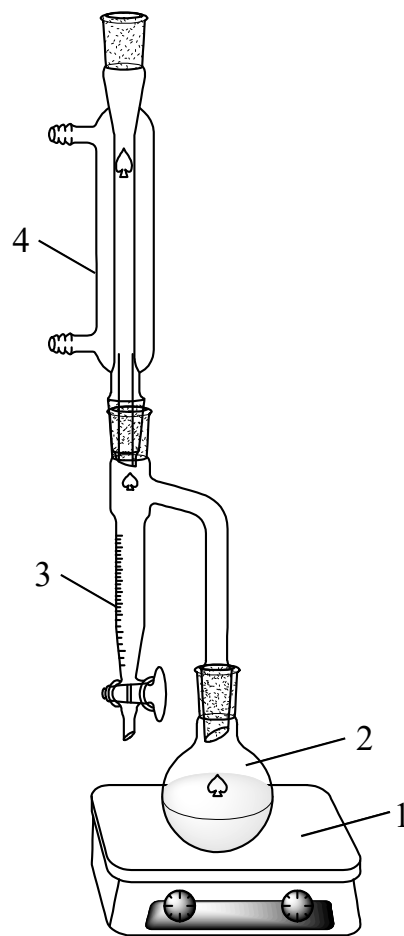


Рис. 44. Установка для получения дибутилового эфира: 1 — электроплитка, 2 — одногорлая круглодонная колба, 3 — насадка Дина — Старка, 4 — обратный холодильник

фильтр. Колбу соединяют с дефлегматором и отгоняют фракцию, кипящую до 135 °С. Эту фракцию отбрасывают. Затем колбу охлаждают, вносят в нее небольшой кусочек металлического натрия (с полгорошины) и отгоняют дибутиловый эфир, собирая его в пределах 140–145 °С. Перегонку нельзя вести до суха, так как простые эфиры, взаимодействуя с кислородом воздуха, образуют пероксиды, взрывающиеся при нагревании. Выход дибутилового эфира 10 г.

Содержание коллоквиума по теме «Нуклеофильное замещение у sp^3 -гибридного атома углерода»

Нуклеофильные реагенты и субстраты. Типы реакций нуклеофильного замещения. Механизм бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2). Механизм мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1). Кинетика реакции S_N . Конкурирующие реакции: элиминирование и перегруппировки. Стереохимия реакций нуклеофильного замещения. Стереохимия реакций S_N2 -типа. Обращение конфигурации («вальденовское обращение»). Стереохимия реакций S_N1 -типа. Образование рацемических смесей.

Факторы, влияющие на механизм и скорость нуклеофильного замещения. Зависимость механизма и скорости реакций S_N1 и S_N2 типа от структуры субстрата. Факторы, определяющие устойчивость карбокатионов. Влияние природы замещаемых групп. Зависимость легкости разрыва σ -связи в молекуле субстрата от энергии диссоциации этой связи и энергии нуклеофугной (уходящей) группы. Влияние нуклеофильной активности реагента (входящей группы). Сравнение нуклеофильной активности анионов и нейтральных молекул.

Нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах. Гидролиз алкилгалогенидов в щелочной среде по механизмам S_N1 и S_N2 . Конкурирующая реакция — элиминирование. Механизмы E_1 и E_2 . Замещение галогенов в алкилгалогенидах на алкоксигруппу (синтез простых эфиров по Вильямсону). Взаимодействие алкилгалогенидов с алкоголями и фенолями. Получение сложных эфиров по реакции Вильямсона. Взаимодействие алкилгалогенидов с солями карбоновых кислот. Замещение галогена в алкилгалогенидах на аминогруппу (получение аминов).

Нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах. Общая схема реакции. Катализ кислотами. Обратимость реакции. Важнейшие побочные реакции: элиминирование, образование простых эфиров, перегруппировки. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген действием галогенводородных кислот. Зависимость реакционной способности спиртов от их строения. Замещение гидроксильной группы в спиртах на анионы неорганических кислот. Сложные эфиры серной кислоты. Диметилсульфат как алкилирующий агент. Замещение гидроксильной группы в спиртах на алкоксид-анион. Механизм реакции получения простых эфиров из спиртов в присутствии минеральных кислот. Синтез аминов из спиртов.

