

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНАЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ УКРАИНЫ



В. П. Черных
И. С. Гриценко
М. О. Лозинский
З. И. Коваленко

ОБЩИЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Учебное пособие
для студентов высших учебных заведений
III–IV уровней аккредитации*

Под редакцией
члена-корреспондента НАН Украины
В. П. Черных

Харьков
Издательство НФАУ
«Золотые страницы»
2002

УДК 547
ББК 24.2
Ч-49

*Рекомендовано
Министерством образования и науки Украины
(письмо № 14/18.2-1856 от 17.12.2001)*

В подготовке учебного пособия принимали участие:

профессор С. Н. КОВАЛЕНКО, профессор Л. А. ШЕМЧУК,
доцент Т. А. КОЛЕСНИКОВА, доцент Т. В. ВОШКО, доцент Л. И. БОРЯК,
доцент Л. М. ШЕМЧУК, доцент И. В. ОРЛЕНКО, доцент В. Д. ГОРЯЧИЙ,
доцент Е. Л. СНИТКОВСКИЙ, ассистент И. Е. БЫЛОВ

Рецензенты:

В. П. ХИЛЯ, член-корреспондент НАН Украины, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии Киевского национального университета им. Т. Г. Шевченко;
Б. А. ПРИЙМЕНКО, доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии Запорожского государственного медицинского университета.

Черных В. П. и др.

Ч-49 **Общий практикум по органической химии: Учеб. пособ. для студ. вузов III—IV уровней аккредитации/ В. П. Черных, И. С. Гриценко, М. О. Лозинский, З. И. Коваленко; Под общ. ред. В. П. Черных.— Х.: Изд-во НФАУ; Золотые страницы, 2002.— 592 с.: ил.**

ISBN 966-615-084-0.

ISBN 966-95981-0-9.

В практикуме изложены техника лабораторных работ, качественный элементный анализ, инструментальные методы исследования органических структур, основы строения, свойства и идентификация органических соединений. Приведено описание 181 опыта и 58 лабораторных синтезов, а также схемы отдельных промышленных синтезов. По каждой теме предложены контрольные вопросы и упражнения. Рассмотрена схема анализа неизвестного органического вещества.

Издание предназначено для студентов фармацевтических вузов и факультетов, может быть рекомендовано для подготовки специалистов медицинского, биологического, педагогического, сельскохозяйственного и других профилей.

**УДК 547
ББК 24.2**

ISBN 966-615-084-0
ISBN 966-95981-0-9

© Черных В. П., Гриценко И. С.,
Лозинский М. О., Коваленко З. И., 2002
© Национальная фармацевтическая академия Украины, 2002

От авторов

Стремительное развитие органической химии, сопровождающееся появлением огромного количества новых веществ, предопределяет необходимость познания и совершенствования приемов эксперимента и методов исследования.

Подготовка специалистов различного профиля, которым необходимы знания органической химии, требует не только теоретической подготовки, но и разносторонних практических навыков и умений в проведении химического эксперимента.

«Общий практикум по органической химии» является логическим продолжением учебника В. П. Черных, Б. С. Зименковского, И. С. Грищенко «Органическая химия» и представляет вместе с учебником единый учебно-методический комплекс, который способствует творческому подходу к изучению дисциплины и позволяет понять логическую цепь перехода от простого к сложному. Издание профессионально ориентировано на студентов фармацевтических вузов и факультетов.

При подготовке настоящего издания авторы учли многолетний опыт преподавания органической химии на кафедре органической химии Национальной фармацевтической академии Украины и выработали свои методические подходы, заключающиеся в представлении наряду с богатым экспериментальным материалом методических разработок отдельных вопросов теоретической органической химии.

Практикум включает шесть разделов и приложения.

В первом разделе, посвященном технике лабораторных работ, представлены сведения о химической посуде и вспомогательных приспособлениях, рассмотрены основные операции практической работы, способы выделения и очистки веществ, определения важнейших физических констант.

Во втором разделе освещены методы установления строения органических соединений. Приведены качественный элементный анализ и инструментальные методы исследования структуры органических веществ.

Третий раздел содержит информацию о строении, свойствах и идентификации органических соединений. Авторы излагают материал согласно представлениям классической органической химии. По каждой теме приведены общетеоретические вопросы, ключевые термины, контрольные вопросы, упражнения и практические опыты с подробным описанием протекающих химических процессов. В разделе представлены физические методы идентификации органических соединений, акцентируется внимание на качественных реакциях обнаружения функциональных групп.

В четвертом разделе приведены доступные для выполнения в лабораторных условиях синтеза 58 органических соединений.

Пятый раздел посвящен анализу неизвестного органического вещества. Студентам предлагается общая схема исследования и установления структуры неизвестного соединения.

В шестом разделе приведены отдельные аспекты технологических процессов промышленного органического синтеза.

Приложения включают в себя правила по технике безопасности и меры по оказанию первой медицинской помощи, краткие сведения о пользовании справочной химической литературой, о приготовлении, свойствах и хранении основных реактивов, об утилизации вредных остатков. Представлены отдельные элементы техники лабораторных работ, правила сборки лабораторных установок и схемы основных приборов для практикума.

Ключевые слова внесены в предметный указатель, что значительно облегчает поиск информации.

Следует отметить, что, несмотря на профессиональную ориентацию практикума на подготовку специалистов в области фармации, в нем почти в полном объеме отражена общая программа по органической химии для высших учебных заведений (кроме химических специальностей университетов), поэтому он может быть рекомендован и студентам других высших учебных заведений, где изучаются природные и обшехимические дисциплины.

Авторы выражают благодарность преподавателям кафедры органической химии Национальной фармацевтической академии Украины за участие в подготовке материала, рецензентам — заведующему кафедрой органической химии Киевского национального университета им. Т. Г. Шевченко, члену-корреспонденту НАН Украины, доктору химических наук, профессору В. П. Хиле и заведующему кафедрой органической химии Запорожского государственного медицинского университета, доктору фармацевтических наук, профессору Б. А. Прийменко за ценные замечания и пожелания, а также всем, кто принимал участие в подготовке издания к печати. Авторы будут признательны за критические, конструктивные замечания и пожелания относительно содержания и оформления учебного пособия.

1.1. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА
И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ

К основной лабораторной химической посуде относятся колбы, стаканы, пробирки, чашки, воронки, холодильники, дефлегматоры и другие сосуды различных конструкций. Чаще всего химическую посуду изготавливают из стекла различных марок. Такая посуда отличается стойкостью к воздействию большинства химических реагентов, прозрачна, легко моется.

Колбы в зависимости от их назначения изготавливают различной вместимости и формы (рис. 1.1).

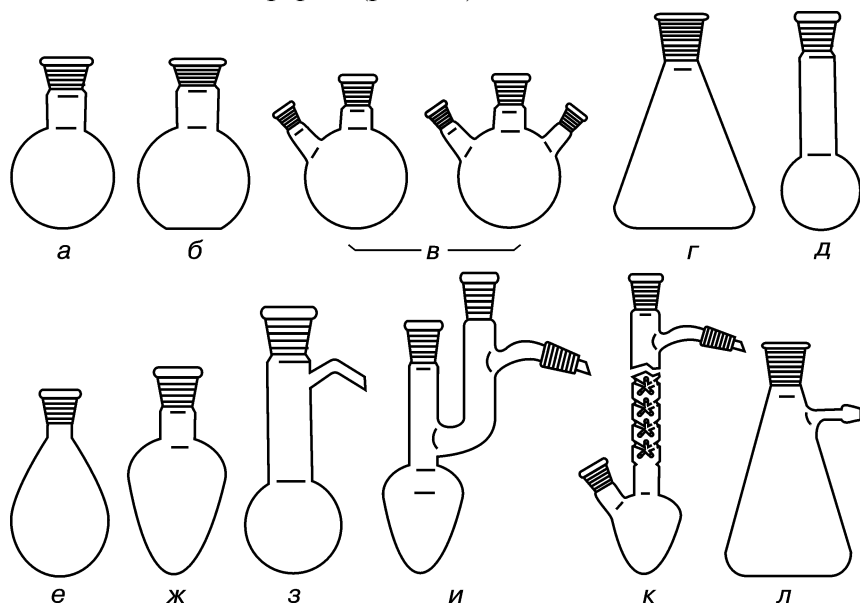


Рис. 1.1. Колбы:

а — круглодонная; *б* — плоскодонная; *в* — круглодонные с двумя и тремя горловинами под углом; *г* — коническая (колба Эрленмейера); *д* — колба Кьельдаля; *е* — грушевидная; *ж* — остродонная; *з* — круглодонная для перегонки (колба Вюрца); *и* — остродонная для перегонки (колба Кляйзена); *к* — колба Фаворского; *л* — колба с тубусом (колба Бунзена)

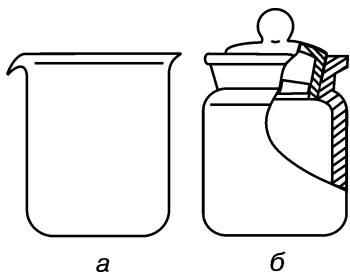


Рис. 1.2. Химическая посуда:
а — стакан; б — бюкс

Конические колбы широко используют для кристаллизации, так как их форма обеспечивает минимальную поверхность испарения.

Толстостенные конические колбы с тубусом (колбы Бунзена) применяют для фильтрования под вакуумом до 1,33 кПа (10 мм рт. ст.) в качестве приемников фильтрата.

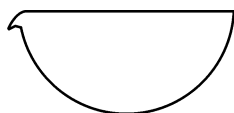


Рис. 1.3. Чашка для химико-лабораторных работ

Стаканы (рис. 1.2, а) предназначены для фильтрования, выпаривания (при температуре не более 100 °С) и приготовления растворов в лабораторных условиях, а также для проведения отдельных синтезов, при которых образуются плотные, трудно извлекаемые из колб осадки. Нельзя использовать стаканы при работе с низкокипящими или огнеопасными растворителями.

Бюксы, или стаканы для взвешивания (рис. 1.2, б), применяют для взвешивания и хранения летучих, гигроскопичных и легкоокисляющихся на воздухе веществ.

Чашки (рис. 1.3) используют при выпаривании, кристаллизации, возгонке, сушке и других операциях.

Пробирки (рис. 1.4) выпускают различной вместимости. Пробирки с конусным шлифом и отводной трубкой применяют для фильтрования небольших объемов жидкостей под вакуумом.

Стеклянное лабораторное оборудование включает в себя также соединительные элементы (переходы, алонжи, насадки, затворы), воронки (лабораторные, делительные,

Круглодонные колбы предназначены для работы при высокой температуре, для перегонки при атмосферном давлении и для работ под вакуумом. Использование круглодонных колб с двумя и более горловинами позволяет в процессе синтеза одновременно выполнять несколько операций: применять мешалку, холодильник, термометр, капельную воронку и т. п.

Плоскодонные колбы пригодны только для работы при атмосферном давлении и для хранения жидких веществ.

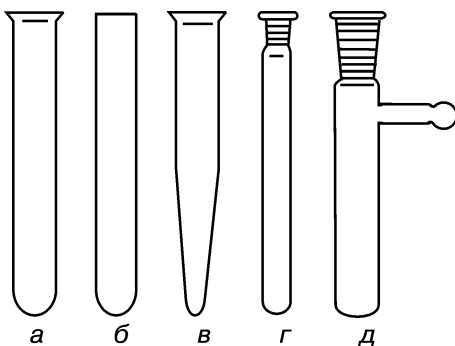


Рис. 1.4. Пробирки:

а — цилиндрическая с развернутым краем; б — цилиндрическая без отгиба; в — остронодонная (центрифужная); г — с взаимозаменяемыми конусными шлифами; д — с конусным шлифом и отводной трубкой

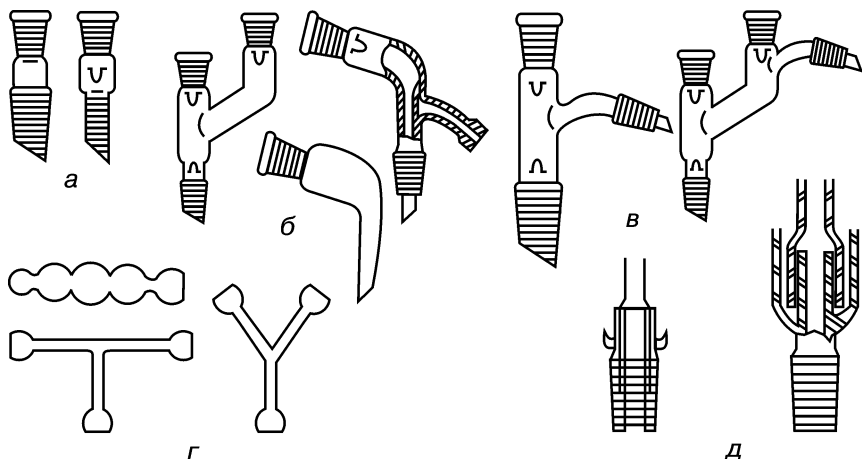


Рис. 1.5. Важнейшие соединительные элементы:

a — переходы; *б* — алонжи; *в* — насадки; *г* — трубки соединительные; *д* — затворы

капельные, фильтрующие), капельницы, спиртовки, водоструйные насосы, эксикаторы, холодильники, дефлегматоры и др.

Соединительные элементы (рис. 1.5) предназначены для сборки на шлифах различных лабораторных установок.

Воронки в химической лаборатории используются для наливания, фильтрования и разделения жидкостей.

Воронки лабораторные (рис. 1.6, *a*) используются при наливании жидкостей в узкогорлые сосуды и для фильтрования растворов через бумажный складчатый фильтр.

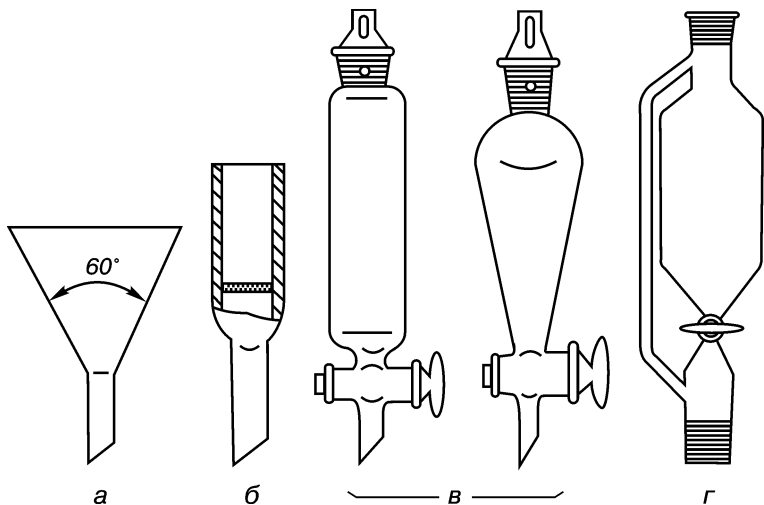


Рис. 1.6. Воронки:

a — лабораторная; *б* — фильтрующая с впаянным стеклянным фильтром; *в* — делительные; *г* — капельная с боковой трубкой для выравнивания давления

Воронки со стеклянными фильтрами (рис. 1.6, б) применяют обычно для фильтрования агрессивных жидкостей, разрушающих бумажные фильтры.

Воронки делительные (рис. 1.6, в) предназначены для разделения несмешивающихся жидкостей при экстрагировании и очистке веществ.

Воронки капельные (рис. 1.6, г) предназначены для регулируемого приливания (добавления) жидких реагентов в ходе проведения синтеза. Они похожи на делительные воронки, но их различное назначение предопределяет некоторые конструктивные особенности. У капельных воронок отвод трубки обычно длиннее, а кран располагается под самим резервуаром. Их максимальная емкость не превышает 0,5 л.

Эксикаторы (рис. 1.7) используют для высушивания веществ под вакуумом и для хранения гигроскопичных веществ.

Чашки или стаканы с веществами, подлежащими сушке, устанавливают в ячейках фарфоровых вкладышей, а на дно эксикатора помещают вещество — поглотитель влаги.

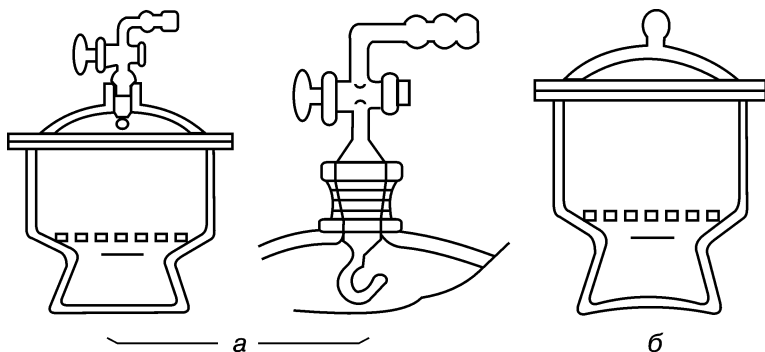


Рис. 1.7. Эксикаторы:

а — вакуум-эксикатор; б — обычный

Холодильники (рис. 1.8) лабораторные стеклянные применяют для охлаждения и конденсации паров.

Холодильники воздушные (рис. 1.8, а) используют для кипячения и перегонки высококипящих ($t_{\text{кип}} > 160^\circ\text{C}$) жидкостей. Охлаждающим агентом служит окружающий воздух.

Холодильники с водяным охлаждением отличаются от воздушных наличием водяной рубашки (охлаждающий агент — вода). Водяное охлаждение применяют для сгущения паров и перегонки веществ с $t_{\text{кип}} < 160^\circ\text{C}$, причем в интервале $120\text{--}160^\circ\text{C}$ охлаждающим агентом служит непроточная, а ниже 120°C — проточная вода.

Холодильник Либиха (рис. 1.8, б) используют для перегонки жидкостей.

Шариковый и спиральные холодильники (рис. 1.8, в—д) наиболее применимы в качестве обратных при кипячении жидкостей, так как имеют большую охлаждающую поверхность.

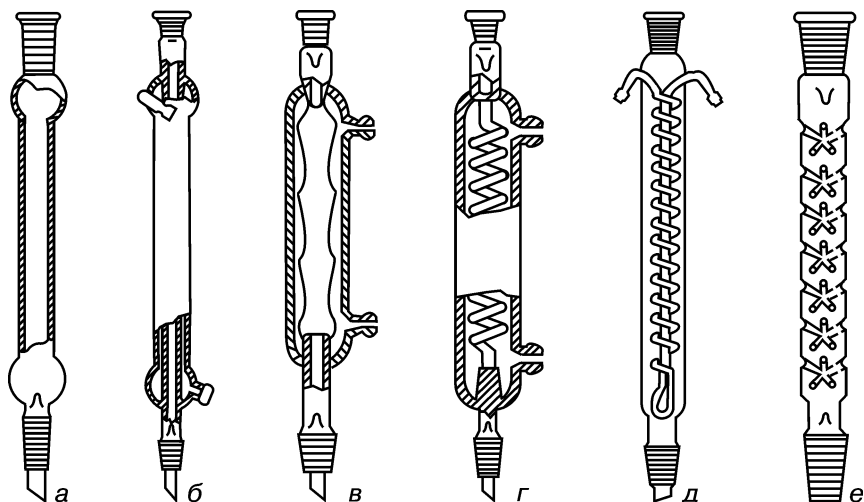


Рис. 1.8. Холодильники и дефлегматор:

a — воздушный; *б* — с прямой трубкой (Либиха); *в* — шариковый; *г* — спиральный; *д* — Димрота; *е* — дефлегматор

Дефлегматоры (рис. 1.8, *e*) служат для более тщательного разделения фракций смеси при ее дробной (фракционной) разгонке.

В лабораторной практике для работ, связанных с нагреванием, применяют посуду из фарфора: стаканы, выпарительные чашки, тигли, лодочки и др. (рис. 1.9).

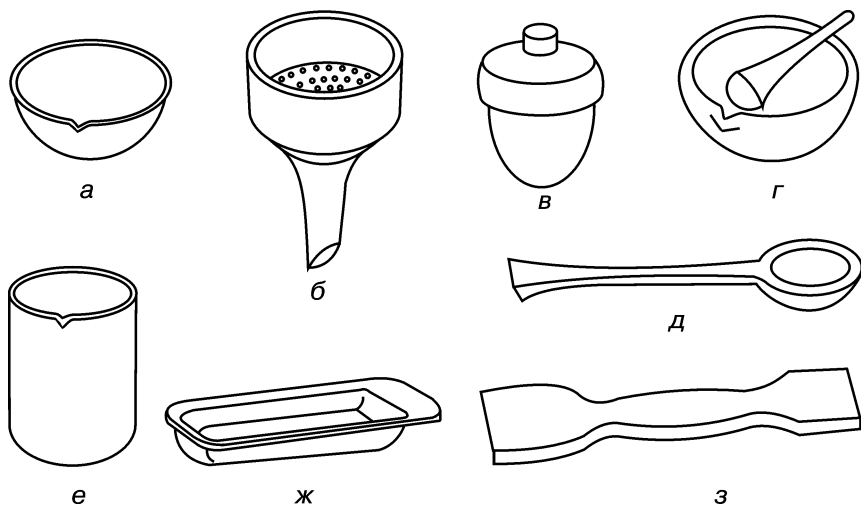


Рис. 1.9. Фарфоровая посуда:

a — чашка выпарительная; *б* — воронка Бюхнера; *в* — тигель; *г* — ступка и пестик; *д* — ложка; *е* — стакан; *ж* — лодочка для сжигания; *з* — шпатель

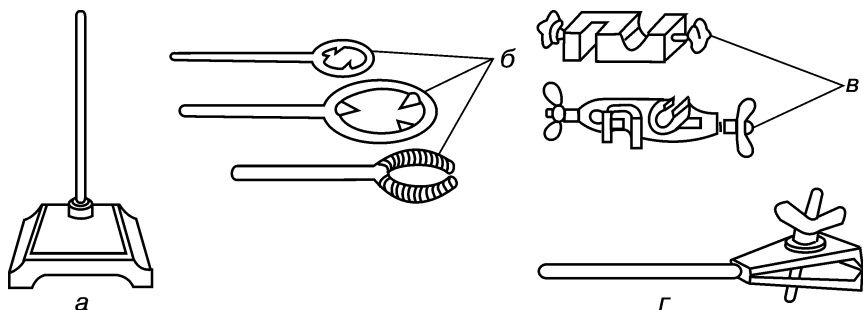


Рис. 1.10. Лабораторный штатив с набором комплектующих частей:
 а — штатив; б — кольца; в — зажимы; г — держатель

Для фильтрования и промывания осадков под вакуумом используют фарфоровые нутч-фильтры — *воронки Бюхнера* (рис. 1.9, б).

Ступки с пестиками (рис. 1.9, г) предназначены для измельчения и смешивания твердых и вязких веществ.

Для сборки и закрепления различных приборов в химической лаборатории пользуются *штативами* с наборами *колец*, *держателей* (лапок) и *зажимов* (рис. 1.10).

Для фиксации пробирок используют *штативы* из нержавеющей стали, сплавов алюминия или пластмассы, а также *держатели ручные* (рис. 1.11).

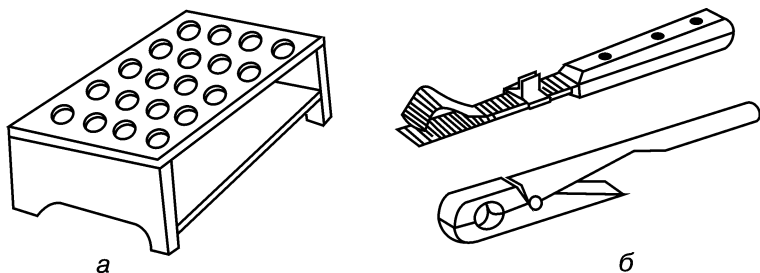


Рис. 1.11. Штатив и держатели для пробирок:

а — штатив; б — держатели ручные

Герметичность соединения составных частей лабораторных приборов достигается с помощью *шлифов* (рис. 1.12), а также *резиновых* или *пластиковых пробок*. Пробки подбирают по номерам, которые равны внутреннему диаметру закрываемой горловины сосуда или отверстия пробки.

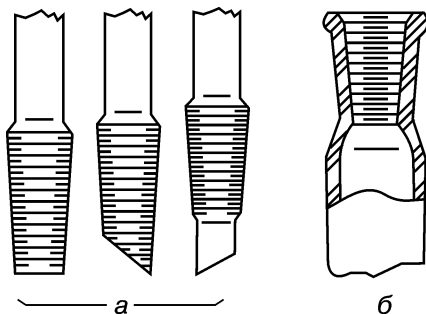


Рис. 1.12. Конусные шлифы:
 а — керны; б — муфта

Наиболее универсальным и надежным способом герметизации лабораторного прибора является соединение его отдельных деталей с помощью конусных шлифов посредством стыковки наружной поверхности керн с внутренней поверхностью муфты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите основные виды колб, применяемых для проведения химических реакций и фильтрования жидкостей.
2. Назовите важнейшие соединительные элементы, предназначенные для сборки лабораторных установок.
3. Перечислите основные виды холодильников, применяемых для охлаждения и перегонки высококипящих жидкостей.

1.2. ОСНОВНЫЕ ОПЕРАЦИИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Квалифицированное выполнение химиком-экспериментатором практических работ невозможно без знания техники проведения основных операций. Поэтому следует изучить и освоить наиболее часто применяемые в лаборатории органической химии операции: нагревание, охлаждение, растворение, высушивание, измельчение, перемешивание и др. Их правильное, тщательное и аккуратное выполнение необходимо также для обеспечения безопасных условий труда.

1.2.1. НАГРЕВАНИЕ

Одним из условий протекания химических реакций в заданном направлении является строгое соблюдение определенного температурного режима.

Для протекания любой реакции необходимо, чтобы произошло столкновение молекул с достаточной энергией активации. Один из факторов повышения этой энергии — нагревание. Зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса и правилом Вант—Гоффа, согласно которым при повышении температуры на 10 °С скорость взаимодействия веществ увеличивается в 2—4 (иногда в 6—7) раза.

В химической лаборатории для нагревания используют различные горелки (газовые или жидкостные), электронагревательные приборы, водяной пар и др. Выбор нагревательного прибора проводится с учетом свойств растворителя и реагирующих веществ, а также температуры, при которой должна проводиться реакция.

Горелки. *Спиртовая горелка* (рис. 1.13, а) представляет собой резервуар из толстостенного стекла, через горлышко которого протянут нитяной фитиль или ватный тампон. Горлышко накрывается металлическим или притертым стеклянным колпачком. Для быс-

трого нагревания до относительно высоких температур ($\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) применяются *газовые горелки* Бунзена и Теклу (рис. 1.13, б, в). Эти горелки представляют собой закрепленную на металлической подставке металлическую трубку, в нижней части которой имеются отверстия с приспособлениями для регулировки подачи воздуха.

Внимание! При обращении с этими приборами следует соблюдать правила техники безопасности при работе с газом.

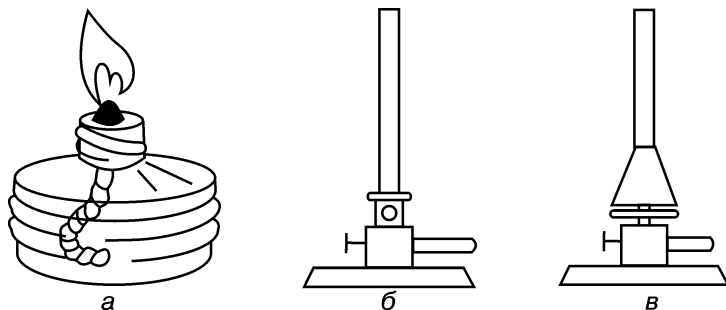


Рис. 1. 13. Горелки:

а — спиртовая; б — газовая Бунзена; в — газовая Теклу

Электронагревательные приборы. Среди электронагревательных приборов наибольшее распространение получили: *колбонагреватели, плитки, сушильные шкафы, муфельные, тигельные, шахтные печи и бани*. При использовании для нагревания непосредственно электрических плиток или горелок может происходить местный перегрев и частичное разложение органических веществ. Для увеличения равномерности нагрева свыше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ применяют асбестовые сетки, *электроколбонагреватели* из стекловолокна с вплетенными электрическими спиралями (рис. 1.14).

Нагревательные бани. При работе со взрывоопасными, легковоспламеняющимися веществами, для предотвращения местного перегрева применяют разного рода нагревательные бани. Теплопроводящей средой в нагревательных банях служат: воздух, песок, вода, органические жидкости, металлы, расплавы солей и др. Выбирая определенный тип бани, учитывают свойства реакционной смеси и температурный режим, соблюдение которого необходимо в течение длительного времени. Уровень нагреваемого вещества в посуде должен быть ниже или соответствовать уровню теплоносителя бани.

Внимание! Следует помнить, что нельзя хранить огнеопасные вещества (эфир, бензол и др.) рядом с местами, где проводится нагревание.

Воздушные бани (воронка Бабо с газовой горелкой (рис. 1.15) — баня из жаростойкого стекла с небольшой тепловой инерцией) позволяют незначительно увеличивать равномерность нагрева. Максимальная температура, достигаемая при использовании воздушной бани с электрическим обогревом, составляет $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

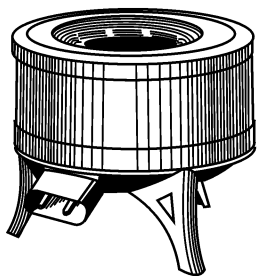


Рис. 1.14. Электроколбонагреватель

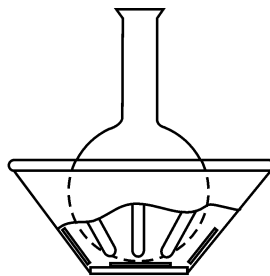


Рис. 1.15. Воронка Бабо

Песочные бани, снабженные электрическими плитками или газовыми горелками, обладают большой тепловой инерцией и позволяют поддерживать температуру до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Посуду с веществами и термометр помещают на глубину 2–5 см в предварительно прокаленный от органических примесей, просеянный белый песок.

Жидкостные бани нагревают газовыми горелками или электроплитками. Если в эксперименте необходимо поддерживать температуру, не превышающую $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, используют кипящие водяные бани (рис. 1.16).

Емкость с огнеопасными веществами (диэтиловый эфир, этанол и др.) постепенно погружают в предварительно нагретую водяную баню, устранив источники нагревания. Контролируют температуру смеси и, в случае необходимости, меняют остывшую воду на горячую. Нельзя использовать водяные бани при проведении эксперимента с металлическим калием или натрием.

Паровые бани (рис. 1.17) применяют при перегонке легколетучих, горючих веществ (петролейный эфир, диэтиловый эфир и др.).

Масляные бани имеют относительно большую тепловую инерцию и используются для нагревания в интервале $100\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Максимально достигаемая температура зависит от вида теплоносителя (глицерин — до 200 , парафин — до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$).

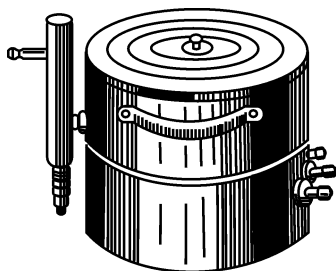


Рис. 1.16. Водяная баня с регулятором уровня воды

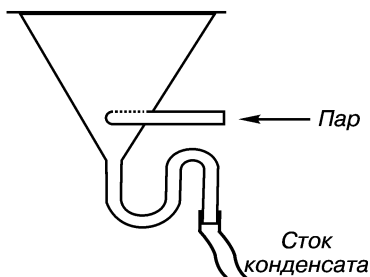


Рис. 1.17. Паровая баня

Следует обращать внимание на то, что при попадании воды нагретые минеральные масла пенятся и разбрызгиваются, поэтому на нижний конец обратного холодильника надевают манжету из фильтровальной бумаги. Для предотвращения воспламенения паров теплоносителя при перегреве баню помещают в вытяжной шкаф, прикрывают асбестовым картоном и рядом с обогреваемым сосудом располагают термометр с красной чертой, соответствующей температуре воспламенения масла.

Внимание! Следует помнить, что нельзя тушить горящие масла водой или песком.

Металлические бани используют для нагревания в интервале 200—400 °С, более интенсивное повышение температуры вызывает быстрое окисление поверхности металла. В качестве теплоносителя в этих банях используют легкоплавкие сплавы: Вуда (висмут—свинец—олово в соотношении 4 : 2 : 1) с $t_{пл} = 71$ °С, Розе (висмут—свинец—олово в соотношении 9 : 1 : 1) с $t_{пл} = 94$ °С, эвтектическую смесь свинца и олова в соотношении 37 : 63 с $t_{пл} = 185$ °С и др. *Внимание!* Термометр и сосуды помещают в баню после расплавления и извлекают до затвердения теплоносителей.

Термостаты используют для длительного поддержания температуры в заданном интервале (рис. 1.18).

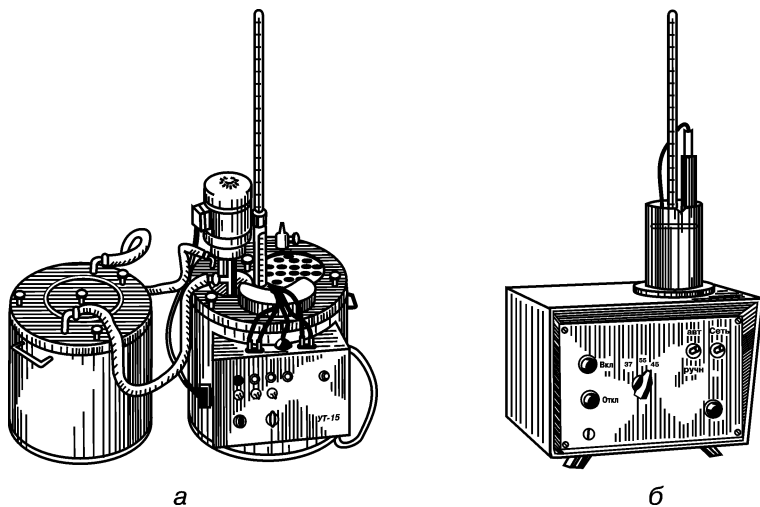


Рис. 1.18. Термостаты:

а — ультратермостат УТ-15; б — микротермостат МТ-0.3

Внимание! Местный перегрев жидкостей выше их температуры кипения может привести к взрыву. Чтобы этого избежать, в холодную жидкость погружают запаянные с одной стороны длинные стеклянные капилляры открытым концом вниз или помещают мелкие кусочки обожженного неглазурованного фарфора, кирпичи-

ча, так называемые «кипяильники». Нагреваясь, они выделяют мелкие пузырьки воздуха, которые обеспечивают перемешивание. «Кипяильники» используются одноразово, так как при охлаждении жидкость заполняет их поры.

В вакууме кипение регулируется барботированием газа через капилляр.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите виды нагревательных приборов.
2. Как следует правильно нагревать огнеопасные вещества?
3. В каких случаях используют нагревательные бани?
4. Как обеспечить равномерность нагрева органических веществ?

1.2.2. ОХЛАЖДЕНИЕ

При проведении многих химических экспериментов необходимо охлаждение. Эта операция используется для ускорения кристаллизации, увеличения выхода веществ из маточного раствора, разделения продуктов с различной растворимостью и т. п. В экзотермических реакциях выделение значительного количества тепла может привести к перегреву реакционной смеси, а следовательно, стать причиной низкого выхода конечного продукта. В этих случаях необходимо снижение температуры. Количество отводимого тепла и требуемая температура определяют выбор охлаждающего средства.

Простейшим дешевым и теплоемким агентом служит вода. Реакционный сосуд охлаждают под струей проточной воды или периодически погружая в холодную воду. Циркулирующая холодная вода используется для охлаждения и конденсации паров в рубашках холодильников. При повышении температуры паров свыше 150 °С не рекомендуется применять холодильники с водяным охлаждением, так как вследствие резкого перепада температур возможно растрескивание стекла.

Для снижения температуры реакционной среды до 0 °С используется измельченный лед. Смесь, состоящая из льда и небольшого количества воды, оказывает более эффективное охлаждающее действие, так как достигается больший контакт со стенками колбы или пробирки.

Если присутствие воды не мешает протеканию реакции, удобно поддерживать низкую температуру, добавляя кусочки льда непосредственно в реакционную смесь.

Использование специальных смесей (табл. 1.1), которыми заполняют охлаждающие бани, позволяет достигнуть температур, близких к 0 °С и ниже.

Значительного снижения температуры (ниже –70 °С) достигают добавлением твердого углерода (IV) оксида, так называемого

Охлаждающие смеси

Компоненты смеси	Количественное соотношение	Минимальная температура, °С
H_2O , $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$	100 : 85	-4,7
H_2O , NH_4Cl	100 : 30	-5,1
H_2O , NaNO_3	100 : 75	-5,3
H_2O , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100 : 110	-8,0
H_2O , CaCl_2	100 : 250	-8,0
Лед (снег), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 : 41	-9,0
Лед (снег), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100 : 67,5	-11,0
H_2O , NH_4Cl , NH_4NO_3	100 : 33 : 33	-12,4
H_2O , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 : 250	-12,4
H_2O , NH_4NO_3	100 : 60	-13,6
Лед (снег), KCl	100 : 30	-15,8
Лед (снег), NH_4NO_3	100 : 60	-17,3
H_2O , NH_4SCN	100 : 133	-18,0
Лед (снег), NaNO_3	100 : 59	-18,5
Лед (снег), NaCl (техн.)	100 : 33	-20,0
Лед (снег), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100 : 33	-21,2
H_2O , NH_4Cl , NH_4NO_3	100 : 100 : 100	-25,0
Лед (снег), KCl (техн.)	100 : 100	-30,0
Лед (снег), конц. HCl (охлажденная до 0 °С)	100 : 100	-37,0
Лед (снег), NaCl (техн.)	100 : 125	-40,3
Лед (снег), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 : 143	-55,0

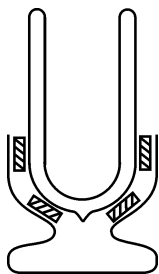


Рис. 1.19. Сосуд Дьюара

«сухого льда», к отдельным растворителям: ацетону (-78 °С), эфиру (-77 °С), абсолютному метанолу, метилцеллюлозе, трихлорэтиленгликолю (-72 °С). Хладоемкость этих смесей небольшая, поэтому хладагент — углерода (IV) оксид — берут в избытке. Смешивание компонентов проводят в сосуде Дьюара (рис. 1.19) соблюдая особую осторожность.

Внимание! При контакте хладагента с растворителем происходит сильное вспенивание. Избежать этого помогает использование смесей, состоящих из равных частей углерода (IV) оксида, хлороформа и тетрахлорметана.

При необходимости длительного охлаждения используются холодильные шкафы. Чтобы избежать коррозии металла при контакте со смесью агрессивных паров и конденсированной влагой, предупредить взрыв паров органических растворителей, сосуды в холодильнике плотно укупоривают.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. При перегонке каких веществ используется водяное охлаждение?
2. Назовите основные приемы охлаждения.

1.2.3. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

При проведении многих исследований необходим контроль температурного режима. В настоящее время для контроля за температурой используют в основном две шкалы: термодинамическую, которая градуируется в кельвинах (К), и Международную практическую — в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$). Градус Цельсия и кельвин равны по величине, а абсолютная температура T , выраженная в кельвинах, и температура t , выраженная в градусах Цельсия, связаны между собой соотношением: $T = t + 273,15$.

С 1990 года введена новая уточненная Международная температурная шкала, в соответствии с которой $^{\circ}\text{C}$ меньше К на $3 \cdot 10^{-4}$.

Существует много современных методов измерения температуры, каждый из которых специфичен: его выбор определяется требуемой точностью, продолжительностью измерения, необходимостью регистрации и регулирования температуры. Несмотря на разнообразие методов, все их можно разделить на две группы: *контактные*, при которых средство измерения (термометр) непосредственно соприкасается с контролируемым объектом, и *бесконтактные*, которые основаны на измерении интенсивности излучения нагретым свыше 600°C объектом с помощью пирометров.

Термометры по принципу действия делят на *дилатометрические*, *монометрические*, *электрические* (термоэлектрические и сопротивления), *магнитные* и *термохимические*.

В химических лабораториях чаще используют дилатометрические приборы — *жидкостные термометры расширения*. Их действие основано на различиях коэффициентов теплового расширения рабочего вещества (ртуть, этанол и др.) и материала оболочки (стекло, кварц и др.). По конструкции эти термометры делятся на два основных типа: *палочные* (рис. 1.20, а) — толстостенные градуированные трубки с центральным капиллярным каналом, переходящим в резервуар с жидкостью, и *шкальные* (рис. 1.20, б). Последние представляют собой трубку, у которой внизу имеется резервуар с поднимающимся капилляром, сзади которого внутри трубки помещена шкальная пластинка.

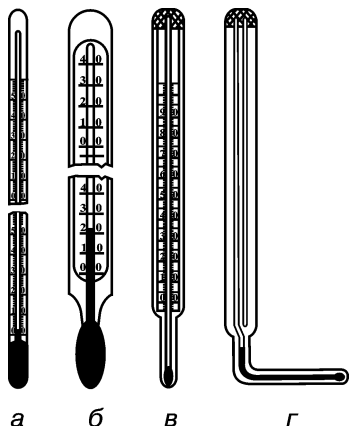


Рис. 1.20. Термометры:
 а — палочный; б — шкальный;
 в, г — технические

Жидкостные термометры как общего, так и специального назначения по области применения делят на *лабораторные* (химические образцовые, как правило, палочные) со шкалой, начинающейся непосредственно от шарика с ртутью, и *технические* (рис. 1.20, в, г) со шкалой, более или менее удаленной от этой точки. Образцовые («нормальные») термометры используются для точных измерений: определения температуры кипения, температуры плавления.

Обычно простые по конструкции и высокоточные жидкостные термометры применяют при локальных измерениях температуры от -200 до 600 °С. Выбор жидкости зависит от интервала контролируемой температуры.

Диапазон действия ртутных термометров от -30 до 750 °С. Для контроля температуры от 350 до 600 °С ртутные термометры наполняются азотом и углекислотой. Температуру от -35 до -60 °С измеряют с помощью термометра, заполненного окрашенным толуолом или этанолом. Учитывая меньшую теплопроводность нертутных жидкостей, большую вязкость и смачиваемость поверхности стекла, определение температуры следует проводить медленно.