Нуклеофильное замещение алкоксигруппы в простых эфирах на анионы бескислородных кислот (кислотное расщепление — ацидолиз).

5.2. Нуклеофильное замещение у sp^2 -гибридного атома углерода

Лабораторная работа № 13. Синтез сложного эфира (этилацетат, бутилацетат)

Обучающиеся проводят одну из представленных работ.

Синтез этилацетата (уксусноэтиловый эфир)

Реактивы: уксусная кислота ледяная 20 мл; этанол (96%) 23 мл; серная кислота (ρ 1.84 г/см³); карбонат натрия; хлорид кальция, лакмусовая бумага.

Лабораторное оборудование и посуда: штативы, снабженные лапками и кольцами, электроплитка, круглодонная колба емкостью 100 мл, насадка Кляйзена, капельная воронка, холодильник Либиха, аллонж, делительная воронка с пробкой, стеклянная и резиновая пробки, приемные колбы Эрленмейера, мерные цилиндры.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл с насадкой Кляйзена, снабженной термометром, капельной воронкой и нисходящим водяным холодильником с аллонжем, наливают 3 мл этанола. Осторожно при перемешивании добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают (рис. 45) на песчаной бане до 140 °С (термометр опущен в реакционную смесь).

По достижении этой температуры в колбу начинают приливать из капельной воронки смесь 20 мл этанола и 20 мл ледяной уксусной кислоты. Приливание ведут с такой скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир. Реакция продолжается около 2 ч. При выполнении синтеза необходимо следить, чтобы температура бани не поднималась выше 140 °С. При перегревании смеси усиливаются побочные реакции: дегидратация этанола, приводящая к образованию диэтилового эфира, и окислительно-восстановительные реакции, приводящие к обугливанию (почернению) содержимого колбы и образованию оксида серы (IV).

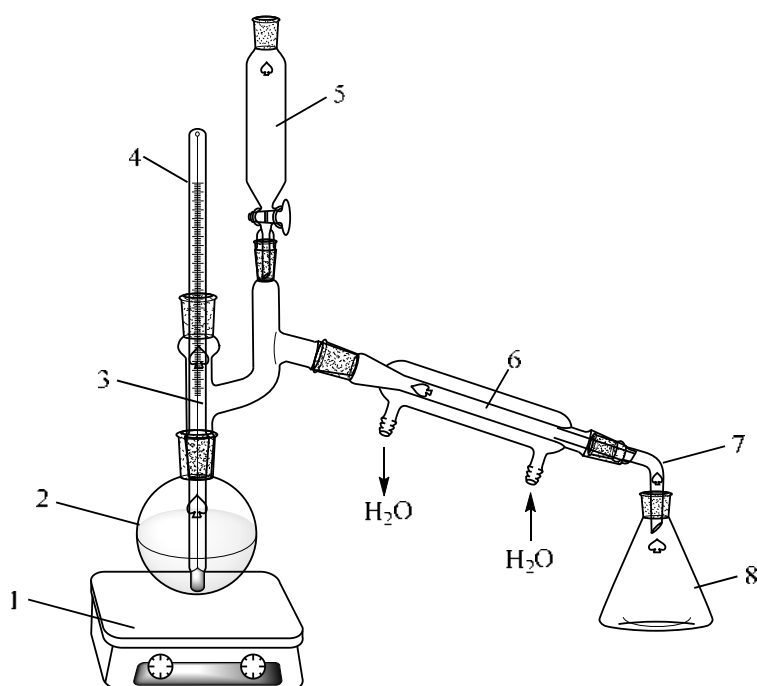


Рис. 45. Установка для получения этилацетата:

1 — электроплитка, 2 — колба, 3 — насадка Кляйзена, 4 — термометр, 5 — капельная воронка, 6 — холодильник, 7 — аллонж, 8 — колба-приемник

Отгоняющийся этилацетат содержит примеси уксусной кислоты и этанола. Для удаления уксусной кислоты к дистилляту в колбу-приемник при энергичном перемешивании стеклянной палочкой добавляют насыщенный раствор карбоната натрия (*осторожно!*). Жидкость вспенивается от выделяющегося оксида углерода (IV). Раствор соды добавляют до тех пор, пока синяя лакмусовая бумажка, опущенная в верхний слой (этилацетат), не перестанет краснеть.