Для лабораторных работ чаще всего используются *ртутные термометры*. Погрешности, допускаемые при пользовании такими приборами, зависят от измеряемого интервала температур и цены деления шкалы:

Интервал измерения температуры, °С	0—100	100—200	200—300	300—400	400—500
Погрешность, ± °С (при цене деления 1 °С)	1	2	3	4	5

Измерение температуры считается правильным в случае погружения в исследуемую зону резервуара всего выступающего столбика ртути. Часто, особенно при высоких температурах, этого не удается достигнуть, поэтому вводят поправку K (рис. 1.21), которая учитывает различие в коэффициентах теплового расширения стекла и ртути:

$$K = n \cdot \alpha (t_1 - t_2),$$

где n — число градусов в выступающем столбике ртути;

α — коэффициент линейного расширения стекла, $\alpha = 0,000158$ — для шкальных, $\alpha = 0,000168$ — для палочных термометров;

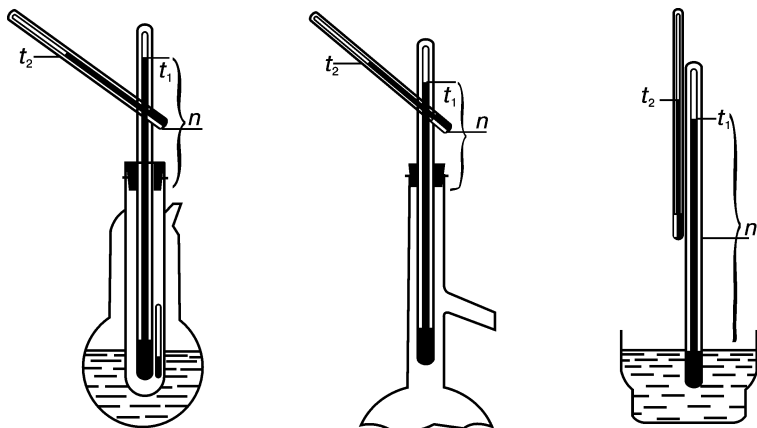


Рис. 1.21. Поправка на выступающий столбик термометра

t_1 — наблюдаемая температура;

t_2 — температура окружающей среды на половине высоты выступающего столбика ртути, обычно определяется с помощью укороченного термометра.

Такая поправка зависит от температуры и может составлять от $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) до $6\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ при измерении температуры в интервале $250\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Чтобы избежать введения поправок, пользуются наборами, состоящими из нескольких термометров с укороченными шкалами, крайние деления которых перекрывают друг друга. Например, набор ТЛ-4 состоит из восьми образцовых шкальных термометров с пределом измерений от -30 до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ с ценой деления $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$; набор Аллина ТЛ-5 — из четырех ртутных термометров с пределом измерения от -30 до $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ с ценой деления $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; набор Аншютца — из восьми укороченных термометров для измерений в маленьких сосудах в интервале от -30 до $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ с ценой деления $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для точных измерений используют наборы равноделенных палочных приборов с большим длинным резервуаром, например ТР-1 — 15 термометров, шкала каждого из которых рассчитана на $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, цена деления — $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Используются также специальные термометры — для перегонки, высокотемпературные, дифференциальный шкальный термометр Бекмана. Последний предназначен для измерения с большой точностью ($\pm 0,002\text{ }^{\circ}\text{C}$) в узком, не более $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, интервале температур и может быть использован от -20 до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При обращении с термометрами следует помнить, что каждый прибор перед употреблением должен быть проверен и отградуирован путем определения для химически чистых веществ $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{пл}}$, значения которых приводятся в литературе. Для этого могут быть

использованы: $t_{\text{кип}}$ воды (при нормальном атмосферном давлении) — 100,0 °С; ацетона — 56,3 °С, анилина — 184,4 °С и др.; $t_{\text{пл}}$: вода—лед — 0,0 °С; ванилина — 82,0 °С, резорцина — 110,0 °С, янтарной кислоты — 185,0 °С и др.

Часто проверяют правильность показаний термометра, сравнивая их с эталоном — аттестованным прибором. Для этого проводят измерения в жидкостном ультратермостате, используя в качестве термостатируемой жидкости до 100 °С — воду, до 250—300 °С — силиконовое масло. По полученным результатам строят график, откладывая по оси ординат температуру по аттестованному прибору, по оси абсцисс — по проверяемому.

С термометрами следует обращаться предельно аккуратно, хранить их в чистом виде в специальном футляре. Недопустимо нагревание термометра выше предельно измеряемой им температуры, быстрое охлаждение, использование приборов с разорванным ртутным столбиком. Термометр следует погружать на глубину, при которой проводилась его градуировка. Он не должен касаться частей приборов, в которые вмонтирован.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие существуют температурные шкалы и чем они отличаются?
2. Как классифицируются приборы для измерения температуры?
3. Как осуществляется правильный отсчет показаний термометра?
4. Перечислите правила обращения с термометрами и опишите порядок проверки правильности их показаний.

1.2.4. РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Реакционную смесь часто необходимо выдерживать определенное время при постоянной температуре. Иногда, в случае малого объема, это достигается с помощью кипящих жидкостей или конденсирующегося водяного пара. Некоторого регулирования температуры добиваются, ограничивая подвод тепла к бане, например, изменяя величину газового пламени. Более точно поддерживать температуру в нагревательных приборах в узких пределах позволяют *терморегуляторы*. Они бывают различных систем и видов. При нагревании газом используются довольно инертные *жидкостные регуляторы* (рис. 1.22, а). Их работа основана на том, что объем жидкости (чаще ртути или толуола), увеличиваясь или уменьшаясь, преграждает или открывает путь газу к горелке. По подобному механизму в интервале 400—500 °С работают *механические регуляторы температуры с твердыми телами*. При постоянной температуре окружающей среды постоянная высота пламени достигается изменением тока газа (то есть регулированием давления газа).

В электронагревательных приборах силу тока можно контролировать объемом газа, который заперт ртутью (так называемыми

газовыми регуляторами). Температуру можно регулировать, включая электронагревательные приборы через сопротивление или трансформатор. Чаще используют электрический нагрев со специальным автоматическим приспособлением, которое прекращает подачу тока при достижении желаемой температуры. Простейший терморегулятор — прочно соединенные на концах две полоски из металлов с различными температурными коэффициентами расширения, так называемый *биметаллический контакт*. При изменении температуры полоски деформируются, что используется для включения электрической цепи.

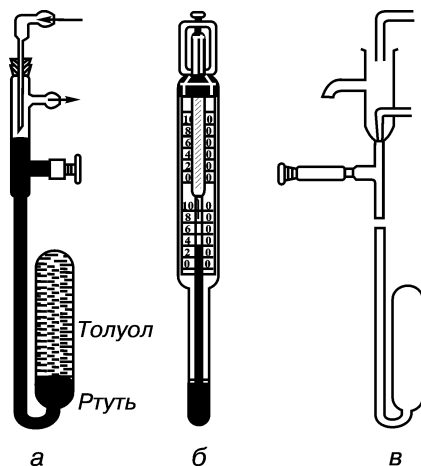


Рис. 1.22. Регуляторы температуры: а — ртутно-толуоловый терморегулятор по Освальду; б — контактный термометр; в — терморегулятор Флооте

В лабораторных установках и приборах более точно температуру регулируют с помощью *электрических контактных термометров* (рис. 1.22, б). Они позволяют заранее выставить прибор на желаемую температуру. В этих термометрах один контакт впаян в сосуд для термометрической жидкости, а второй — соединен с подвижной проволокой, которая при помощи магнита перемещается внутри капилляра термометра до определенного места шкалы. Ртуть поднимается до необходимой температуры, и реле устроенное передвигной контакт, и реле выключает нагреватель. Ртутный столбик опускается и размыкает контакты термометра, тогда замыкаются контакты реле и температура поднимается. Цикл вновь повторяется, то есть поддерживается определенная температура.

Ртутные стеклянные электроконтактные термометры (прямые и угловые) устанавливаются в лабораторных приборах для регулирования температуры в пределах от 30 до 300 °С. Они бывают двух типов: с заданным постоянным контролем температуры (ТЗК) и с подвижным рабочим контактом (ТПК). В отличие от приборов ТЗК, которые могут иметь от одного до трех заданных значений, термометры ТПК используются для поддержания температуры в любом рабочем интервале.

Терморегуляторы не рассчитаны на большую силу тока и не включаются в цепь нагревательного устройства. Одновременно с терморегуляторами применяются специальные устройства — *реле*, которые на основе внешних импульсов включают или выключают главную силовую цепь при помощи вспомогательной цепи. Из многочисленных реле в лабораторных условиях чаще

используют электромагнитные и газовые реле с электромагнитным вентилем.

Для поддержания постоянной температуры применяются жидкостные или воздушные бани — *термостаты*. В этих установках используются контактные термометры. Приток охлаждающего раствора или других веществ для поддержания низких температур регулируется подобно потоку газа. Контроль за подачей холодной воды может осуществляться регулятором с трубкой, заполненной ртутью (рис. 1.22, в).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. С помощью каких приборов и приспособлений регулируют температуру?
2. В каких случаях используются электроконтактные термометры?
3. Как поддерживается постоянная температура в лабораторных условиях?

1.2.5. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

Измельчение — разрушение твердых тел с образованием частиц материала. В практике химических лабораторий измельчение используется для выполнения многих операций: при получении однородной массы твердых веществ, при экстрагировании, отборе средней пробы и др. Одним из решающих факторов, определяющим скорость гетерогенной реакции, является площадь поверхности твердой фазы и возможность контакта ее с жидкой средой. Измельчение увеличивает реакционную способность соединений.

Основными характеристиками процесса измельчения являются: изменение дисперсности и степень измельчения.

Степень измельчения — отношение среднего размера кусков (зерен) исходного материала к среднему размеру частиц измельченного материала.

В зависимости от цели измельчения выделяют: *дробление* (получение кускового продукта необходимой крупности) и *помол* (увеличение дисперсности твердого материала, придание частицам определенной формы). В зависимости от размеров измельченного продукта выделяют: *дробление* — грубое (300—100 мм), среднее (100—25 мм) и мелкое (25—1 мм); *помол* — грубый (1000—500 мкм), средний (500—100 мкм), тонкий (100—40 мкм), сверхтонкий (менее 40 мкм).

Твердые вещества измельчают вручную или механически. Выбор способа и средств измельчения определяется механическими и химическими свойствами обрабатываемого материала, требуемой степенью дисперсности. Для непосредственного химического воздействия желательно тонкое и сверхтонкое измельчение. Материалы для экстракции и перегонки с водяным паром могут ограничиться грубым измельчением.

Небольшие количества веществ измельчают вручную в ступках, изготовленных из различных материалов. Для измельчения кусков или крупных кристаллов веществ применяются металлические ступки. Вещества, менее твердые, чем фарфор, измельчают в приспособлениях из фарфора. Для изготовления аналитических образцов применяют агатовые ступки (рис. 1.23), так как минерал обладает большой твердостью, мало истирается и не засоряет измельчаемое вещество.

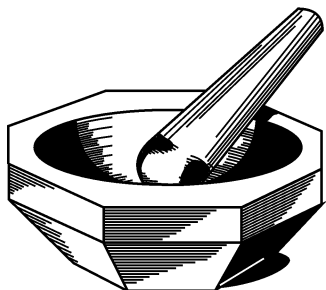


Рис. 1.23. Агатовая ступка

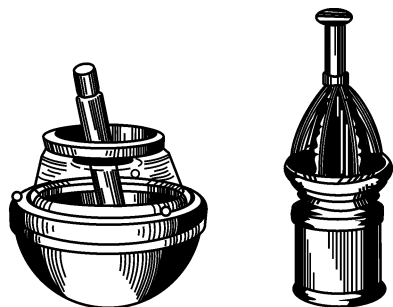


Рис. 1.24. Ступки для измельчения пылящих и ядовитых веществ

Размер ступки выбирают в соответствии с количеством рабочего материала, который не должен занимать более $1/3$ ее объема. Измельчение проводят вращательными движениями, время от времени очищая части ступки и пестика шпателем и собирая вещество к центру. Вещества целесообразнее обрабатывать небольшими порциями. Иногда материал (биоматериал, экстракты) размазывается и налипает, поэтому перед измельчением его смешивают с кремния (IV) оксидом, битым стеклом, пемзой.

С пылящими и ядовитыми веществами работают в вытяжном шкафу, используя специальные ступки с пылезащитными приспособлениями (рис. 1.24) или закрывая обычную ступку полиэтиленом с отверстием для пестика.

В лабораториях применяются и механические истиратели (рис. 1.25) — ступки СМ-5М. Они накрыты колпаком из органического стекла и снабжены сменными чашами из яшмы, агата, халцедона и сменными пестиками.

Механическое измельчение проводится в открытом и закрытом циклах. Для этого используются различные приборы, отли-

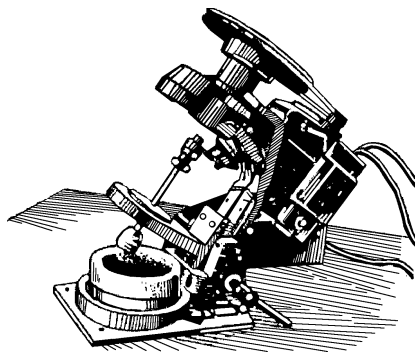


Рис. 1.25. Механизированная ступка СМ-5М системы Щербака

чающиеся видами механического воздействия. Измельчение может происходить при свободном ударе, раздавливании, истирании или их комбинации. Машины для измельчения подразделяют на дробилки и мельницы.

Дробилки существуют четырех типов: 1) *роторные* или *молотковые*; 2) *конусные* — для среднего и мелкого дробления; 3) *щековые* — для грубого и среднего дробления; 4) *валковые* — для мелкого дробления.

Мельницы для помола используются как со свободными или закрепленными мелющими телами, так и без них. К машинам со *свободными мелющими телами* (стержнями, галькой, металлическими, керамическими и другими шарами) относят тихоходные вращающиеся барабанные мельницы: шаровые — для грубого, галечные — для среднего и стержневые — для тонкого помола. *Быстроходные* машины со свободными мелющими телами бывают: центробежно-шаровые, вибрационные, планетарные, магнитные, бисерные и др. *Закрепленные мелющие тела* (катки, ролики, вальцы и др.) имеют среднеходовые мельницы-бегуны (для грубого и среднего помола), кольцевые, краскотерки, жернова (для среднего и тонкого помола), а также быстроходные центробежные мельницы — ножевые, дисмембраторы, штифтовые, дезинтеграторы (для грубого, среднего и тонкого помола).

Без мелющих тел работают следующие мельницы: барабанные самоизмельчения (грубый, средний, тонкий помол); пневматические (средний, тонкий помол), коллоидные, ультразвуковые (тонкий помол), воздухо-, паро-, газоструйные (тонкий, сверхтонкий помол), гидравлические (тонкий, сверхтонкий помол). К этому же виду мельниц относят приспособления для переработки суспензий — кавитационные мельницы.

Лабораторные мельницы и дробилки сконструированы на тех же принципах, что и промышленные установки. Чаще используются щековые, молотковые, валковые дробилки. Тонкое измельчение (до 0,01 мм) проводят в *бисерной мельнице*.

Для химического анализа частицы менее 0,01 мм получают в *вибрационном измельчителе*. Прибор предназначен для работы с сухими веществами массой до 50 г с размером частиц до 3 мм.

Частицы с размерами до 0,01—0,02 мм из грубо измельченных твердых и сухих веществ получают с помощью *шаровой мельницы* (рис. 1.26). Прибор при вращении бараба-

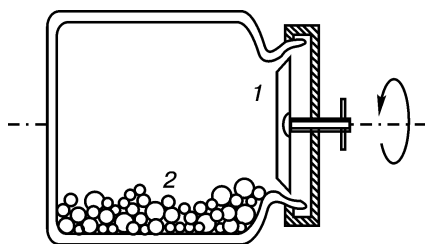


Рис. 1.26. Шаровая мельница:

1 — фарфоровая крышка; 2 — фарфоровые шары

на действует по принципу удара свободно падающих шаров. Мельница представляет собой изготовленный из прочного фарфора цилиндрический сосуд, снабженный крышкой с резиновым уплотнителем. Он помещен на специальный, вращающийся с частотой 60—65 об/мин станок. Мельница заполняется на 1/3 объема шарами из прочного фарфора и на 1/3 — обрабатываемым веществом. Чем крупнее частицы материала, тем больше диаметр шаров мельницы. Во время работы прибора степень измельчения контролируется с помощью отбора проб. Часть вещества, измельченного до требуемого размера, отделяют от шаров, просеивают через сито, а более крупные частицы возвращают на помол (сухим или мокрым способом). Мельницы удобны для работы с корродирующими веществами и ионообменными смолами.

Очень тонкого измельчения материала (до 0,02 мм) достигают в *коллоидной мельнице* (рис. 1.27). В ней материал многократно проходит через небольшой зазор между статором (неподвижным кольцом) и ротором (быстро вращающимся диском) или между пальцами ротора и корпусом. Для предотвращения коагуляции измельчение проводится в жидкой среде с добавлением поверхностно-активных веществ.

Материал животного или растительного происхождения можно эффективно измельчить с помощью *гомогенизаторов*, которые имеют две системы ножей, вращающихся в противоположные стороны со скоростью до 14 000 об/мин.

Внимание! Измельчение веществ повышает их химическую активность, поэтому не исключается возможность взрыва. В целях безопасности перед обработкой больших количеств неизвестных веществ необходимо на небольшой пробе убедиться, что возможность взрыва исключена.

При работе с пожаро- и взрывоопасными веществами для оборудования необходимо использовать материалы, исключающие возможность искрообразования, учитывать нижние концентрационные пределы и температуры воспламенения. Механические установки должны быть прочными и герметичными, с разрывными предохранительными мембранами, с заземлением, во взрывобезопасном исполнении. Часто измельчение пожаро- и взрывоопасных веществ проводят в среде азота с автоматической сигнализацией, контролем и управлением.

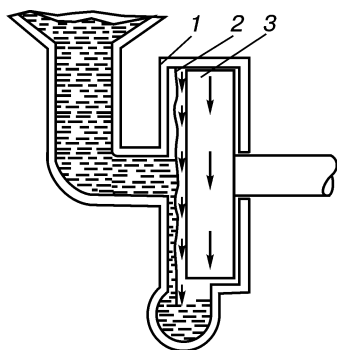


Рис. 1.27. Коллоидная мельница: 1 — статор; 2 — слой суспензии размазываемого вещества; 3 — ротор

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие факторы определяют выбор способа и средств для измельчения?
2. Опишите технику измельчения вручную.
3. Перечислите меры предосторожности, предпринимаемые при измельчении пылящих и ядовитых веществ.
4. Перечислите правила обработки пожаро- и взрывоопасных материалов.

1.2.6. ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

Перемешивание — это способ получения однородных смесей и интенсификации тепло- и массообмена. Данная операция для твердых сыпучих веществ обозначается термином *смешение*, для жидких — *перемешивание*.

Для процессов, протекающих в многофазной среде, важно улучшение контакта между фазами, облегчающего их взаимную диффузию. В гетерогенной среде перемешивание не только интенсифицирует получение определенных продуктов реакции, но и зачастую становится решающим фактором в ее осуществлении. Операция необходима и при постепенном прибавлении веществ к гомогенной фазе. Она позволяет избежать местного увеличения концентрации, локального перегрева, который может привести к разложению нестойких веществ, выбросу реакционной массы и др.

Перемешивание выполняется вручную и механически. Операция осуществляется с помощью перемешивающего устройства или встряхиванием. Периодическое встряхивание используется, если применение мешалок затруднено (в небольших автоклавах при высоком давлении), если в процессе операции не проводят добавление веществ, охлаждение, нагревание (в качестве исключения для нагревания могут использоваться сосуды с обогревательным элементом). При значительном выделении газов и паров встряхивание не применяют.

Агрегатное состояние перемешиваемых веществ определяет выбор метода и аппаратуры для его осуществления. При работе с малыми количествами твердых и жидких веществ в быстропротекающих реакциях иногда достаточно перемешивания вручную в химическом стакане с помощью стеклянной палочки или встряхивания сосуда. Колбы вращают, придерживая за горло, закрытые сосуды многократно переворачивают. Следует обращать внимание на то, что в сосудах с низки кипящими жидкостями при перемешивании повышается давление, поэтому пробки в них необходимо придерживать. Для уменьшения избыточного давления при взбалтывании во время экстрагирования жидкостей через определенные промежутки времени открывают кран, удерживая пробку делительной воронки, перевернутой вниз горлом.

Работая с вязкими жидкостями, с большими количествами веществ или проводя реакцию в течение длительного времени,

используют механическое перемешивание. Операция может проводиться посредством магнитных, вибрационных мешалок, а также мешалок, вращающихся электроприводом, и др.

В нормальных условиях (при атмосферном давлении, температуре окружающей среды, в присутствии влаги воздуха) перемешивание ведут в открытых широкогорлых сосудах, толсто- или тонкостенных стаканах, колбах для титрования, широкогорлых пробирках, в специальных колбах (рис. 1.28). Эта посуда позволяет одновременно использовать мешалки, термометры, капельные воронки и др.

В случае необходимости, для предохранения содержимого широкогорлых сосудов от воздействия влаги и воздуха, сосуды иногда уплотняют с помощью корковых или резиновых пробок. Однако корковые пробки, имея большое количество пор, не обеспечивают достаточную герметичность, а резина подвергается действию растворителей и тем самым загрязняет реакцию смесь. Более удобны стеклянные колбы с насадками (рис. 1.29) или многогорлые колбы.

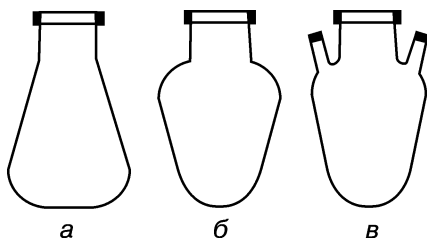


Рис. 1.28. Специальные колбы для перемешивания:

a — колба Вальтера; *б* — колба Келлера; *в* — колба Келлера с двумя боковыми тубусами

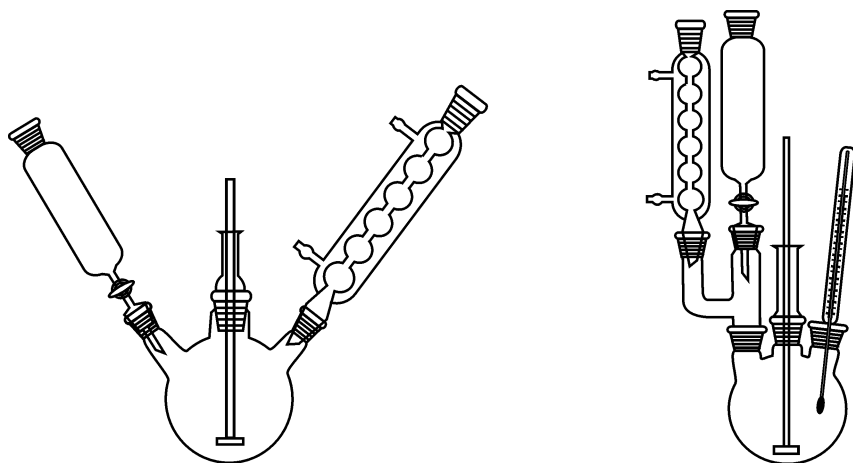


Рис. 1.29. Установки для проведения реакции с перемешиванием

При больших объемах, как в промышленных, так и в лабораторных условиях, перемешивание может осуществляться в цилиндрических и других аппаратах, выполненных из стали, железа, чугуна и т. д. В сосудах круглого сечения эффективность перемеши-

вания уменьшается за счет вращения всего объема реакционной смеси, поэтому иногда применяют сосуды других форм: эллиптические, прямоугольные, с плоскими выступами или отражательными перегородками (рис. 1.30).

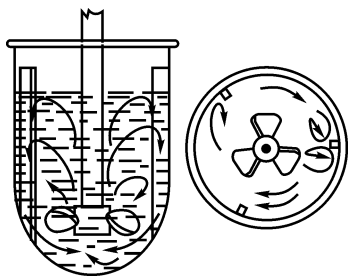


Рис. 1.30. Сосуд с закраинами

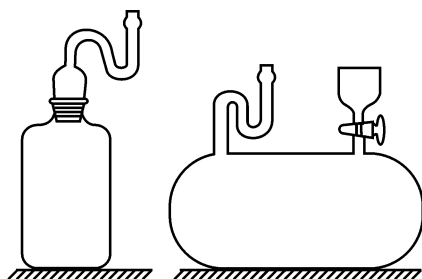


Рис. 1.31. Сосуды для встряхивания

Встряхивание проводят либо в обычных реакционных сосудах (круглодонных колбах, которые плотно закрываются), либо в специальных сосудах, предотвращающих выплескивание (рис. 1.31).

Характер и интенсивность перемешивания зависят от конструкции не только аппаратов, но и мешалок. В промышленных масштабах перемешивание осуществляется с помощью нескольких типов мешалок, которые подразделяют на несколько видов в зависимости от режима работы. В *турбулентном режиме* работают турбинная, трехлопастная и фрезерная; в *ламинарном* — ленточная, шнековая; в *переходном* — якорная и рамная (рис. 1.32). Наряду с универсальными используются специальные мешалки (скребковидная для вязких сред) и приемы перемешивания — *вибрационное, барботажное, струйное*.

В лабораторной практике применяются аналогичные промышленным способы перемешивания с использованием якорных, центробежных, пропеллерных и лопастных мешалок.

Интенсивную циркуляцию, вихреобразное вращение вязких жидкостей, суспензий, эмульсий обеспечивают конструкции с гребным винтом и лопастями (пропеллерные мешалки). Мешалки якорного типа, имеющие небольшой зазор с днищами и стенками реакционных сосудов и повторяющие их контур, предупреждают образование накипей и осадков. Их применяют для перемешивания вязких жидкостей. Лопастные мешалки используют для хорошо растворимых порошкообразных и жидких веществ, легко смешивающихся, маловязких жидкостей.

Механическое перемешивание эффективно проводится с помощью *стеклянных мешалок* (рис. 1.33), которые легко изготовить из толстых палочек или трубок диаметром 4—10 мм. Им придают различную конфигурацию в зависимости от формы, величины сосуда и ширины его горловины.

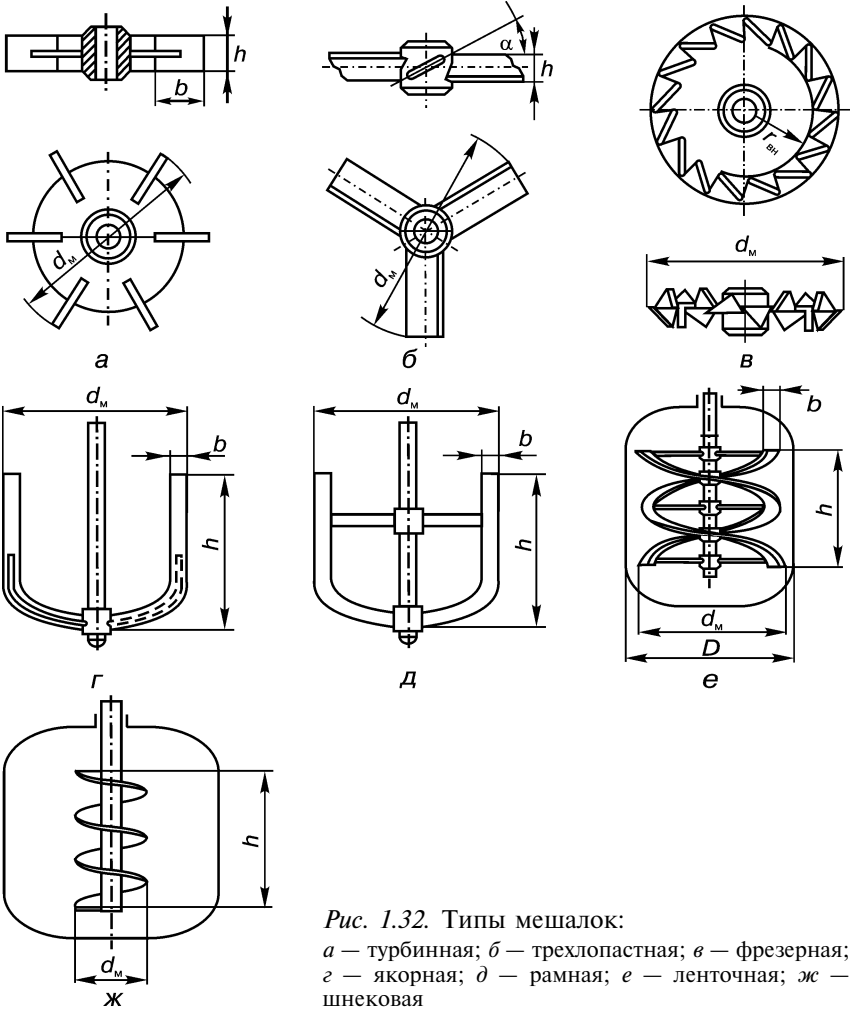


Рис. 1.32. Типы мешалок:
a — турбинная; *б* — трехлопастная; *в* — фрезерная;
г — якорная; *д* — рамная; *е* — ленточная; *ж* —
 шнековая

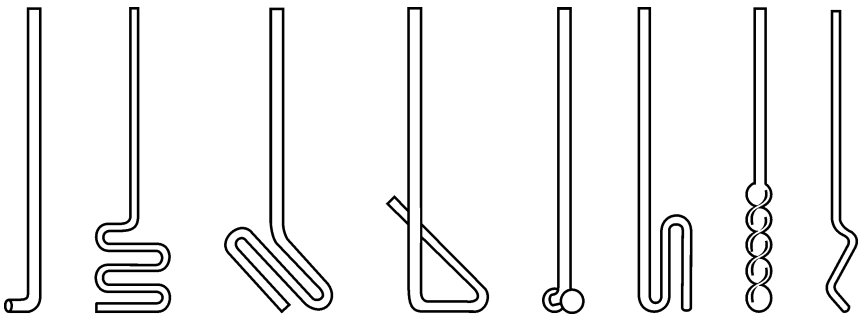


Рис. 1.33. Стекло́нные мешалки

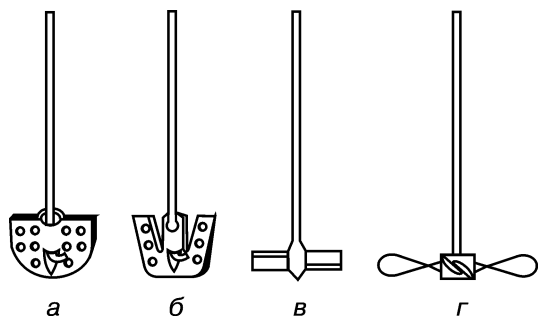


Рис. 1.34. Мешалки:

а, б — плоские; *в* — пропеллерная; *г* — винтовая

которые под действием центробежных сил откидываются наружу. Они не пригодны для интенсивного перемешивания. При больших скоростях мешалки такого типа могут легко сломаться и разбить реакционные сосуды.

В открытые цилиндрические, конические, широкогорлые сосуды помещают более эффективные плоские, пропеллерные или винтовые мешалки (рис. 1.34).

Для узкогорлой посуды используют мешалки со стеклянными или фторопластовыми лопастями (рис.1.35),

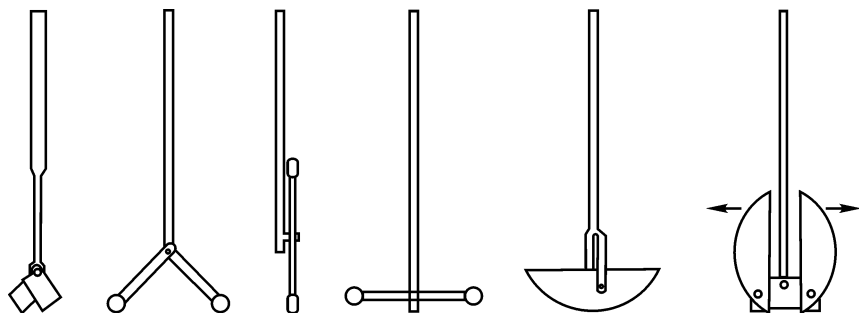


Рис. 1.35. Фторопластовые мешалки

В цилиндрические, узкогорлые сосуды устанавливают спиральные или полые центробежные мешалки вертикального действия (рис. 1.36).

Пропеллерные и центробежные мешалки не пригодны для тяжелых, твердых веществ (например, для расплавленного натрия).

В этих случаях удобно использовать мешалку Гершберга со стеклянным стержнем и проволочными лопастями ($d = 1-2$ мм), которая легко вставляется через узкое горло реакционного сосуда (рис. 1.37, *а*). Ее лопасти при работе принимают очертания колбы, легко скользят

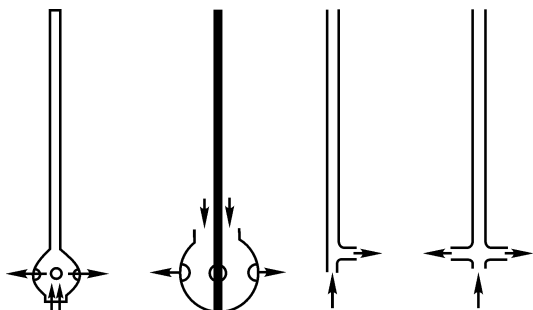


Рис. 1.36. Центробежные мешалки

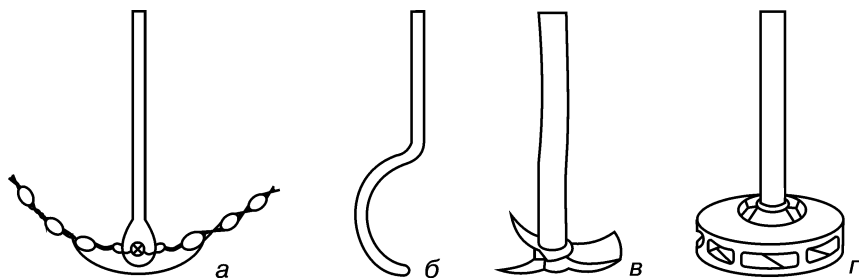


Рис. 1.37. Мешалки:

а — Гершберга; б — скребоквидная; в — лопастная; г — центробежная

по стенкам, не оставляя царапин. Для работы с веществами, прилипающими к стенкам узкогорлых колб, применяют скребоквидные мешалки (рис. 1.37, б), однако их нельзя использовать при одновременном введении в колбу термометра.

Перемешивание в больших объемах осуществляют с помощью металлических лопастных и центробежных мешалок (рис. 1.37, в, г).

Работая с глубоким вакуумом и небольшими объемами маловязких веществ (при экстракции жидкости жидкостью, полумикрогидрировании, электролизе, титровании), удобно использовать *магнитные мешалки* (рис. 1.38). Они состоят из мотора с вращающимся магнитом и помещенного в реакционный сосуд стержня. Под влиянием магнитного поля, создаваемого ротором электродвигателя, стержень приходит в движение. Магнитные мешалки можно комбинировать с плоскими электронагревателями, но следует учитывать невысокую стабильность магнитов при нагревании. Достоинства этого типа мешалок — возможность использования аппаратуры без специальной подготовки, помещения перемешивающего стержня в закрытые аппараты (запаянные сосуды, небольшие автоклавы).

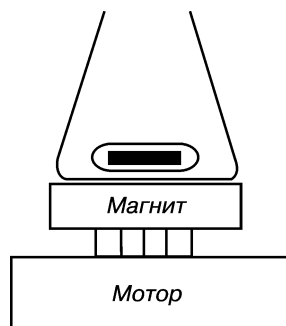


Рис. 1.38. Магнитная мешалка

Для перемешивания жидкостей с газами, для несмешивающихся жидкостей устанавливают *вибрационные мешалки*, в которых мембрана со стеклянной или стальной пластинкой приводится в движение переменным электромагнитным полем. Этот способ эффективен для образования тонких эмульсий.

Герметизация при перемешивании. При проведении многих требующих перемешивания реакций возникает необходимость предотвращения утечки летучих веществ, поддержания повышенного или пониженного давления, изолирования содержимого сосуда от внешней среды (проникновения воздуха и водяных паров). Герме-

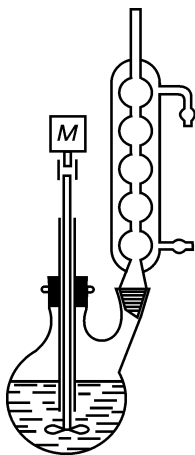


Рис. 1.39. Затвор, используемый для работы при атмосферном давлении

тичность обеспечивается уплотнителями или специальными устройствами — *затворами*, а надежная работа уплотнителей зависит, в свою очередь, от подачи смазывающей жидкости (воды, масла, глицерина и др.).

Удобным и простым приспособлением для уплотнения служит *длинная направляющая трубка* (рис. 1.39), в которую помещается мешалка. Верхний конец этой трубки должен находиться выше уровня конденсации паров в обратном холодильнике, а нижний — ниже уровня жидкости с учетом ее параболического углубления при перемешивании. Трубка опускается настолько глубоко, что реакционная жидкость сама служит затвором. Однако при энергичном перемешивании уровень жидкости в центре может опуститься ниже уровня затвора, и приспособление окажется неэффективным. Описанный затвор используется для работы при атмосферном давлении с высококипящими неядовитыми веществами.

Более эффективное уплотнение, поддерживающее герметичность прибора при работе в вакууме (660—2000 Па), — *сальник* (отрезок вакуумной резиновой трубки), надетый на стеклянную трубку, играющую роль направляющей втулки (рис. 1.40, а). Стержень мешалки проходит в направляющую трубку через смазанный вазелином, глицерином или касторовым маслом сальник. Уплотнение препятствует утечке паров и проникновению воздуха, но не используется в случае воздействия на резину реакционной среды.

Хорошим способом герметизации при атмосферном давлении служат *затворы с инертными жидкостями* (ртутью, глицерином, вазелиновым и силиконовым маслами). Глицерин используется при условии, что жидкость, находящаяся в реакционном сосуде, в нем не растворяется. Жидкостные затворы состоят из вставной трубки и собственно затвора с пробкой или шлифом (рис. 1.40, б). Чашка для жидкости припаивается или крепится пробкой. Эффективность уплотнения при незначительном повышении или понижении давления зависит от плотности и высоты жидкости в затворе. С помощью ртутного затвора можно уравнивать небольшие разности давлений от 4 кПа (30 мм рт. ст.) при разрежении до 13,3 кПа (100 мм рт. ст.) при избыточном давлении. Для предотвращения разбрызгивания затворной жидкости при большой частоте вращения поверхность ртути покрывается вазелиновым маслом. Ртутные затворы применяют для приборов с обратным холодильником, так как органические жидкости (конденсат), не смешиваясь с затворной жидкостью, не разжижают ее и не выплескиваются. **Внимание!** Следует помнить: чтобы избежать образования взрыво-

опасных ацетиленидов, ртутные затворы не используют при работе с ацетиленом.

Мешалки с цилиндрическим шлифом — наиболее совершенный, но дорогой способ уплотнения (рис. 140, в). Затвор образуется валом мешалки и пришлифованной на протяжении 3—5 см с точностью $\pm 0,01$ мм направляющей трубкой. Смазывающими веществами для этих мешалок служат парафиновое, касторовое, силиконовое масла, а в случае жирорастворяющих реакционных веществ — смазка Капсберга. Смазывание глицерином, который имеет небольшую вязкость и незначительно уменьшает большое трение вала мешалки о трубку (гильзу), нежелательно, так как оно значительно уменьшает срок службы мешалки за счет расшлифовки затвора. Мешалки с цилиндрическим шлифом при больших скоростях вращения сильно разогреваются, поэтому их используют до 600 об/мин.

Чтобы обеспечить равномерную, бесшумную работу мешалок, необходимо фиксировать положение их оси. Используемые для крепления штативы должны быть достаточно неподвижны, а стержень мешалки при вращении не должен колебаться. С этой целью обычные лабораторные штативы (Бунзена) утяжеляют или привинчивают их основание к столу. Совершенно прямой стержень мешалки помещают в направляющую стеклянную или тефлоновую трубку (подшипник), диаметр которой должен быть чуть больше диаметра стержня. Для уменьшения трения смазанную глицерином трубку вставляют в пробку, которую крепят держателями штатива. Все зажимы должны закреплять прибор прочно, но не создавать в нем напряжений. Верхний конец мешалки соединяется с валом двигателя. При смещении деталей прибора мешалку немедленно останавливают.

Мешалки приводятся в движение с помощью различного типа передач или непосредственно закрепляются резиновой трубкой.

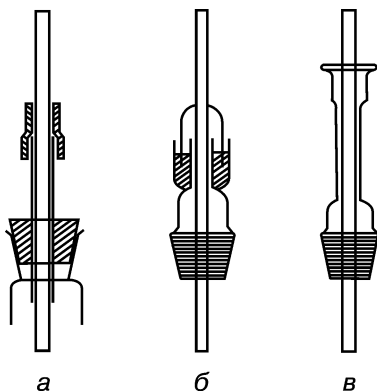


Рис. 1.40. Способы уплотнения мешалок: а — с помощью резиновой трубки; б — жидкостный затвор; в — с помощью цилиндрического шлифа

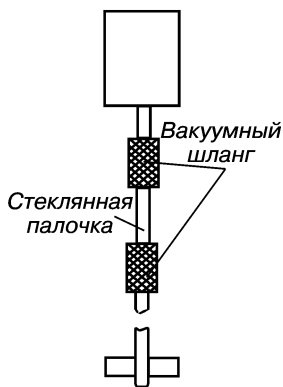


Рис. 1.41. Крепление мешалки

Чтобы не было проскальзывания и привод не истирался, вал двигателя и мешалку, составляющие одну прямую, крепят двумя отрезками резинового вакуумного шланга через стеклянную палочку (рис. 1.41). Отрезок резинового шланга, который надевается на вход вала мешалки, смазывают глицерином или касторовым маслом. Если вещества кипят при относительно низкой температуре, тщательно подогнанную мешалку можно установить внутри обратного холодильника.