Смесь переливают в делительную воронку, сливают нижний (водный) слой, а верхний (эфирный) для удаления этанола встряхивают с насыщенным раствором хлорида кальция (10 г хлорида кальция и 10 мл воды). С первичными спиртами хлорид кальция образует кристаллические молекулярные соединения, в данном случае $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которое нерастворимо в этилацетате, но растворимо в воде. Снова разделяют слои в делительной воронке. Верхний слой (этилацетат) сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, нагреваемой на водяной бане. Собирают фракцию, кипящую при 75–79 °С. Выход 20 г.

Синтез бутилацетата

Реактивы: уксусная кислота ледяная 10 мл; 16 мл бутанола-1; серная кислота (ρ 1.84 г/см³); карбонат натрия; хлорид кальция.

Лабораторное оборудование и посуда: штативы, снабженные лапками и кольцами, электроплитка, круглодонная колба емкостью 100 мл, двурогий форштосс, капельная и делительная воронка, холодильник Либиха, стеклянная и резиновая пробки, приемные колбы Эрленмейера, мерные цилиндры, колбы Вюрца, аллонжи.

В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают 10 мл ледяной уксусной кислоты, 16 мл бутанола-1 и 0.5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с насадкой Дина — Старка, соединенной с обратным водяным холодильником (рис. 44). Реакционную смесь нагревают до кипения на масляной или песчаной бане. Выделяющаяся при реакции вода отгоняется с бутанолом, с которым она образует азеотропную смесь, и попадает в насадку Дина — Старка. В насадке происходит расслоение азеотропной смеси на два слоя. Верхний слой (бутанол-1) возвращается в реакционную колбу, а нижний (вода) остается в насадке. Нагревание реакционной смеси ведут до тех пор, пока не выделится вода в количестве, вычисленном по уравнению (реакция идет примерно 1 час).

После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь переливают в делительную воронку и промывают водой, затем 10%-ным раствором карбоната натрия (до нейтральной реакции по лакмусу) и снова водой.

Бутилацетат сливают в сухую коническую колбу (50 мл), сушат над хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца или круглодонной колбы с небольшим дефлегматором. Собирают фракцию, кипящую при 123–126 °С. Выход 13.5 г.

Синтез изоамилацетата (уксусноизоамиловый эфир)

Реактивы: уксусная кислота ледяная 10 мл; изоамиловый спирт (3-метилбутанол-1) 18.5 мл; серная кислота (ρ 1.84 г/см³) 1 мл; карбонат натрия; хлорид кальция.

Лабораторное оборудование и посуда: штативы, снабженные лапками и кольцами, электроплитка, круглодонная колба емкостью 100 мл, двурогий форштосс, капельная воронка, холодильник Либиха, делительная воронка с пробкой, стеклянная и резиновая пробки, приемные колбы, мерные цилиндры, колбы Вюрца, аллонжи.

Изоамилацетат получают по методике, описанной для синтеза бутилацетата. При перегонке сухого изоамилацетата собирают фракцию, кипящую при 138–142 °С. Выход 15 г.

Содержание коллоквиума по теме «Нуклеофильное замещение у sp^2 -гибридного атома углерода»

Способы синтеза сложных эфиров: этерификация, алкоголиз нитрилов, ацилирование спиртов и алкоголятов, алкилирование солей карбоновых кислот, алкилирование карбоновых кислот диазометаном. Механизм реакции этерификации. Роль катализатора, обратимость, способы смещения равновесия. Зависимость активности спиртов в реакции этерификации от их пространственного строения.

Реакции сложных эфиров: гидролиз (кислотный и щелочной), алкоголиз, переэтерификация, аммонолиз, гидразинолиз, ацилоиновая конденсация, взаимодействие с алкилмагниггалогенидами, методы восстановления.