В открытых цилиндрических, конических сосудах мешалки крепятся с небольшим смещением от центра сосуда. Этим предупреждают вращение всего содержимого реакционного сосуда вместе с мешалкой. Для несмешивающихся жидкостей мешалка устанавливается так, чтобы ее конец находился ниже границы раздела сред.

Перед началом работы, прокручивая мешалку вручную, необходимо убедиться, насколько легко она вращается, не задевает ли стенок реактора, термометра и других деталей прибора.

В качестве приводов для мешалок наиболее часто используют *электродвигатели* (универсальные, коллекторные, однофазные асинхронные конденсаторные, трехфазные асинхронные). Частота их вращения в заданных пределах (50—1500 об/мин) контролируется реостатами сопротивления или лабораторными автотрансформаторами (ЛАТР), которые позволяют плавно регулировать напряжение переменного тока с частотой 50 Гц. Электродвигатели удобны в использовании, но следует помнить, что они взрывоопасны, так как обычно не снабжены защитой от искрения. При переме-

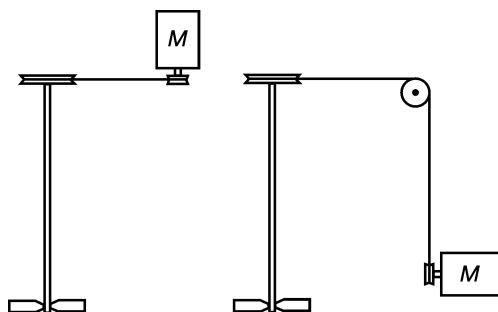


Рис. 1.42. Мешалки с ременной передачей

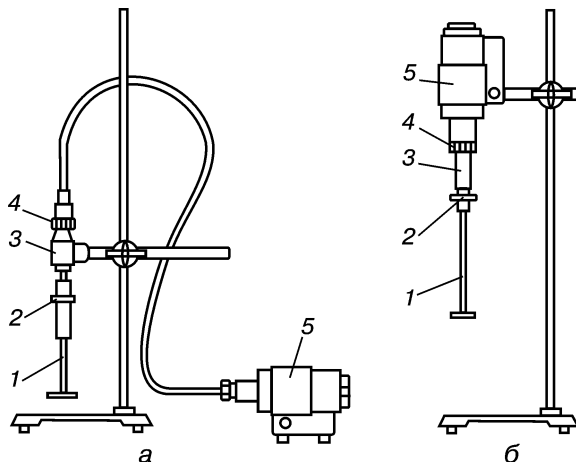
шивании летучих взрывоопасных веществ электродвигатель необходимо поместить в воздухонепроницаемый ящик или разместить его вне аппаратуры, используя гибкий привод, шкив или ременную передачу (рис. 1.42). Наиболее безопасно при работе с горючими газами (ацетилен, водород, этилен и др.) и парами легковоспламеняющихся

жидкостей (эфир, сероуглерод и др.) приводить мешалки во вращение с помощью *водяных* или *воздушных турбин*. Действие водяных турбин регулируют краном водопровода, но при микросинтезах они могут приводиться в движение и сжатыми газами.

В лабораторных условиях используют мешалки с вертикально и горизонтально установленным мотором (рис. 1.43), в последних для соединения с мотором применяется гибкий шланг (гибкий вал).

Рис. 1.43. Мешалка лопастная (МЛ-2):

a — с гибким валом;
б — с жестким валом;
1 — мешалка; 2 — зажимный винт; 3 — головка; 4 — зажимная гайка; 5 — электродвигатель



Перемешивание может эффективно осуществляться при использовании сухого чистого воздуха или азота (*барботирование*). Интенсивность перемешивания регулируют, изменяя скорость подачи пропускаемого через жидкость газа.

Смешение. Получение однородной массы твердых сыпучих материалов из отдельных веществ путем их смешения может осуществляться одновременно с химическими превращениями, с измельчением, нагреванием, охлаждением, увлажнением. В промышленных условиях для этого используются специальные аппараты периодического (циркуляционного, диффузионного, объемного смешения) и непрерывного (прямоточные, полочные, центробежные смесители) действия.

При смешивании нескольких твердых веществ необходимо, чтобы они имели, по возможности, наиболее мелкие, одинаковые по размеру частицы.

В лабораторных условиях измельченные вещества можно насыпать на середину квадратного листа и смешать перекатыванием, приподнимая поочередно его концы. Хорошо смешиваются твердые вещества при многократном просеивании через сита, диаметр отверстий которых превышает диаметр рабочих частиц в 2—3 раза. Смешение может проводиться и путем многократного пересыпания веществ из одного сосуда в другой, при этом емкости наполняются смешиваемыми веществами не более чем на половину объема.

Все приборы, предназначенные для измельчения (ступки, мельницы и др.), могут использоваться и для смешения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какое значение в химической лаборатории имеет операция перемешивания?
2. Назовите основные виды перемешивания.

3. Что определяет выбор реакционных сосудов для перемешивания?
4. Назовите основные типы мешалок и укажите условия их применения.
5. Как устроена магнитная мешалка и в каких случаях она используется?
6. Как следует правильно устанавливать мешалки, собирая лабораторные установки?
7. Назовите способы герметизации установок.
8. Почему ртутные затворы не применяются при работе с ацетиленом?
9. Какие меры предосторожности следует соблюдать при перемешивании летучих, взрывоопасных веществ?
10. Какой процесс называют смешением и как его проводят в лабораторных условиях?

1.2.7. РАСТВОРЕНИЕ

Растворение — это физико-химическое взаимодействие, ведущее к образованию однородных многокомпонентных систем (растворов), в которых одно или несколько веществ (растворяемые вещества) распределены в среде другого вещества (растворителя — преобладающего компонента). Различают несколько видов растворения: *физическое* — растворение вещества протекает без изменения его химического состава; *химическое* — переход вещества в раствор сопровождается химическими реакциями; *электрическое* — происходит в условиях, когда для растворения вещества необходим перенос электрических зарядов.

Вещества, принимающие участие в процессе растворения, характеризуются *растворимостью* — способностью одного вещества образовывать с другими веществами гомогенные смеси с дисперсным распределением компонентов (растворы).

Растворимость как характеристика того или иного вещества приводится для наиболее распространенных растворителей в специальных справочных таблицах.

Факторы, влияющие на растворимость: природа растворяемого вещества и растворителя, температура, давление. Согласно эмпирическому правилу «подобное растворяется в подобном» сходные по физическим и химическим свойствам вещества хорошо растворимы друг в друге.

Зависимость растворимости от температуры и давления определяется общим принципом смещения равновесий Ле Шателье—Брауна. Для твердых и жидких веществ обычно растворимость описывается с помощью *коэффициента растворимости* — максимального количества граммов компонента, растворяющегося при заданных условиях в 100 единицах массы растворителя с образованием раствора, который находится в равновесии с избытком компонента (то есть насыщенного раствора).

Говоря о растворимости вещества, следует всегда указывать температуру. Процесс растворения может протекать с поглощени-

ем или выделением тепла. Теплоту, которая выделяется или поглощается при растворении, относят к молю растворенного вещества и измеряют в Дж/моль. Растворение газов чаще всего экзотермический процесс ($\Delta H < 0$), но в органических растворителях они иногда растворяются с поглощением тепла ($\Delta H > 0$).

Более сложен процесс растворения жидкости в жидкости. Можно выделить несколько типов смешивания жидкостей: а) неограниченно растворимы друг в друге с образованием гомогенного раствора (вода и этанол); б) частично растворимы (вода и диэтиловый эфир), при достаточно хорошем растворении их взаимная растворимость достигает предела; в) практически не растворяются (вода и ртуть). Абсолютно не растворимых друг в друге жидкостей нет. В большинстве случаев с ростом температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается. Для жидкостей существует такое понятие, как *критическая температура растворимости* — температура, при которой обе жидкости смешиваются друг с другом в любых соотношениях. Зависимость взаимной растворимости жидкостей от давления проявляется мало и становится заметной лишь при значительном изменении параметра давления.

Растворы и их приготовление. Растворимость твердых веществ в жидкостях изменяется в широких пределах. Чаще с повышением температуры она увеличивается, но для некоторых веществ это наблюдается только до определенного температурного предела, выше которого растворимость уменьшается. Следует учитывать, что существуют вещества, у которых растворимость при нагревании уменьшается (натрия бутаират).

По агрегатному состоянию растворы бывают: *жидкие, твердые и газообразные*. Важной характеристикой любого раствора является его состав. Он выражается *концентрацией* — отношением количественного содержания компонента раствора к определенной массе, объему раствора или растворителя. Установление равновесия между газом, жидкостью или твердым телом в жидком растворителе достигается при *концентрации насыщения*. Эта величина количественно характеризует растворимость определенного вещества при данной температуре. Для приготовления растворов используют несколько способов выражения концентрации растворенного вещества: в единицах массы, молях, эквивалентах.

В соответствии с назначением и требованиями концентрация растворов может выражаться с различной точностью. Различают эмпирические, точные и приблизительные растворы. *Эмпирическая концентрация* устанавливается для многих растворов вспомогательных веществ (специфические реактивы, индикаторы и др.), и ее значение приводится в соответствующих прописях. При выполнении препаративных, аналитических и прочих работ раство-

ры вспомогательных реагентов (кислот, оснований и других веществ) готовят *приблизительной концентрации*, чаще для ее выражения используют процентную концентрацию по массе или объему. Растворы с *точной концентрацией* (стандартные, рабочие, титрованные) чаще применяются в аналитических исследованиях. Их концентрация выражается нормальностью, титром рабочего раствора по анализируемому веществу, а в физико-химических исследованиях — чаще всего молярностью.

Процентная концентрация — количество единиц массы растворенного вещества в 100 единицах массы раствора. *Молярная концентрация* (молярность) — количество молей растворенного вещества в 1 л раствора. Иногда концентрация растворов выражается в единицах *моляльности* — числом молей вещества, растворенного в 1 кг растворителя. Число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора выражает *эквивалентную концентрацию* (нормальность). Концентрация растворов может выражаться через *титр (Т) рабочего вещества* — массу (в г или мг) вещества, содержащегося в 1 мл раствора; для аналитических целей используют выражение концентрации через *титр по анализируемому веществу* — массу (в г или мг) анализируемого вещества, которая эквивалентна определенному количеству реагента, содержащемуся в 1 мл раствора.

Для приготовления и хранения готовых растворов используют предварительно хорошо вымытую посуду, объем которой должен быть немного больше требуемого объема раствора. Вещество сначала растворяют в небольшом объеме (примерно 1/3 необходимого количества), а затем доводят растворителем до заданного. Иногда для предварительной обработки несмачиваемых водой веществ используют этанол при условии, что он не вступает в химическое взаимодействие с компонентами раствора.

Для приготовления растворов следует применять чистые исходные вещества и растворители; используют воду высокой степени очистки, при необходимости (для натрия гидроксида, натрия тиосульфата и других веществ) ее освобождают от содержания углерода (IV) оксида.

Жидкие кислоты (хлороводородную, азотную, серную) не рекомендуют взвешивать, поэтому их водные растворы приблизительной концентрации готовят разбавлением химически чистых концентрированных кислот. Полученную концентрацию рассчитывают по степени разбавления исходных растворов (жидкостей).

Внимание! При работе с минеральными кислотами следует соблюдать правила техники безопасности: использовать резиновые перчатки и защитные очки, приливать отмеренную цилиндром кислоту в воду тонкой струйкой при непрерывном помешивании стеклянной палочкой, в противном случае (то есть при добавлении воды к кислоте) разбрызгивание кислоты может привести

к ожогам. При сильном разогреве смеси процесс прерывают для охлаждения. Кислоту, попавшую на пол и столы, засыпают песком, нейтрализуют натрием или кальцием карбонатом. Кислоту на одежде смывают большим количеством воды, нейтрализуя раствором аммиака или натрия гидрокарбоната.

Растворяя в воде щелочи (калия и натрия гидроксид), пользуются защитными очками и резиновыми перчатками. *Эти вещества вызывают химические ожоги, поэтому брать их руками запрещено!* Так как процесс растворения щелочей экзотермичный, его проводят в термостойкой стеклянной или фарфоровой посуде при постепенном добавлении вещества. Готовые растворы выщелачивают кремниевую кислоту и разрушают стекло, поэтому их лучше хранить в полиэтиленовых сосудах. На воздухе щелочи, поглощая воду и углерода (IV) оксид, образуют малорастворимые карбонаты.

Хотя растворимость натрия и калия гидроксидов в метаноле выше, чем в этаноле, но из-за токсичности и огнеопасности метанола используют этанольные растворы щелочей. Для их приговления применяют спирт-ректификат, предварительно очищенный от альдегидов.

Разбавленные водные растворы аммиака для препаративных и вспомогательных работ готовят из концентрированного раствора, содержащего 20—25 % аммиака, а для аналитических работ — из баллонного жидкого синтетического продукта. Все работы проводят в вытяжном шкафу, так как *газообразный аммиак вызывает тошноту, головные боли и раздражение слизистых оболочек.*

Точные растворы готовят особо тщательно. Используемую посуду (мерные колбы) следует хорошо вымыть с хромовой смесью так, чтобы после ополаскивания в перевернутой колбе вода не собиралась капельками, а стекала пленкой. Рассчитанную навеску, взятую с точностью до 0,0002 г, или точно отмеренную жидкость аккуратно переносят в мерную посуду. Для этого через сухую стеклянную воронку, помещенную в горлышко колбы, осторожно высыпают или выливают растворяемое вещество. Легкими ударами по воронке добиваются пересыпания твердого вещества в колбу. Затем тщательно смывают над воронкой посуду, в которой находилась навеска, и саму воронку. В небольшом количестве (примерно 1/3 объема) растворителя встряхивают содержимое колбы до полного растворения вещества. При периодическом перемешивании добавляют растворитель несколько ниже метки мерной колбы, оставляют при комнатной температуре на 15—20 мин. Содержимое колбы доводят растворителем до метки и, закрыв пробкой, периодически переворачивают вверх дном колбу 30—35 раз или встряхивают в течение 15—30 мин.

Работая с органическими растворителями, следует соблюдать необходимые меры безопасности. Многие из них летучие, горючие, взрывоопасные, вредные для здоровья. Плотность органичес-

ких растворителей отличается от воды, поэтому при приготовлении растворов с процентной концентрацией необходимый объем рассчитывают с учетом плотности жидкости. Для защиты от испарения растворение лучше проводить в закрытой посуде, фильтровать, по возможности, быстрее, нагревать с обратным холодильником.

Облегчают, ускоряют работу и обеспечивают точную концентрацию приготовленного раствора стандарт-титры (фиксаналы). Они

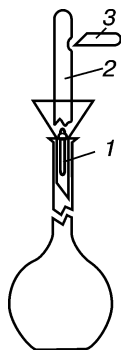


Рис. 1.44.

Прибор для приготовления раствора из фиксанала:

- 1 — боек;
- 2 — ампула;
- 3 — палочка для пробивания

представляют собой запаянные в ампулы, точно отвешенные определенные количества твердых или жидких веществ (чаще 0,1 или 0,01 эквивалентной массы), имеют длительный срок хранения. Для приготовления растворов ампулы стандарт-титров хорошо моют, вытирают и помещают в воронку (в случае твердых веществ — обязательно сухую!) со стеклянным бойком (рис. 1.44), который при легком ударе разбивает дно ампулы. Затем палочкой для пробивания делают отверстие в верхней части ампулы, тщательно смывают ее содержимое с помощью промывалки в колбу. Изъяв ампулу, доводят уровень жидкости в мерной колбе до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Нестойкие растворы рекомендуется готовить по мере надобности. Если же такие растворы какое-то время хранились, перед употреблением их концентрации следует проверять.

Все сосуды с растворами должны иметь этикетки с названием, концентрацией, датой изготовления и анализа.

Хранят готовые растворы согласно свойствам веществ: например, растворы светочувствительных веществ (серебра нитрат и др.) — в сосудах из темного стекла или обклеивают их черной бумагой, либо покрывают черным лаком.

Для хранения растворов оснований сосуды снабжаются хлоркальциевой трубкой. Некоторые растворы требуют хранения в атмосфере инертных газов (азота, углерода (IV) оксида).

Растворители и методы их очистки. *Растворители* — органические и неорганические соединения или их смеси, способные растворять вещества. В основу их классификации положены различные признаки: химическое строение, физические, кислотно-основные и другие свойства.

Согласно химическому строению выделяют:

1) *неорганические растворители*: вода, азотсодержащие соединения (гидроксиламин, гидразин), оксогалогениды (тионилхлорид), легкоплавкие металлы (олово), расплавы солей (нитратные), серы (IV) оксид жидкий;

2) *органические растворители*. В зависимости от физических свойств органические растворители различают: по температуре

кипения (*низкокипящие* — ниже 100 °С и *высококипящие* — выше 150 °С), по вязкости (*мало-, средне-, высоковязкие*), по степени летучести, зависящей от теплоты испарения (*легко-, средне-, труднолетучие*), по растворяющей способности.

По наличию или отсутствию дипольного момента и способности отдавать протоны выделяют растворители: *протонные* донорные с высокой диэлектрической проницаемостью (*нейтральные* — вода, спирт; *основные* — аммиак, формамид, бутиламин; *кислотные* — минеральные кислоты); *апротонные* биполярные с высокой проницаемостью (*нейтральные* — диоксан, бензол, хлороформ; *основные* — диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА); *кислотные* — нитрометан); *электронодонорные* (эфиры); *неполярные* растворители (сероуглерод, углеводороды).

Нередко используется классификация растворителей и по другим признакам: пожаро-, взрывоопасности, токсичности. Эти характеристики растворителей следует учитывать при работе с ними. Для практического использования выбор оптимального растворителя определяется совокупностью свойств: растворяющей способностью, стабильностью, доступностью и чистотой. Большинство органических растворителей — индивидуальные химические вещества с определенными константами, которыми пользуются для оценки степени чистоты. Существуют растворители, представляющие собой смеси веществ, например бензин, петролейный эфир и др. Наиболее простым методом их очистки является перегонка. Часто используют растворители без примеси воды, так называемые *абсолютные*.

Свойства веществ и методы их очистки тесно связаны с химической природой, поэтому растворители группируются в соответствии с химической классификацией. Ниже приведены некоторые наиболее употребительные растворители и методы их очистки.

Углеводороды. К этому классу органических растворителей относят алифатические углеводороды (петролейный эфир, бензин, лигроин, пентан, гексан), алициклические (циклогексан, декалин) и ароматические (бензол, ксилолы, изопропилбензол).

ПЕТРОЛЕЙНЫЙ ЭФИР ($t_{\text{кип}} = 30\text{—}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) — низкокипящие фракции нефти (смесь алифатических углеводородов). При перегонке получают более узкие фракции: 1) 30—50 °С; 2) 40—60 °С; 3) 45—70 °С.

Технический продукт содержит примеси ненасыщенных и ароматических углеводородов. Для их удаления петролейный эфир встряхивают в течение 20—30 мин с двумя-тремя порциями концентрированной серной кислоты или олеума (на 1 л растворителя берут 100 мл кислоты). Верхний углеводородный слой отделяют и промывают в делительной воронке несколькими порциями концентрированного раствора калия перманганата в 10 %-ной серной кислоте (до не исчезающего фиолетового окрашивания водного слоя). Затем тщательно промывают водой, 10 %-ным раствором натрия

гидроксида или карбоната, сушат безводным кальция хлоридом (добавляя 5 % по массе), металлическим натрием (1 % по массе), перегоняют и хранят над металлическим натрием.

Иногда вместо описанного трудоемкого метода очистки применяют адсорбцию при пропускании через колонку с активным алюминием оксидом или цеолитом.

Петролейный эфир с воздухом образует взрывоопасные смеси, его пары оказывают наркотическое действие и могут вызвать отравление.

БЕНЗОЛ ($t_{\text{кип}} = 80,1 \text{ } ^\circ\text{C}$) — бесцветная жидкость, при $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ растворяет 0,06 % воды (табл. 1.2). Азеотропная смесь с водой (91,17 % бензола) кипит при $69,25 \text{ } ^\circ\text{C}$. Технический продукт содержит до 0,02 % (мас. д.) воды, около 0,15 % (мас. д.) тиофена и другие примеси.