Сравнение реакционной способности ацилирующих агентов. Примеры нуклеофильных реагентов, участвующих в реакциях ацилирования: ацилирование углеводов, аминов, аренов, фенолов и др. Примеры механизмов катализа реакций ацилирования минеральными кислотами и кислотами Льюиса.

5.3. Электрофильное замещение в ароматическом ряду

Лабораторная работа № 14. Синтез сульфаниловой кислоты

Реактивы: анилин свежеперегнанный, серная кислота (конц.), уголь активированный.

Лабораторное оборудование и посуда: штатив, снабженный лапками и кольцом, электроплитка, круглодонная колба емкостью 100 мл, двурогий форштосс, воздушный холодильник, термометр на 250 °С, стакан на 250 мл, мерные цилиндры, колба Бунзена, воронка Бюхнера, фильтровальная бумага.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл вносят 9.1 мл свежеперегнанного анилина и небольшими порциями при встряхивании добавляют 16.5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь сильно разогревается. Колбу закрывают двурогим форштоссом с воздушным холодильником и термометром, погруженным в реакционную массу (рис. 46). Колбу нагревают на электроплитке при

170–180 °С в течение 1.5–2 ч. Окончание реакции устанавливают следующим образом: пробу сульфомассы растворяют в пробирке в небольшом количестве воды и добавляют раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. Если при этом не выделяются маслянистые капли анилина, реакция считается законченной.

После окончания реакции смеси дают несколько охладиться и еще горячую выливают при перемешивании стеклянной палочкой в стакан со 150 мл холодной воды (*осторожно!*). выпадают кристаллы сульфаниловой кислоты. Смесь охлаждают в бане с ледяной водой и через 20 минут отсасывают сульфаниловую кислоту на воронке Бюхнера, промывают на фильтре небольшим количеством холодной воды.

Для очистки препарат переносят в стакан и растворяют в минимальном количестве горячей воды. Добавляют при необходимости немного активированного угля. Кипятят 5 мин и фильтруют через складчатый фильтр на воронке для горячего фильтрования. При охлаждении из фильтрата выделяются блестящие кристаллы сульфаниловой кислоты состава $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Кристаллы отфильтровывают, промывают один раз небольшим количеством холодной воды и сушат между листами фильтровальной бумаги на воздухе. Выход 11 г.

При хранении сульфаниловой кислоты на воздухе кристаллизационная вода постепенно испаряется.

При температуре 100 °С сульфаниловая кислота быстро теряет кристаллизационную воду, при нагревании до 280 °С разлагается, не плавясь.

Содержание коллоквиума по теме «Электрофильное замещение в ароматическом ряду»

Арены. Моно- (бензол и его гомологи) и полиядерные соединения (нафталин, антрацен). Синтез, строение и свойства бензола, ароматических сульфокислот и ароматических аминов. Сравнительная характеристика реакций электрофильного замещения у аренов, ароматических сульфокислот, ароматических аминов. Механизмы реакций галогенирования, алкилирования, ацилирования, сульфирования, нитрования. Влияние заместителей на ориентацию и скорости реакции электрофильного ароматического замещения. Примеры реакций электрофильного ароматического замещения при согласованном и несогласованном влиянии заместителей.

Сульфаниловая кислота: строение, получение, свойства. Синтезы на основе сульфаниловой кислоты сульфаниламидных лекарственных препаратов.

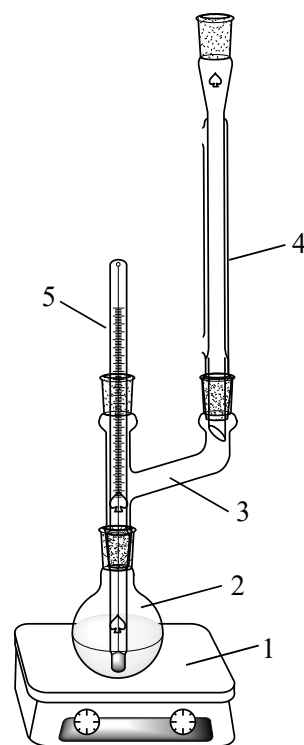


Рис. 46. Установка для синтеза сульфаниловой кислоты

5.4. Реакции диазосоединений без выделения азота

Лабораторная работа № 15. Синтез азокрасителя

Обучающиеся проводят одну из представленных работ.

Синтез метилоранжа (гелиантин *)

Реактивы: *N,N*-диметиланилин свежеперегнанный, сульфаниловая кислота, нитрит натрия, соляная кислота, гидроксид натрия.

Лабораторное оборудование и посуда: стаканы на 50 мл, стеклянные палочки, мерные цилиндры, колбы Бунзена, воронки Бюхнера, бани со льдом.

В стаканчике емкостью 50 мл полностью растворяют 0.6 мл диметиланилина в 10 мл 1 М соляной кислоты. В другом стаканчике растворяют 1 г сульфаниловой кислоты в 2.5 мл 2 М раствора гидроксида натрия. Добавляют раствор 0.4 г нитрита натрия в 5 мл воды. Полученную смесь охлаждают льдом и при перемешивании приливают ее к 2.5 мл 2 М соляной кислоты, оставляют на 20 мин. Затем раствор диазосоединения добавляют к полученному ранее раствору диметиланилина в соляной кислоте. К вновь полученной смеси добавляют 2 М раствор гидроксида натрия до сильнощелочной реакции. Натриевая соль красителя выпадает в виде оранжево-коричневых листочков. Смесь выдерживают 2–3 часа, фильтруют, осадок перекристаллизовывают из небольшого количества воды. Выход 2 г.

Гелиантин является кислотнo-щелoчным цветным индикатором. В щелочной среде гелиантин имеет желтую окраску, в нейтральной — оранжевую, в кислой среде — красную.

Синтез β-нафтолоранжа **

Реактивы: сульфаниловая кислота, нитрит натрия, β-нафтол, гидроксид натрия, соляная кислота, хлорид натрия.

Лабораторное оборудование и посуда: стаканы на 50 мл, стеклянные палочки, мерные цилиндры, колбы Бунзена, воронки Бюхнера, бани со льдом.

В стакане емкостью 100 мл растворяют при незначительном нагревании 2.5 г кристаллической сульфаниловой кислоты в 6.5 мл 2 М раствора гидроксида натрия до полного растворения. Раствор должен иметь щелочную реакцию по лакмусу. К полученной смеси прибавляют раствор 1 г нитрита натрия в 12 мл воды. После чего реакционную смесь охлаждают до 10 °С и при перемешивании постепенно вносят ее в стакан с 13 мл 2 М раствора соляной кислоты. Через некоторое время при охлаждении выпадает белый порошкообразный осадок *n*-диазобензолсульфокислоты, который в виде смеси при помешивании приливают к щелочному раствору β-нафтола (1.8 г β-нафтола в 22.5 мл 2 М раствора гидроксида натрия). Смесь перемешивают 30 мин. Добавляют 12.5 г хлорида натрия и выдерживают при охлаждении в течение 1 ч. Выпавший оса-

* Гелиантин имеет другие названия: метиловый оранжевый или натриевая соль 4-диметиламино-азобензол-4-сульфокислоты.

** β-Нафтолоранж имеет другие названия: кислотный оранжевый краситель, оранжев II.

док отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат на воздухе. Выход красителя 4 г.

Синтез *p*-нитроанилинового красного (пара-красного)

Реактивы: *p*-нитроанилин 1 г; нитрит натрия 0.6 г; ацетат натрия 2 г; соляная кислота 6 М раствор; гидроксид натрия 8 М раствор; хлорид натрия (20%-ный раствор).

Лабораторное оборудование и посуда: стаканы на 50 мл, стеклянные палочки, мерные цилиндры, колбы Бунзена, воронки Бюхнера, бани со льдом.

В стакане емкостью 100 мл растворяют 1 г *p*-нитроанилина в 9 мл горячей воды, содержащей 1.6 мл 6 М раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают и добавляют еще 1.4 мл 6 М раствора соляной кислоты и 5–10 мл воды. Стакан помещают в баню со льдом и при 0 °С проводят диазотирование, добавляя по каплям при перемешивании раствор 0.6 г нитрита натрия в 4 мл воды. Если выпадает осадок, то следует добавить 6 М HCl до полного его растворения.