Таблица 1.2

Физические константы растворителей

Растворитель	$t_{\text{пл}},$ $^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}},$ $^\circ\text{C}$	ε (при $25 \text{ } ^\circ\text{C}$)	μ, D ($\text{C}_6\text{H}_6; 20 \text{ } ^\circ\text{C}$)	n_D^{20}
Анизол	-37,0	154,0	4,3	1,2	1,5170
Ацетон	-95,0	56,2	20,7	2,7	1,3588
Ацетонитрил	-44,0	81,6	37,5	3,5	1,3442
Бензиловый спирт	-15,0	205,0	13,1	1,7	1,5396
Бензол	5,0	80,1	2,3	0,0	1,5011
Бензонитрил	-13,0	191,0	25,2	3,9	1,5289
Бутанол	-90,0	117,0	17,1	1,7	1,3992
Вода	0,0	100,0	78,5	1,8	1,3330
Гексан	-95,0	69,0	1,9	0,0	1,3749
Диизопропиловый эфир	-86,0	69,0	3,9	1,3	1,3679
Диметилсульфоксид	18,0	189,0	48,9	3,9	1,4783
Диметилформамид	-61,0	153,0	36,7	3,8	1,4274
1,4-Диоксан	12,0	101,0	2,2	0,4	1,4224
Диэтиловый эфир	-116,0	34,6	4,2	1,2	1,3526
Метанол	-98,0	64,7	32,6	1,6	1,3285
Нитробензол	6,0	210,9	34,8	4,0	1,5525
Нитрометан	-28,0	101,0	38,6	3,1	1,3935
Пиридин	-42,0	115,3	12,3	2,2	1,5092
Пропанол	-127,0	97,0	20,1	1,7	1,3853
Пропанол-2	-89,0	82,0	18,3	1,7	1,3771
Сероуглерод	-112,0	46,3	2,6	0,0	1,6255

Растворитель	$t_{пл.},$ °C	$t_{кип.},$ °C	ε (при 25 °C)	μ, D (C_6H_6 ; 20 °C)	n_D^{20}
Тetraгидрофуран	-65,0	65,0	7,4	1,7	1,4050
Уксусная кислота	17,0	118,0	6,2	1,3	1,3721
Формаид	2,0	210,0	109,5	3,4	1,4475
Хлорметан	-97,0	40,0	8,9	1,5	1,4246
Тетрахлорметан	-23,0	76,7	2,2	0,0	1,4603
Циклогексан	-6,0	81,0	2,0	0,0	1,4263
Этанол	-117,0	78,3	24,3	1,7	1,3611

Сушат бензол азеотропной перегонкой. Первые 10 % отгона (мутного) отбрасывают. Прозрачный дистиллят свидетельствует о завершении процесса высушивания. Добавление к сырому растворителю металлического натрия до тех пор, пока не прекратится выделение водорода, позволяет избавиться от воды.

Наличие тиофена в бензоле подтверждается реакцией с изатинном: 3 мл бензола встряхивают с раствором 0,01 г изатина в 10 мл концентрированной серной кислоты. Проба считается положительной при появлении сине-зеленого окрашивания. Очищают бензол следующим образом: добавляют концентрированную серную кислоту (на 1 л растворителя берут 80 мл кислоты), интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин и отделяют темный слой кислоты. Операцию повторяют до тех пор, пока слой серной кислоты не будет иметь светло-желтую окраску. Слой бензола промывают водой, 10 %-ным раствором натрия карбоната, вновь водой и осторожно перегоняют. Очищенный продукт хранят над металлическим натрием.

Бензол ядовит (кровяной яд), всасывается через кожу, при вдыхании паров возможно сильное отравление. Растворитель огне- и взрывоопасен (температура вспышки 11 °C, смесь паров бензола с воздухом имеет температуру самовоспламенения 540 °C).

Галогенопроизводные углеводов: хлорметан, хлороформ, тетрачлорметан, хлорэтан, хлорбензол. Очищают эти растворители путем многократного промывания концентрированной серной кислотой (до прекращения ее окрашивания), затем водой, раствором щелочи, высушивают кальция хлоридом, натрия сульфатом, фосфора (V) оксидом. Недопустимо проводить высушивание галогенопроизводных углеводов с использованием металлического натрия или твердых щелочей. Эти растворители хранят в темных склянках, добавляя стабилизаторы (натрия карбонат, этанол), так как при нагревании или освещении они разлагаются.

ХЛОРОФОРМ (трихлорметан) ($t_{\text{кип}} = 61,5^\circ\text{C}$) — бесцветная подвижная жидкость с характерным сладковатым запахом, растворима в большинстве органических растворителей и практически нерастворима в воде. Азеотропная смесь хлороформа с водой (3,5 % (мас. д.)) и этанолом (4 % (мас. д.)) кипит при $55,5^\circ\text{C}$, а смесь с водой (2,2 % мас. д.) имеет $t_{\text{кип}} = 56,1^\circ\text{C}$.

Хлороформ практически всегда содержит от 0,5 до 1 % этанола, который добавляют в качестве стабилизатора для связывания образующегося при окислении растворителя фосгена. Чувствительная проба Розенталера позволяет обнаружить 0,005 % примеси фосгена: 1 мл 1 %-ного раствора *n*-диметиламинобензальдегида и дифениламина в ацетоне встряхивают с испытуемым хлороформом. При наличии фосгена через 15 мин возникает интенсивная желтая окраска. Для очистки хлороформ трижды встряхивают с отдельными порциями концентрированной серной кислоты (5 мл кислоты на 100 мл растворителя). Хлороформ отделяют, промывают 3—4 раза водой, сушат кальция хлоридом и перегоняют. *Нельзя сушить хлороформ над металлическим натрием, это может привести к взрыву.*

Очистить хлороформ можно, пропуская его через колонку с активным алюминия оксидом, из расчета 50 г на 1 л растворителя. Чистый растворитель хранят в склянках из темного стекла.

Пары хлороформа действуют наркотически и токсичны. Растворитель не горюч, не образует взрывчатых смесей с воздухом.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД (тетрахлорметан) ($t_{\text{кип}} = 76,7^\circ\text{C}$) — бесцветная негорючая жидкость со сладковатым запахом (табл. 1.2). Он образует азеотропную смесь с водой (4,1 % (мас. д.)), кипящую при 66°C . Тройная азеотропная смесь с водой (4,3 % (мас. д.)) и этанолом (9,7 % (мас. д.)) кипит при $61,8^\circ\text{C}$.

В большинстве случаев для очистки растворителя его перегоняют. Вода удаляется в виде мутной азеотропной смеси с первыми порциями дистиллята. Технический продукт содержит до 4 % сероуглерода. Для его очистки 1 л четыреххлористого углерода перемешивают с раствором 60 г калия гидроксида в смеси 60 мл воды и 100 мл этанола при 60°C в течение 30 мин в колбе с обратным холодильником. После промывания водой операцию повторяют 2—3 раза, уменьшив вдвое содержание калия гидроксида. Затем органический слой промывают водой, перемешивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться. Повторно промывают водой, высушивают над кальция хлоридом и перегоняют над фосфора (V) оксидом. *Использовать металлический натрий недопустимо (опасность взрыва!).*

Четыреххлористый углерод — невоспламеняющийся, негорючий растворитель, обладает менее выраженным наркотическим действием, чем хлороформ, но более токсичен. Он раздражает слизистые

оболочки, вызывает судороги, головные боли, тяжелые поражения печени.

Серосодержащие соединения: сероуглерод, диметилсульфоксид.

СЕРОУГЛЕРОД ($t_{\text{кип}} = 46,2^\circ\text{C}$) — бесцветная жидкость с приятным запахом, под действием света разлагается, продукты разложения придают желтый цвет и неприятный запах. По растворяющей способности близок к хлороформу (табл. 1.2). Технический продукт встряхивают с ртутью, затем с охлажденным раствором ртути (I) хлорида и с охлажденным насыщенным раствором калия перманганата; высушивают над фосфора (V) оксидом. Перегоняют на водяной бане при температуре не выше 60°C . *Со щелочными металлами сероуглерод разлагается со взрывом.*

Используется сравнительно редко, так как очень легко воспламеняется, с воздухом образует взрывчатые смеси, обладает токсическим действием на нервную и кровеносную системы.

ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД (ДМСО) ($t_{\text{кип}} = 189^\circ\text{C}$ с разложением) — бесцветная сиропообразная гигроскопичная жидкость без запаха (табл. 1.2). Смешивается во всех соотношениях с водой, спиртами, диоксаном, ацетоном, ароматическими углеводородами, пиридином, но не смешивается с алифатическими насыщенными углеводородами. Это универсальный растворитель органических (гетероциклических соединений, смол, сахаров, жиров и др.) и неорганических соединений (при 60°C растворяет 10,6 % (мас. д.) калия нитрата и 21,8 % (мас. д.) кальция хлорида). Под действием хлорангидридов органических и неорганических кислот быстро разлагается. Восстановители превращают его в сульфид, а окислители — в сульфон.

Для очистки диметилсульфоксид выдерживают 24 ч над активным алюминия оксидом, затем дважды перегоняют над расплавленным калия гидроксидом или бария оксидом при давлении 2—3 мм рт. ст. Растворитель практически не токсичен.

Нитросоединения. Этот класс растворителей представлен алифатическими (нитрометан, нитроэтан, нитропропан) и ароматическими (нитробензол) соединениями. Перечисленные вещества — хорошие растворители, но их применение ограничивается из-за высокой реакционной способности.

НИТРОБЕНЗОЛ ($t_{\text{кип}} = 210,9^\circ\text{C}$) обладает высокой растворяющей способностью (табл. 1.2), при температуре кипения проявляет окислительные свойства. Технический продукт содержит 1,3-динитробензол и анилин. Его очищают перегонкой с водяным паром из смеси растворителя с разбавленной серной кислотой, отделяют воду, сушат кальция хлоридом, перегоняют. *Растворитель высокотоксичен.*

Нитрилы: ацетонитрил, бензонитрил, фенилацетонитрил.

АЦЕТОНИТРИЛ ($t_{\text{кип}} = 81,6^\circ\text{C}$) — бесцветная жидкость с характерным эфирным запахом (табл. 1.2). Этот растворитель использу-

ется в качестве среды для некоторых каталитических реакций. Он в любых соотношениях смешивается с водой, спиртами, эфиром. Азеотропная смесь с водой (16 % (мас. д.)) кипит при 76,6 °С.

Для абсолютирования ацетонитрил кипятят с обратным холодильником со свежими порциями фосфора (V) оксида до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной. Затем отгоняют, перегоняют над безводным калия или натрия карбонатом для удаления следов фосфора (V) оксида.

Ацетонитрил огнеопасен и ядовит, способен всасываться через кожу, является сильным ингаляционным ядом.

Амиды: формаamid, N,N-диметилформаamid.

ДИМЕТИЛФОРМАМИД (ДМФА) ($t_{\text{кип}} = 153\text{ °С}$) — бесцветная инертная легкоподвижная жидкость со слабым специфическим запахом (табл. 1.2). Проявляет высокую растворяющую способность и смешивается во всех соотношениях с водой и большинством органических растворителей; растворяет многие соли, алифатические углеводороды (при нагревании). Вещество на свету разлагается с образованием формальдегида и диметиламина. Кроме этих веществ, технический продукт содержит в качестве примесей метилформаamid, воду и аммиак. Для очистки и высушивания смесь 85 г ДМФА, 10 г бензола и 4 мл воды перегоняют. Сразу же отгоняются примеси, а затем, при пониженном давлении, — не имеющий запаха очищенный диметилформаamid.

Амины. Представитель этого класса растворителей — *пиридин* ($t_{\text{кип}} = 115,3\text{ °С}$) — бесцветная жидкость с характерным запахом (табл. 1.2). Часто используется в качестве реакционной среды и конденсирующего агента. Пиридин смешивается с водой в любых соотношениях.

Технический продукт кроме воды содержит смесь пиридиновых оснований. Для его очистки используют ректификационную перегонку. Отделить небольшое количество примесей можно при нагревании до кипения сырого пиридина с добавлением калия перманганата до устойчивой фиолетовой окраски (50 г на 1 л растворителя). Затем пиридин сушат твердым калия гидроксидом и перегоняют над бария оксидом.

Лабораторный метод очистки технического пиридина заключается в выделении продукта присоединения пиридина к цинка хлориду и в последующем его разложении с помощью натрия гидроксида.

Пиридин токсичен. Сухой продукт очень гигроскопичен.

Простые эфиры. Широко применяются в качестве растворителей диэтиловый, диизопропиловый эфиры, тетрагидрофуран, анизол, диоксан. При хранении под действием света в алифатических эфирах образуются легко воспламеняющиеся взрывоопасные пероксиды. Вероятность появления таких веществ возрастает с увеличением числа атомов углерода в углеводородных радикалах,

поэтому необходимо остерегаться перегонки больших количеств эфира без предварительной очистки.

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ($t_{\text{кип}} = 34,6^\circ\text{C}$) — бесцветная летучая легкоподвижная жидкость со своеобразным запахом (табл. 1.2). Азеотропная смесь, содержащая 1,26 % воды, кипит при $34,15^\circ\text{C}$. Технический продукт содержит воду и спирт. Под действием света и кислорода воздуха при длительном хранении диэтиловый эфир окисляется с образованием альдегидов, кислот и перекисных соединений.

Перед определением температуры кипения и нелетучего остатка диэтиловый эфир проверяют на содержание перекисей. Для этого встряхивают равные количества эфира и 2 %-ного раствора натрия иодида, подкисленного серной или хлороводородной кислотой. Присутствие перекисей подтверждается постепенным появлением бурого окрашивания. На наличие перекисных соединений указывает также коричневое окрашивание эфирного слоя смеси, состоящей из равных количеств (по 3 мл) эфира и 0,01 %-ного раствора натрия бихромата, подкисленного 1 каплей разбавленной серной кислоты (1 : 5).

Простой способ удаления пероксидов — встряхивание эфира с порошкообразным калия гидроксидом (из расчета 70 г реагента на 1 л растворителя).

Другой способ — промывание эфира растворами солей железа (II) или натрия сульфата (тиосульфата). На 1 л эфира достаточно взять 10—20 мл раствора, приготовленного из 60 г железа (II) сульфата, 6 мл концентрированной серной кислоты и 110 мл воды. Примесь ацетальдегида окисляют до уксусной кислоты, встряхивая эфир с 0,5 %-ным раствором калия перманганата. Затем эфир последовательно промывают 5 %-ным раствором натрия гидроксида и водой, 24 ч сушат над гранулированным кальция хлоридом (150—200 г на 1 л эфира), фильтруют и перегоняют. Полученный эфир хранят в склянках из темного стекла.

Для абсолютирования высушенный эфир выдерживают над металлическим натрием до прекращения выделения пузырьков водорода (на 1 л берут 5 г натрия). Добавляют еще 3 г металлического натрия и, спустя 12 ч, смесь переносят в колбу, эфир перегоняют. Рекомендуется в один приемник собирать не более 300 мл эфира. Его пары тяжелее воздуха в 2,6 раза, поэтому нужно следить, чтобы в радиусе 3 м не находились работающие электроплитки с открытой спиралью или газовые горелки. Эфир лучше перегонять на водяной бане в специальном помещении. Гигроскопичный дистиллят хранят в прохладном, защищенном от света месте над металлическим натрием в склянках из темного стекла, которые снабжены корковыми пробками и хлоркальциевыми трубками.

Эфир легко воспламеняется. Температура вспышки 41°C , смесь воздуха и паров растворителя воспламеняется при 164°C . Эфир токсичен, действует раздражающе на дыхательные пути.

1,4-ДИОКСАН ($t_{\text{кип}} = 101 \text{ }^\circ\text{C}$) — бесцветная горючая жидкость со слабым запахом (табл. 1.2). С водой и спиртом растворитель образует азеотропные смеси, с некоторыми веществами — весьма устойчивые комплексы.

Технический продукт в качестве примесей может содержать воду, ацеталь этиленгликоля, который при хранении гидролизует-ся до этанала. Альдегид становится причиной быстрого появления перекисей. Способ очистки диоксана выбирают в зависимости от степени загрязнения.

Образование коричневого осадка после добавления к техническому растворителю металлического натрия указывает на высокую степень загрязнения диоксана. Для очистки такого растворителя к 1 л диоксана добавляют 12 мл концентрированной хлороводородной кислоты и 100 мл воды, нагревают с обратным холодильником в течение 12 ч. Если весь натрий прореагировал, то добавляют его новую порцию и продолжают нагревание. В случае отрицательной пробы на содержание перекисных соединений (см. диэтиловый эфир) растворитель перегоняют с дефлегматором над металлическим натрием. Полученный дистиллят хранят без доступа воздуха. От перекисных соединений диоксан очищают аналогично диэтиловому эфиру.

Если поверхность натрия изменилась незначительно при проведении пробы на чистоту диоксана, то для очистки растворителя достаточно его перегнать над металлическим натрием.

Диоксан огнеопасен, с воздухом образует взрывчатые смеси, содержащие от 1,97 до 25 % диоксана по объему. Растворитель относится к токсичным веществам.

Кетоны и ацетали: метилэтилкетон, ацетон, циклогексанон, диметилацеталь формальдегида.

АЦЕТОН ($t_{\text{кип}} = 56,2 \text{ }^\circ\text{C}$) — бесцветная жидкость, смешивающаяся в любых соотношениях с водой, эфиром, спиртом, не образующая с водой азеотропные смеси (табл. 1.2). Технический продукт содержит воду, метанол, уксусную кислоту и восстанавливающие вещества.

В зависимости от необходимой чистоты и качественного состава примесей известны несколько способов очистки ацетона. Для удаления спирта используют реакцию с серебряным оксидом. Этот экспрессный способ очистки проводят, добавляя к 700 мл ацетона раствор 3 г серебра нитрата в 200 мл дистиллированной воды и 20 мл 1 М раствора натрия гидроксида. Смесь встряхивают в течение 10 мин, а затем фильтруют. Фильтрат сушат и перегоняют с дефлегматором над кальция хлоридом.

Другой способ получения в небольших количествах очень чистого ацетона заключается в образовании аддукта ацетона и натрия йодида ($\text{NaI} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$) и последующем его разложении. При нагревании на водяной бане растворяют 100 г натрия йодида

в 400 мл сухого свежеперегнанного ацетона. Раствор охлаждают до $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью смеси льда и натрия хлорида, кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, затем, поместив их в колбу, перегоняют при слабом нагревании. Дистиллят сушат кальция хлоридом и перегоняют.

Если не требуется тщательного высушивания, ацетон достаточно выдержать 1 ч над кальция хлоридом и перегнать.

Особо тщательно очищают ацетон, содержащий восстанавливающие примеси. Их обнаруживают с помощью 1 капли 0,1 %-ного раствора калия перманганата, добавленной к 10 мл технического растворителя. В случае обесцвечивания раствора (через 15 мин при комнатной температуре) ацетон после длительного нагревания с безводным калия карбонатом (5 % (мас. д.)) в колбе с обратным холодильником переливают в другую колбу. Затем перегоняют с дефлегматором над безводным калия карбонатом (2 % (мас. д.)) и кристаллическим калия перманганатом, который добавляют до получения устойчивой фиолетовой окраски. Для удаления воды полученный ацетон кипятят 5—6 ч на водяной бане с безводным кальция хлоридом (из расчета 120 г на 1 л растворителя), затем перегоняют.

Ацетон огнеопасен, образует взрывчатые смеси с воздухом (1,6—15,3 % ацетона по объему). Растворитель токсичен. Его пары раздражают верхние дыхательные пути.

Спирты. Соединения этого класса органических веществ часто используются в качестве растворителей: метанол, этанол, пропанол, изопропанол, изомерные бутанолы, высшие алифатические спирты, гликоли, циклогексанол, бензиловый спирт.

МЕТАНОЛ ($t_{\text{кип}} = 64,7\text{ }^{\circ}\text{C}$) — бесцветная легкоподвижная горячая жидкость с характерным запахом (табл. 1.2). Со многими соединениями образует азеотропные смеси: с ацетоном ($t_{\text{кип}} = 55,7\text{ }^{\circ}\text{C}$), с бензолом ($t_{\text{кип}} = 57,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и др. В качестве примесей растворитель может содержать воду и ацетон. С водой метанол азеотропных смесей не образует, поэтому большая ее часть удаляется перегонкой. Метанол, содержащий не более 1 % воды, абсолютируют с помощью магниевых стружек, 5 г которых с 50—70 мл метанола и 0,5 г инициатора (йод, бромметан) нагревают до растворения. После образования белого осадка добавляют 900 мл технического растворителя и кипятят с обратным холодильником 30 мин, отгоняют с дефлегматором высотой 50 см, предварительно снабдив приемник хлоркальциевой трубкой. Полученный гигроскопичный растворитель содержит не более 0,05 % воды. При необходимости его досушивают, перегоняя прореагировавшую смесь из 10 г магниевых стружек и 1000 мл метанола.

Присутствие ацетона устанавливается при помощи реакции Легалья: разбавленный водой образец метанола подщелачивают и добавляют к нему несколько капель свежеприготовленного раствора

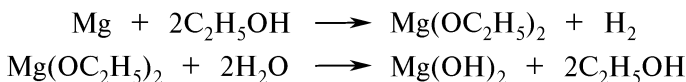
натрия нитропруссиды. В случае появления красной окраски, усиливающейся в присутствии уксусной кислоты, растворитель очищают от ацетона. К 50 мл метанола добавляют 25 мл фурфурола и 60 мл 10 %-ного раствора натрия гидроксида, кипятят в течение нескольких часов в колбе с обратным холодильником, отгоняют на эффективной колонке от смолы — продукта взаимодействия ацетона и фурфурола.

Метанол огнеопасен, образует взрывчатые смеси с воздухом (от 5,5 до 36,5 % по объему). Растворитель токсичен, поражает преимущественно нервную систему и кровеносные сосуды, вызывает потерю зрения, поэтому его применение допускается лишь в случае невозможности замены более безопасным для здоровья веществом.