Окончание реакции диазотирования устанавливают с помощью йодкрахмальной пробы на присутствие свободной азотистой кислоты. Пробу следует производить, выждав 5 мин после прибавления порции нитрита натрия, так как к концу реакции скорость диазотирования уменьшается. Посинение индикаторной бумажки (в растворе присутствует свободная азотистая кислота) свидетельствует об окончании диазотирования.

Через 30 мин в реакционную смесь добавляют раствор 2 г ацетата натрия в 7 мл воды. Если необходимо, раствор фильтруют.

В стакане емкостью 100 мл готовят раствор 1 г β-нафтола в 4 мл 8 М раствора гидроксида натрия. Затем добавляют 60 мл горячей воды. Полученный раствор охлаждают и при перемешивании вносят в приготовленный ранее раствор соли фенилдиазония. Полученную смесь выдерживают 30 мин.

Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 20%-ным раствором хлорида натрия, холодной водой и сушат на воздухе. Выход 2 г.

Содержание коллоквиума по теме «Реакции диазосоединений без выделения азота»

Реакция диазотирования. Схемы образования диазотирующих агентов и сравнение их диазотирующей способности. Склонность ароматических аминов к реакциям диазотирования в зависимости от природы и взаимного расположения заместителей в бензольном кольце. Механизм реакции диазотирования первичных, вторичных и третичных ароматических аминов. Условия реакции диазотирования и контроль за ходом реакции (йодкрахмальная проба). Понятие о прямом и обратном диазотировании. Строение диазосоединений. Формы диазосоединений в зависимости от реакции среды.

Азосочетание. Диазо- и азосоставляющая. Механизм реакции азосочетания. Условия сочетания солей диазония с фенолами и аминами. Азокрасители, зависимость их строения от pH среды: кислотно-основные превращения. Понятие о хромофорах и ауксохромах. Использование азокрасителей в качестве индикаторов.

5.5. Реакции диазосоединений с выделением азота

Лабораторная работа № 16. Получение фенола

Реактивы: анилин свежеперегнанный, нитрит натрия, серная кислота (конц.), хлорид натрия, хлорид кальция, диэтиловый эфир, йодкрахмальная бумага, лед.

Лабораторное оборудование и посуда: конические колбы емкостью 300 мл, стеклянные стаканы на 50 мл, приборы для перегонки с водяным паром, приборы для перегонки высококипящих жидкостей при атмосферном давлении, делительные воронки, стеклянные палочки, мерные цилиндры, электроплитки.

В коническую колбу емкостью 300 мл помещают 50 мл воды и прибавляют 11 мл концентрированной серной кислоты при тщательном перемешивании. К полученному горячему раствору постепенно приливают 9.1 мл свежеперегнанного анилина, который должен полностью раствориться. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют в него при энергичном перемешивании 75 г льда, доводя температуру раствора до 0 °С (при этом частично выпадает в осадок труднорастворимый гидросульфат фениламмония). Колбу с раствором помещают в баню с ледяной водой. К охлажденной смеси при тщательном перемешивании постепенно прибавляют ранее приготовленный охлажденный до 0–5 °С раствор 7 г нитрита натрия в 30 мл воды. Во время диазотирования температура реакционной смеси не должна превышать 5 °С. По мере прибавления нитрита натрия происходит постепенное растворение гидросульфата фениламмония.

После добавления основной части раствора нитрита натрия делают йодкрахмальную пробу на присутствие свободной азотистой кислоты. Пробу следует производить, выждав 5 мин после прибавления порции нитрита натрия, так как к концу реакции скорость диазотирования уменьшается. Посинение индикаторной бумажки (в растворе присутствует свободная азотистая кислота) свидетельствует об окончании диазотирования. Во время реакции необходимо следить за тем, чтобы раствор имел кислую среду (проба на конго или универсальный индикатор). Если необходимо, прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты.