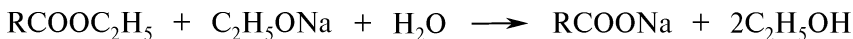
ЭТАНОЛ ($t_{\text{кип}} = 78,3 \text{ }^\circ\text{C}$) — бесцветная жидкость с характерным запахом (табл. 1.2). Образует азеотропные смеси с водой (4 % (мас. д.)), $t_{\text{кип}} = 78,17 \text{ }^\circ\text{C}$, с бензолом (74,1 % (мас. д.)) и водой (7,4 % (мас. д.)), $t_{\text{кип}} = 64,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Условия получения спирта определяют содержание тех или иных примесей в техническом продукте: бензол, вода, этаналь, ацетон, пиридин, метанол. Чаще всего в этаноле содержится вода. Содержание ее более 0,05 % вызывает выделение из бензольного раствора объемного осадка алюминия триэтилата.

Технический 95 %-ный спирт обезвоживают до содержания воды от 0,5 до 1 % кипячением (6—10 ч) с кальция оксидом (из расчета 250 г реагента на 1 л этанола). После охлаждения смесь перегоняют. Выход составляет 65—70 %. Вместо кальция оксида может использоваться бария оксид, который способен растворяться в абсолютном спирте, окрашивая его в желтый цвет. Изменение окраски служит индикатором завершения процесса абсолютирования.

Достигнуть содержания воды не более 0,05 % позволяет использование магния, натрия и сложных этиловых эфиров. Магния алкоголя гидролизует, связывая воду, содержащуюся в спирте:



В основу обезвоживания этанола с натрием и эфирами положена необратимая реакция сложных этиловых эфиров с натрия этилатом и водой:



Чтобы избежать перегонки избытка эфира со спиртом, применяются малолетучие эфиры (диэтиловые эфиры щавелевой, малоновой, фталевой, янтарной кислот). Абсолютный этанол гигроскопичен, он хранится в склянках с хорошо притертыми пробками.

Этанол огнеопасен, с воздухом образует взрывчатые смеси, содержащие от 2,6 до 18,9 % спирта. Растворитель токсичен, при длительном воздействии вызывает тяжелые заболевания сердечно-сосудистой системы, пищеварительного тракта.

Карбоновые кислоты. УКСУСНАЯ КИСЛОТА ($t_{\text{кип}} = 118\text{ }^{\circ}\text{C}$) — бесцветная жидкость с резким характерным запахом (табл. 1.2). Технический продукт содержит в виде примесей воду и этаналь. Для большинства целей уксусную кислоту очищают вымораживанием. Выделяющиеся кристаллы отфильтровывают на охлажденном фильтре. Окисляемые примеси (этаналь) разрушаются при кипячении в течение 2—6 ч с 2—5 %-ным раствором калия перманганата, затем кислоту перегоняют. Полное обезвреживание растворителя достигается при его перегонке над фосфора (V) оксидом. Используются также методы очистки с помощью хрома (VI) оксида и триацетилбората.

Уксусная кислота токсична. Смесь ее паров (4 % и более) с воздухом взрывается.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите и охарактеризуйте виды растворения.
2. Охарактеризуйте зависимость растворимости от физического состояния вещества.
3. Какие существуют способы выражения концентрации растворов?
4. Как различаются растворы по точности приготовления?
5. Назовите основные требования, которые предъявляют к приготовлению растворов в лабораторных условиях.
6. Какие меры предосторожности следует соблюдать при приготовлении растворов с использованием концентрированных щелочей, минеральных кислот, органических растворителей?
7. Дайте определение понятию «абсолютные растворители».

1.2.8. ВЫСУШИВАНИЕ

В органической химии проведение многих реакций возможно лишь при отсутствии влаги, поэтому выполняется предварительное высушивание исходных веществ.

В ы с у ш и в а н и е — процесс освобождения вещества (независимо от агрегатного состояния) от примеси жидкости. При высушивании чаще всего происходит удаление воды или остатков органических растворителей. Этот процесс нередко является и конечной операцией при очистке индивидуального химического вещества.

Высушивание может проводиться как при помощи физических методов разделения и очистки органических веществ (вымораживания, высаливания, сублимации, экстракции, испарения, азеотропной, фракционной перегонки и др.), так и с использованием осушающих реагентов. Выбор способа высушивания определяется природой вещества, его агрегатным состоянием, количеством жидкой примеси и требуемой степенью осушения (см. табл. 1.3). Высушивание никогда не бывает абсолютным и зависит от температуры и осушающего средства.

Наиболее распространенные осушители и их применение

Осушитель	Осушаемые вещества	Вещества, для которых применение недопустимо	Примечания
Фосфора (V) оксид	Газы нейтральные и кислые, ацетилен, сероуглерод, углеводороды и их галогенопроизводные, растворы кислот	Основания, спирты, простые эфиры, хлороводород, фтороводород	Применяется в эксикаторах, «осушительных pistolетах»; расплывается; для высушивания газов смешивается с наполнителем
Кальция гидрид	Благородные газы, углеводороды, простые и сложные эфиры, кетоны, тетрахлорметан, диметилсульфоксид, ацетонитрил	Вещества кислотного характера, спирты, аммиак, нитросоединения	Осушаемые газы загрязняются водородом. При сушке растворителей необходимо обеспечить возможность выхода газа
Кальция оксид (натронная известь)	Газы нейтральные и основные, амины, спирты, простые эфиры	Альдегиды, кетоны, вещества кислотного характера	Особенно эффективен для сушки газов
Натрий металлический	Простые эфиры, углеводороды, третичные амины	Хлорпроизводные углеводородов (<i>взрыв!</i>), спирты и другие вещества, реагирующие с натрием	Неиспользованные остатки осторожно разлагаются только этанолом (<i>с водой взрывается</i>)
Концентрированная серная кислота	Газы нейтрального и кислотного характера	Ненасыщенные соединения, спирты, кетоны, основания, сероводород, йодоводород	Применяется в эксикаторах, промывных склянках, не используется при высушивании в вакууме, при повышенных температурах
Натрия, калия гидроксиды	Аммиак, амины, простые эфиры, углеводороды	Альдегиды, кетоны, вещества кислотного характера	Применяются в эксикаторах, расплываются
Калия карбонат безводный (поташ)	Ацетон, амины	Вещества кислотного характера	Расплывается

Осушитель	Осушаемые вещества	Вещества, для которых применение недопустимо	Примечания
Кальция хлорид	Парафиновые углеводороды, олефины, ацетон, простые эфиры, нейтральные газы, хлороводород	Спирты, аммиак, амины	Дешевый осушитель, используется в эксикаторах, содержит примеси основного характера
Магния перхлорат	Газы, в том числе аммиак	Легкоокисляющиеся органические жидкости	Используется в аналитических работах, в эксикаторах
Натрия и магния сульфаты безводные	Сложные эфиры, растворы веществ, чувствительные к различным воздействиям	Спирты, аммиак, альдегиды, кетоны	Поглощают остаточные количества воды
Силикагель	Различные вещества	Фтороводород	Поглощает остаточные количества растворителей, используется в эксикаторах
Молекулярные сита (натрия и кальция алюмосиликаты)	Газы (до 100 °С), органические растворители	Ненасыщенные углеводороды, полярные неорганические молекулы в газовой фазе	Особенно эффективны для растворителей, имеют высокую осушающую емкость. Регенерируют при нагреве в вакууме при 150—300 °С

Среди химических осушающих реагентов по способам связывания жидкой примеси выделяются три основные группы веществ:

1) *вещества, связывающие жидкие примеси в результате химической реакции*: некоторые металлы (натрий, кальций), оксиды (фосфора (V), кальция, бария), гидриды (кальция, метилалюминия);

2) *гигроскопичные вещества, образующие гидраты*: безводные соли (кальция хлорид, калия карбонат, магния, натрия, калия сульфаты) и низшие гидраты, переходящие при контакте с жидкими примесями в устойчивые высшие гидраты (магния перхлорат, так называемый ангидрон), концентрированная серная кислота, натрия и калия гидроксиды;

3) *вещества, поглощающие жидкие примеси за счет физической адсорбции*: цеолиты, активный алюминия оксид, силикагель.

Применяемые осушители не должны растворяться в органических растворителях, а действовать быстро с достаточной осушающей емкостью, быть инертными по отношению к высушиваемому веществу.

Высушивание газов. Газообразные вещества сушат с помощью химических реагентов и вымораживанием. Низкокипящие газы *вымораживаются* (охлаждаются до низкой температуры) в холодильной ловушке (рис. 1.45), которая включается в вакуумную линию с масляным насосом. Газ проходит через трубку, конец которой почти достигает дна сосуда, помещенного в охлаждающую баню со смесью сухого льда с метанолом или жидким азотом. Вымораживание позволяет достичь высокой степени высушивания, избежать реакции осушителя с газом и его загрязнения.

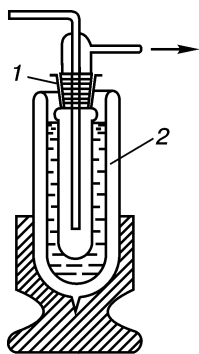


Рис. 1.45. Холодильная ловушка: 1 — ловушка; 2 — сосуд Дьюара

Для высушивания газов *твердыми химическими реагентами* используются поглощительные устройства (рис. 1.46) и сосуды для твердых промывателей (рис. 1.47). В местах входа и выхода газов в эти сосуды помещаются тампоны стеклянной ваты, чтобы предотвратить унос частиц осушителя с газом.

Для высушивания газов *жидкими реагентами* применяются различные типы промывных сосудов, которые наполняются не более чем на 1/3 часть осушителем (рис. 1.48). Наиболее эффективно осушение проводится в склянках со стеклянной пористой пластинкой (рис. 1.49).

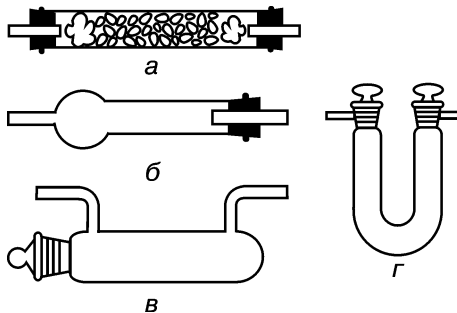


Рис. 1.46. Поглощительные устройства для осушения газов:

а — осушительная трубка; б, в — хлоркальциевые трубки; в — утка для сушки газа фосфора (V) оксидом

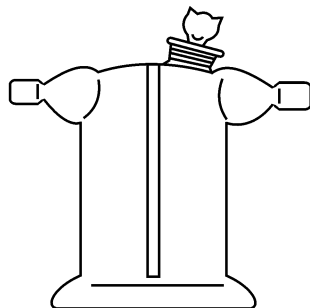


Рис. 1.47. Склянка Тищенко

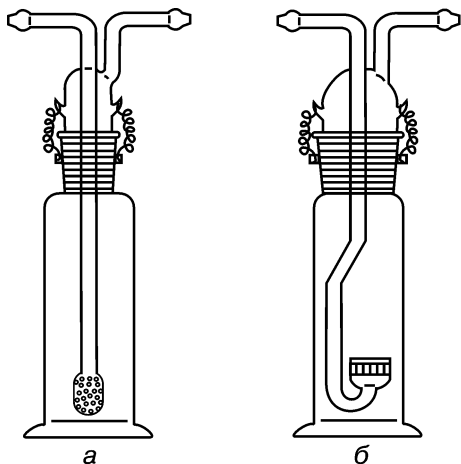


Рис. 1.48. Сосуды для жидких промывателей:

а — с распыляющей насадкой; *б* — с изогнутым газопромывателем

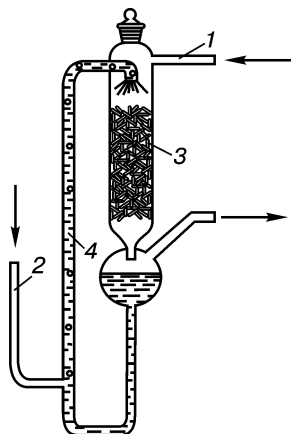


Рис. 1.49. Колонка с самоорошением:

1, 2 — трубки для ввода газа; *3* — насадка; *4* — трубка

Подбирая высоту орошающего слоя и регулируя скорость пропускания газа, обеспечивают хороший контакт газа с осушителем. При использовании концентрированной серной кислоты обязательно устанавливают предохранительные склянки, снабженные специальными приспособлениями, которые дополнительно закрепляют газовые трубки.

Высушивание жидкостей. Жидкости, содержащие относительно большое количество влаги, первоначально высушивают физическими методами, а затем с помощью адсорбентов или химических осушающих реагентов.

Жидкости, температуры кипения которых существенно отличаются от температуры кипения воды и не образуют с ней азеотропных смесей, сушат *фракционной перегонкой* на эффективной колонке.

Азеотропная перегонка используется для высушивания жидкостей, образующих с водой двойные или тройные азеотропные смеси с температурой кипения ниже температуры кипения отдельных компонентов. Этот физический метод часто применяется для высушивания в сочетании с экстракцией. Для отделения водного слоя к высушиваемой жидкости прибавляют не смешивающийся с водой органический растворитель. Остаток воды из органического слоя удаляют при помощи азеотропной перегонки.

Большинство жидких органических веществ из водных растворов выделяют с помощью *высаливания*. Для этого в смесь прибавляют электролит, который не растворяется в органическом веществе, но растворяется в воде. Электролит прибавляют в виде твер-

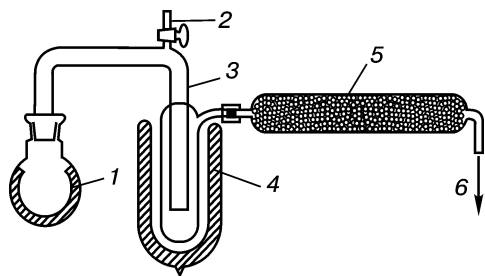


Рис. 1.50. Прибор для лиофильной сушки: 1 — колба с высушиваемым веществом; 2 — кран для впуска воздуха; 3 — охлаждаемая ловушка для паров воды; 4 — сосуд Дьюара; 5 — химический поглотитель; 6 — отвод к высокому вакууму

проводят при их непосредственном контакте с осушающими веществами. Чтобы уменьшить потери вещества за счет адсорбции, осушитель добавляют небольшими порциями (1—3 % от массы раствора). Сосуд с высушиваемой жидкостью закрывают пробкой, которая, в случае выделения газообразных веществ, снабжается хлоркальциевой трубкой. Периодически содержимое сосуда встряхивают. Образующийся водный раствор осушающего реагента отделяют в делительной воронке. При необходимости операцию повторяют. Иногда жидкость с осушающим веществом нагревают в колбе с обратным холодильником. Операция высушивания может

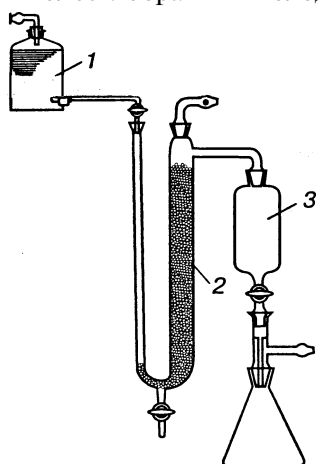


Рис. 1.51. Колонка для высушивания жидкостей:

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

долго вещества или концентрированного раствора, при этом образуется водная фаза, которую удаляют декантацией. Органический слой досушивают и очищают перегонкой. Например, высаливанием с помощью концентрированного раствора натрия хлорида удастся удалить часть воды из водного раствора диэтилового эфира.

Чаще высушивание органических жидкостей

проводят при их непосредственном контакте с осушающими веществами. Чтобы уменьшить потери вещества за счет адсорбции, осушитель добавляют небольшими порциями (1—3 % от массы раствора). Сосуд с высушиваемой жидкостью закрывают пробкой, которая, в случае выделения газообразных веществ, снабжается хлоркальциевой трубкой. Периодически содержимое сосуда встряхивают. Образующийся водный раствор осушающего реагента отделяют в делительной воронке. При необходимости операцию повторяют. Иногда жидкость с осушающим веществом нагревают в колбе с обратным холодильником. Операция высушивания может продолжаться от нескольких часов до нескольких суток. Высушенную жидкость фильтруют или декантируют и перегоняют.

Растворы неизвестных веществ высушивают индифферентными осушителями (магния сульфат). Водные растворы термически нестойких веществ подвергают лиофильной сушке (рис. 1.50). Для этого раствор замораживают в тонком слое и выдерживают в вакууме (1,33—2,66 Па (0,01—2 мм рт. ст.)). Благодаря быстрому испарению воды за счет возгонки замороженный слой охлаждается. Адсорбенты улавливают выделяющиеся водяные пары. Полученный мелкокристаллический продукт сохраняет свою биологическую активность, повышается его растворимость, он защищен от окислительного воздействия кислорода воздуха.

Органические жидкости можно высушивать, пропуская через колонку, заполненную молекулярными ситами (динамический метод) (рис. 1.51) или выдерживая над адсорбентом (статический метод).

Высушивание кристаллических веществ. При высушивании кристаллических веществ жидкость предварительно удаляют механически (центрифугированием, фильтрованием, прессованием и др.).

Легколетучие примеси из кристаллических негигроскопичных веществ удаляют, распределяя вещество тонким (1—2 см) слоем на стеклянных, фильтркерамических пластинках на открытом воздухе при комнатной температуре. Высушиваемое вещество для защиты от механических загрязнений покрывают фильтровальной бумагой.

Эффективность высушивания резко возрастает с повышением температуры. Термически устойчивые кристаллические вещества могут быть высушены в *сушильных шкафах* при температуре, которая должна быть значительно ниже температуры плавления вещества. Не рекомендуется таким способом удалять летучие вещества, (например, остатки органических растворителей), так как *смесь их паров с воздухом при контакте с проволочной спиралью нагревателя может взорваться!*

Мелкокристаллические вещества в процессе высушивания на поверхности образуют корку, поэтому для более быстрого высушивания их многократно перемешивают.

Для высушивания веществ, неустойчивых при нагревании, используют *вакуумные шкафы*, регулирующие температуру путем изменения давления.

Эффективно высушивать кристаллические вещества позволяет применение *эксикаторов*, в которых воздух осушают химическими реагентами. Для ускорения высушивания применяются *вакуумные эксикаторы*. Вакуум в них поддерживается с помощью водоструйного насоса (рис. 1.52). *Толстостенный сосуд под вакуумом может взорваться, поэтому перед работой его следует обернуть полотенцем или плотной тканью.*

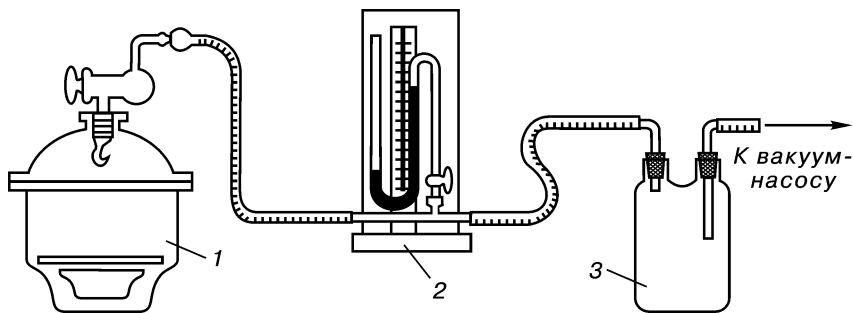


Рис. 1.52. Схема соединения вакуум-эксикатора с вакуум-насосом:

1 — вакуум-эксикатор; 2 — манометр; 3 — предохранительная склянка

Осушающий реагент для эксикаторов подбирают в зависимости от химических свойств высушиваемого вещества (см. табл. 1.3). Углеводородные растворители (бензол, петролейный эфир) удаляют с помощью парафиновых стружек или пропитанной парафином бумаги.

Концентрированная серная кислота применяется для высушивания от остатков диэтилового эфира, этанола, основных веществ (анилина, пиридина). При ее использовании для уменьшения разбрызгивания и увеличения контактирующей поверхности нижнюю часть эксикатора заполняют стеклянными или керамическими кольцами Рашига; между эксикатором и водоструйным насосом устанавливают предохранительную склянку Вульфа. Концентрированную серную кислоту не применяют при повышенных температурах и для высушивания в вакууме (среднем и высоком).

В вакуумных эксикаторах подачу и выведение воздуха производят через загнутую вверх или отгороженную кусочком картона капиллярную трубку, которая защищает высушиваемое вещество и осушитель от разбрызгивания.