Полученную прозрачную реакционную смесь аккуратно нагревают на водяной бане в течение 10–15 мин при температуре не более 50 °С до прекращения выделения пузырьков газа (**в вытяжном шкафу!**). При этом гидросульфат фенилдиазония разлагается с выделением азота и образованием фенола. После этого содержимое конической колбы переносят в перегонную колбу, которую соединяют с прибором для перегонки с водяным паром (рис. 30), и отгоняют эмульсию фенола с водой. Перегонку ведут до прекращения выделения маслянистых капель в холодильник. Полученный дистиллят насыщают хлоридом натрия (из расчета 20–25 г соли на 100 мл дистиллята), переносят в делительную воронку и экстрагируют фенол диэтиловым эфиром (два-три раза по 30 мл). Эфирный раствор фенола сушат прокаленным хлоридом кальция, эфир отгоняют на водяной бане, а остаток отгоняют из маленькой колбы с воздушным холодильником, нагревая колбу над электроплиткой. Собирают фракцию

с температурой кипения 179–180 °С. При охлаждении фенол кристаллизуется, образуя белые кристаллы, желтеющие на воздухе. Выход 75 %.

Содержание коллоквиума по теме «Реакции диазосоединений с выделением азота»

Склонность солей диазония к замещению диазогруппы: сравнительная характеристика, условия и механизмы. Нуклеофильное ароматическое замещение (S_NAr) диазогруппы: взаимодействие с водой и замещение диазогруппы на фторид-ион (реакция Шимана). Замещение диазогруппы на хлор-, бром-, циан- и нитрогруппу в присутствии солей Cu (I) (реакция Зандмейера). Замещение диазогруппы на водород (дезаминирование первичных ароматических аминов) при действии восстановителей (фосфорноватистой кислоты или этанола с ацетатом аммония).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Артемьева Н. Н., Белобородов В. Л., Зурабян С. Э. и др. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии / под ред. Н. А. Тюкавкиной. М.: Дрофа, 2002. 384 с.
2. Беккер Х. и др. Органикум. М.: Мир, 2008. Т. 1. 504 с.; Т. 2. 488 с.
3. Боровлев И. В. Органическая химия: термины и основные реакции : учеб. пособие. М.: Лаборатория знаний, 2015. 359 с.
4. Васильева Н. В., Куплетская Н. Б., Смолина Т. А. Практические работы по органической химии. М.: Просвещение, 1978. 304 с.
5. Васильева Н. В., Смолина Т. А., Тимофеева В. К., Куплетская Н. В., Птицына О. А. Органический синтез. М.: Просвещение, 1986. 367 с.
6. Васильева Н. В. Теоретическое введение в органический синтез. М.: Просвещение, 1976. 188 с.
7. Гитис С.С., Глаз А.М., Иванов А.В. Практикум по органической химии. М.: Высшая школа, 1991. 306 с.
8. Голодников Г. В., Мандельштам Т. В. Практикум по органическому синтезу. Л.: ЛГУ, 1976. 376 с.
9. Костиков Р., Кузнецов М., Новиков М., Соколов В., Хлебников А. Практикум по органическому синтезу. СПб., 2009. 515 с.
10. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2021. Т. 1. 570 с.; Т. 2. 626 с.; Т. 3. 547 с.; Т. 4. 729 с.
11. Смит В. А., Дильман А. Д. Основы современного органического синтеза. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. 750 с.
12. Теренин В. И. и др. Практикум по органической химии / под ред. Н. С. Зефинова. М.: БИНОМ, 2010. 562 с.
13. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.
14. Юровская М. А., Куркин А. В. Основы органической химии. М.: Лаборатория знаний, 2015. 236 с.

Учебное издание

**Анисимова Надежда Александровна
Остроглядов Евгений Сергеевич
Байчурин Руслан Измаилович**

**МАЛЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ**

Учебное пособие

Подписано в печать 17.03.22 г. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Объем 7,75 п. л. Тираж 100 экз. Заказ № 18к

Издательство РГПУ им. А. И. Герцена.
191186, С.-Петербург, наб. р. Мойки, 48

Типография РГПУ им. А. И. Герцена.
191186, С.-Петербург, наб. р. Мойки, 48

ISBN 978-5-8064-3165-4



9 785806 431654