Осушительный пистолет (Фишера) (рис.1.53) используется для высушивания относительно небольших количеств веществ при повышенной температуре в вакууме. В колбу до половины объема заливают жидкость с $t_{\text{кип}}$ на 30°C ниже $t_{\text{пл}}$ высушиваемого вещества. Обычно используют негорючие жидкости (хлороформ, воду, тетрахлорметан и др.). Пары жидкости обогревают корпус сушилки, внутри которой находится лодочка с высуши-

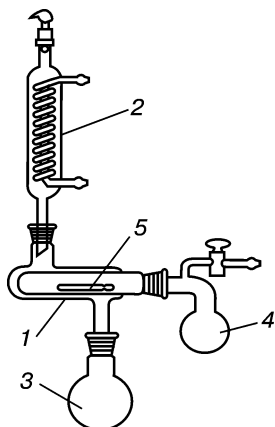


Рис. 1.53. Осушительный пистолет:

1 — сосуд; 2 — обратный холодильник; 3 — колба; 4 — реторта; 5 — фарфоровая лодочка

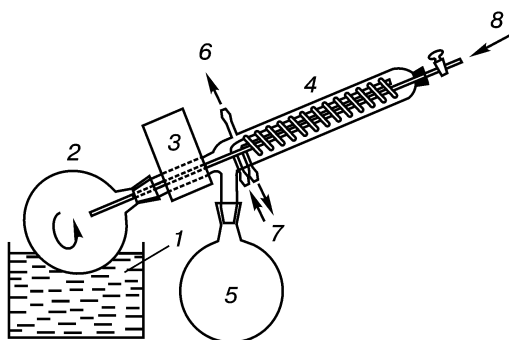


Рис. 1.54. Роторный испаритель:

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

ваемым веществом. В ретортовидной колбе адсорбент улавливает выделяющиеся летучие примеси. Высушивание продолжается в течение 1 ч.

Термически нестойкие вещества сушат при пониженных температурах (*лиофильная сушка*). Иногда для высушивания твердых веществ используют азеотропную перегонку, так кристаллизационную воду из щавелевой кислоты отгоняют с четыреххлористым углеродом.

Кристаллические вещества можно обезвоживать и при помощи *экстракции* растворителями (ацетон, метанол, этанол и др.), которые смешиваются с водой и в которых твердые вещества не растворяются. Для быстрого высушивания кристаллических осадков в коническую колбу заливают растворитель таким образом, чтобы над уровнем твердого вещества образовался слой жидкости. Содержимое колбы встряхивают около 1 мин, отстаивают 15—20 мин, сливают жидкость; операцию повторяют с новыми порциями растворителя 3—4 раза. Раствор фильтруют, сушат кристаллы на керамической пористой плитке под тягой или в вакуумном эксикаторе, вакуум-сушильном шкафу (гигроскопичные вещества).

Упаривание — частичное или полное удаление растворителя из растворенного вещества. Растворы нелетучих твердых веществ упаривают при кипячении в выпарительной чашке или стакане. Процесс ускоряют пропусканием тока подогретого воздуха над поверхностью жидкости или отведением паров с помощью адсорбентов. Для понижения температуры процесса, снижения вероятности загрязнения влагой воздуха упаривание проводят в вакууме.

Наиболее эффективно и быстро процесс протекает в роторных (пленочных) испарителях, которые дают возможность избежать перегрева и вскипания жидкости (рис.1.54). В роторных испарителях при использовании водоструйного насоса скорость упаривания из колбы вместимостью 1 л достигает 500 мл/ч.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какую операцию называют высушиванием?
2. Перечислите основные группы химических осушающих реагентов и укажите области их применения.
3. Как высушивают газы и какие приборы для этого используют?
4. Как правильно следует проводить высушивание органических жидкостей?
5. Назовите приемы высушивания твердых веществ.
6. С какой целью используют осушительный пистолет?
7. Опишите обезвоживание кристаллов экстракцией водопоглощающими жидкостями.

1.3. СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Методы выделения и очистки веществ имеют особое значение, поскольку процессы образования органических веществ обычно сопровождаются побочными реакциями и вещество оказывается загрязненным различными примесями.

Для очистки и выделения кристаллических соединений обычно пользуются кристаллизацией или перекристаллизацией. Если исследуемое вещество — жидкость, проводят перегонку, а для извлечения вещества из реакционной массы или из смеси веществ применяют экстракцию.

1.3.1. ФИЛЬТРОВАНИЕ

Операция механического разделения твердых и жидких компонентов смеси называется **фильтрованием**. В некоторых случаях для отделения твердых частиц от жидкости достаточно слить жидкость с осадка. Этот процесс называется **декантацией** и применяется в случаях, когда в сравнительно большом количестве жидкости находится немного твердого вещества, которое оседает на дно.

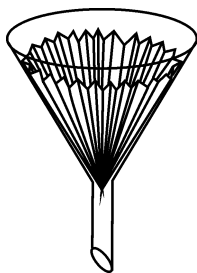


Рис. 1.55. Коническая воронка со складчатым фильтром

При необходимости полного разделения фаз применяют фильтрование. Обычно его производят через воронку, в которую вкладывают складчатый фильтр на 1 см ниже ее края (рис. 1.55). Такой вид фильтрования используют для отделения крупнодисперсных осадков или в случае использования *филтрат* (маточного раствора). Первые мутные порции филтрат повторно переносят на фильтр.

Обычно с целью ускорения процесса фильтрование осуществляют при пониженном или повышенном давлении.

Простейший прибор для *фильтрования под вакуумом* состоит из воронки Бюхнера и колбы Бунзена (рис. 1.56), которая при помощи вакуумной резиновой трубки соединяется с предохранительной склянкой, а склянка — с вакуум-насосом. Предохранительная склянка предупреждает возможность перебрасывания воды из водоструйного насоса в колбу Бунзена. Важно, чтобы размер воронки для фильтрования соответствовал количеству осадка, а кристаллы полностью покрывали фильтр не слишком толстым слоем.

Перед началом фильтрования дно воронки покрывают предварительно подогнанным и смоченным растворителем бумажным фильтром. Кроме фильтровальной бумаги, в настоящее время используются фильтры из синтетических материалов, преимущество которых заключается в высокой механической прочности, термостойкости и устойчивости к действию агрессивных сред. Колбу с воронкой для фильтрования подсоединяют при помощи вакуумного резинового шланга к вакуумному насосу и заполняют воронку фильтруемой смесью. В конце фильтрования осадок на фильтре отжимают с помощью плоской стеклянной пробки до тех пор, пока не прекратится отделение маточного раствора. Чтобы удалить остатки маточного раствора, кристаллическое вещество на фильтре тщательно промывают небольшими порциями чистого растворителя (лучше предварительно охлажденного), подключают вакуум. Осадок переносят на фильтровальную бумагу и высушивают.

Для фильтрования небольших количеств вещества применяют воронки Хирша с отсасывающими пробирками (рис. 1.57), воронки со стеклянным «гвоздиком». Перечисленные приемы фильтрования чаще используются, если целевым продуктом является кристаллический осадок.

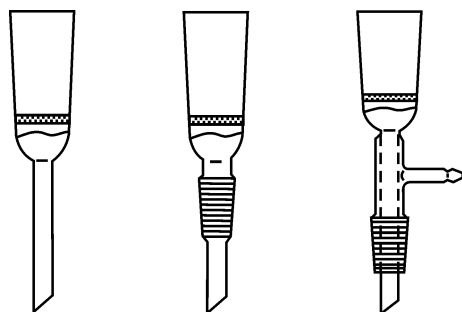


Рис. 1.58. Стеклянные фильтры

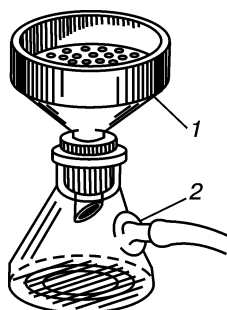


Рис. 1.56. Прибор для фильтрования под вакуумом:

1 — воронка Бюхнера;
2 — колба Бунзена

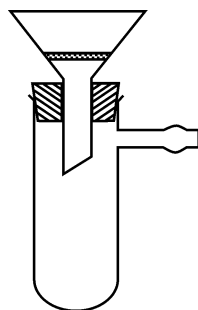


Рис. 1.57. Прибор для фильтрования малых количеств веществ

В присутствии сильных щелочей и кислот, ангидридов, окислителей, разрушающих обычную фильтровальную бумагу, применяют воронки с пористыми стеклянными фильтрами (рис. 1.58).

Для фильтрования горячих растворов при перекристаллизации иногда используют воронки с обогревом (рис. 1.59). Воронки с рубаш-

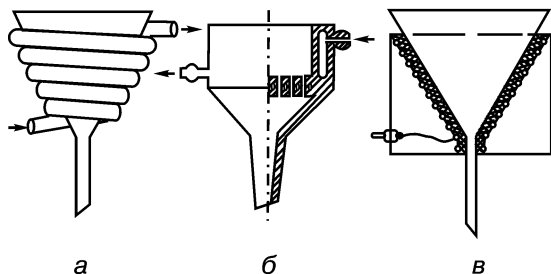


Рис. 1.59. Воронки для горячего фильтрования: а — с паровым обогревом, б — с обогревом горячей водой; в — с электрическим обогревом

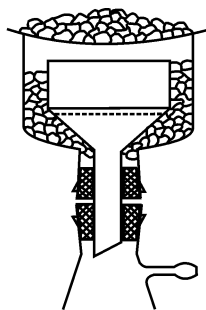


Рис. 1.60. Фильтрование при охлаждении

кой, заполненной льдом или охлаждающими смесями (рис. 1.60), применяют при фильтровании охлажденных растворов веществ, растворимых при комнатной температуре.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какой процесс называют декантацией?
2. Назовите основные приемы фильтрования.
3. Что представляет собой простейший прибор для фильтрования под вакуумом? Почему между водоструйным насосом и колбой Бунзена обязательно необходима предохранительная склянка?

1.3.2. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Перекристаллизация — один из наиболее важных методов очистки твердых веществ как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Он основан на различной растворимости веществ в зависимости от температуры. Загрязненное вещество при нагревании растворяют в подходящем растворителе и получают насыщенный раствор. Горячий раствор фильтруют, освобождая от нерастворимых примесей, затем фильтрат охлаждают. При охлаждении насыщенного раствора растворимость веществ уменьшается. Часть растворенного вещества выпадает в виде осадка, который содержит меньше примесей, чем исходное вещество. Метод применим для веществ, у которых растворимость существенно возрастает с повышением температуры. Для перекристаллизации веществ, растворимость которых мало зависит от температуры, используют метод *высаливания*. К растворам таких соединений добавляют химические вещества, которые существенно снижают растворимость кристаллизующихся веществ.

Результат кристаллизации зависит в большой степени от выбора растворителя. Основное вещество должно плохо растворяться в растворителе на холоде и хорошо — при нагревании. Загрязняю-

щие примеси должны трудно растворяться либо быть нерастворимыми в данном растворителе. Растворитель не должен вступать с растворяемым веществом в химическую реакцию.

Для подбора растворителя можно пользоваться данными, приведенными в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Растворители, применяемые для перекристаллизации

Свойства	Класс соединений	Растворители
Гидрофобные	Углеводороды, галогенопроизводные углеводородов, простые эфиры	Углеводороды, эфир, галогенопроизводные углеводородов
	Амины, сложные эфиры, нитросоединения	Сложные эфиры
	Нитрилы, кетоны, альдегиды	Спирты, диоксан, уксусная кислота
	Фенолы, амины, спирты, карбоновые кислоты, сульфокислоты	Спирт, вода
Гидрофильные	Соли	Вода

В отдельных случаях для перекристаллизации применяют смеси растворителей, например: вода — диоксан; вода — спирт; хлороформ — петролейный эфир. В каждом конкретном случае смеси растворителей выбирают индивидуально.

Когда растворитель подобран, вещество нагревают с ним до кипения, соблюдая все меры предосторожности. Сначала растворитель берут в количестве меньшем, чем необходимо для полного растворения вещества, а затем через обратный холодильник добавляют его небольшими порциями.

В случае использования смеси растворителей после растворения вещества в небольшом количестве одного из них добавляют другой растворитель. При необходимости раствор обесцвечивают, вносят *адсорбент* (измельченный активированный уголь, мелкоизорванную фильтровальную бумагу и др.). Добавляют уголь (0,5—2 % от массы вещества) к насыщенному горячему раствору осторожно, небольшими порциями. Перед добавлением адсорбентов раствор следует немного охладить, так как эти вещества могут усилить процесс кипения, что приведет к энергичному выбросу содержимого колбы. Смесь растворенного вещества с адсорбентом вновь нагревают до кипения и фильтруют в горячем виде, используя коническую воронку и складчатый фильтр (рис. 1.55). Колбу с фильтратом оставляют охлаждаться. Постепенно из фильтрата выпадают кристаллы исследуемого вещества. Медленное охлаждение фильтрата позволяет получить крупные кристаллы, при быстром охлаждении и помешивании образуются мелкие кристаллы.

Твердые органические вещества при отгонке растворителей могут выделяться в виде маслянистых жидкостей, что затрудняет их кристаллизацию. Этого можно избежать путем внесения нескольких чистых кристаллов кристаллизуемого вещества. Трение стеклянной палочкой о стенки сосуда также облегчает процесс кристаллизации.

Зависимость процесса образования и роста кристаллов от температуры (согласно правилу Таммана) используется при оптимизации температурного режима. Для зарождения кристаллов вещество выдерживают несколько часов при температуре примерно на 100 °С ниже температуры плавления, а затем с целью увеличения скорости кристаллизации температуру повышают на 50 °С.

Примеси, в том числе и смазка на шлифах, могут замедлять эти процессы, поэтому их удаляют путем многократного промывания кристаллизующегося масла специальными растворами (альдегиды удаляют раствором натрия гидросульфита, кислоты — натрия гидрокарбоната, амины — растворами кислот).

ПРАКТИКУМ

Задание 1. В коническую колбу емкостью 100 мл помещают 1 г бензойной кислоты и 50 мл воды. Смесь нагревают до кипения — бензойная кислота полностью растворяется. Горячий раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр и фильтрат поровну разливают в две колбы. Содержимое одной колбы быстро охлаждают под струей водопроводной воды или во льду и встряхивают. Бензойная кислота выпадает в виде мелких кристаллов.

Раствор в другой колбе выдерживают при комнатной температуре в течение 20—25 мин. Происходит медленная кристаллизация, и образуются блестящие крупные пластинчатые кристаллы бензойной кислоты. Полученные кристаллы отфильтровывают и высушивают.

Задание 2. В колбу помещают 1 г ацетанилида и 5 мл этилового спирта. Содержимое колбы, постоянно встряхивая, нагревают на горячей водяной бане до начала кипения смеси, достигая полного растворения ацетанилида. Половину полученного спиртового раствора отливают в пробирку и охлаждают ее. К оставшейся части горячего раствора при встряхивании добавляют теплую воду (~12—15 мл) до появления слабой мути, после чего раствор слегка подогревают до просветления и дают ему остыть. При охлаждении спиртового раствора осадок ацетанилида не образуется, в то время как из водно-спиртового раствора при легком встряхивании выделяются кристаллы вещества.

Растворимость ацетанилида в воде гораздо меньше, чем в спирте. Добавление воды к спиртовому раствору понижает растворимость ацетанилида, чем достигается насыщенность горячего раствора, при охлаждении которого наблюдается образование обильного кристаллического осадка.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какими правилами руководствуются при подборе растворителей для перекристаллизации?
2. Опишите приемы, позволяющие ускорить процесс кристаллизации.

1.3.3. ПЕРЕГОНКА (ДИСТИЛЛЯЦИЯ)

П е р е г о н к а — это процесс разделения многокомпонентных жидких смесей на отдельные, отличающиеся по составу фракции. В результате испарения над жидкостью устанавливается определенное давление пара и равновесие между паром и жидкостью. При повышении температуры упругость пара над жидкостью возрастает, а когда давление пара становится равным внешнему давлению, жидкость закипает.

Перегонка основана на различии в составах жидкости и образующегося из нее пара. Процесс осуществляется путем частичного испарения жидкости и конденсации пара. *Дистиллят* (отогнанная фракция) обогащается более летучим (низкокипящим) компонентом и отделяется после конденсации, а менее летучий компонент (высококипящий) остается в неотогнанной жидкости.

Перегонка широко используется для выделения и очистки органических соединений. Для оценки возможности разделения веществ перегонкой пользуются графическими методами, диаграммами равновесного состояния пара и жидкой фазы при различных молярных концентрациях бинарных смесей. В основе теории перегонки лежат законы фазового равновесия.

В зависимости от условий проведения процесса различают простую и молекулярную перегонку.

Простая перегонка проводится при давлении, когда длина свободного пробега молекул во много раз меньше, чем расстояние между поверхностями испарения жидкости и конденсации пара.

Молекулярная перегонка выполняется при температурах значительно меньших по сравнению с температурой кипения жидкости и при низких давлениях (меньше 0,13 Па). В этих условиях скорости испарения веществ зависят от их молекулярной массы, длина свободного пробега молекул становится соизмеримой с расстоянием между поверхностями испарения жидкости и конденсации пара.

По способам проведения различают: прямоточную и противоточную перегонку.

Прямоточная (простая) перегонка предусматривает разделение веществ при однократном испарении и конденсации. Процесс, при котором часть конденсированного пара возвращается обратно в колбу для перегонки или стекает в виде флегмы навстречу восходящему пару, то есть многократно повторяются испарение и конденсация, называется *противоточной перегонкой*. К ней относят фракционную (дробную) перегонку и ректификацию.

По условиям проведения различают следующие виды перегонки: а) при атмосферном давлении; б) при уменьшенном давлении (в вакууме); в) с водяным паром или инертным газом.

Методика 1. Простая перегонка при атмосферном давлении. Этот вид перегонки заключается в нагревании жидкости до кипения и конденсации ее паров в виде дистиллята в холодильнике. Применение простой перегонки эффективно для удовлетворительного разделения веществ, $t_{\text{кип}}$ которых отличаются не менее чем на 80—100 °С. При атмосферном давлении простую перегонку выполняют для термически устойчивых жидких веществ с $t_{\text{кип}}$ от 40 до 180 °С. При более высокой температуре, как правило, многие органические вещества частично разлагаются.

Простую перегонку при атмосферном давлении используют: а) для разделения смесей жидкостей; б) при отделении жидкости от растворенных в ней веществ; в) в ходе концентрирования растворов; г) для проверки интервала температур кипения при определенном атмосферном давлении с целью идентификации и определения чистоты. Чистые вещества перегоняются в интервале 1—2 °С, примеси незначительно влияют на температуру кипения, поэтому этот показатель, как и температура плавления, используется для подтверждения подлинности органических соединений.

Оборудование. Прибор для простой перегонки при атмосферном давлении (рис. 1.61) состоит из перегонной колбы, холодильника, алонжа и приемника. Удобно использовать прибор, собранный на шлифах.

В качестве перегонных используют любые остроконечные, грушевидные, круглодонные колбы: с пробкой, с двумя отверстиями, с насадкой или с боковой трубкой для отвода паров (колба Вюрца).

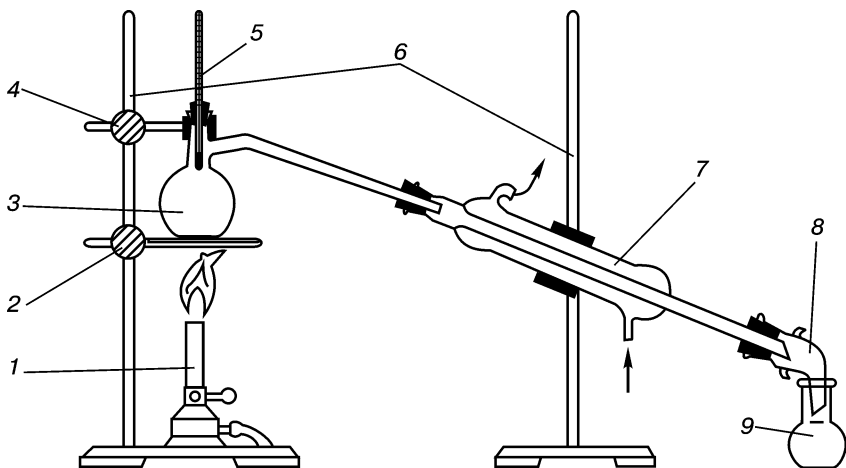


Рис. 1.61. Прибор для простой перегонки жидких веществ:

1 — горелка Бунзена; 2 — кольцо с зажимом и асбестовой сеткой; 3 — перегонная колба (колба Вюрца); 4 — лапка с зажимом; 5 — термометр; 6 — штативы; 7 — холодильник Либиха; 8 — алонж; 9 — приемная колба

Они бывают с верхним расположением трубки для низкокипящих веществ ($t_{\text{кип}} < 100\text{ }^\circ\text{C}$) и с нижним — для высококипящих ($t_{\text{кип}} > 160\text{ }^\circ\text{C}$) и средним — для веществ с $t_{\text{кип}}$ в интервале $100\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$.

Вещества, затвердевающие при комнатной температуре, перегоняют с использованием саблевидной колбы (рис. 1.62). Размер колбы подбирают так, чтобы перегоняемая жидкость занимала не более $2/3$ объема колбы.

Для нагревания колб пользуются различными нагревательными банями, температура которых должна быть на $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ выше $t_{\text{кип}}$ перегоняемых веществ (водяными — до $100\text{ }^\circ\text{C}$, металлическими, солевыми, воздушными — свыше $200\text{ }^\circ\text{C}$); используются также колбы с электрообогревом. Нагревание на асбестовой сетке или открытом пламени может привести к перегревам. Чтобы предупредить перегрев жидкости, переборс ее в приемник и ослабить толчки при кипении, в перегонную колбу до нагревания вносят «кипятильнички» (см. I.2.1).

Контроль за температурой паров перегоняемой жидкости осуществляется с помощью термометра. При перегонке высококипящих жидкостей вводят поправку на выступающий ртутный столбик (см. I.2.3).

Нисходящий холодильник, или холодильник Либиха, служит для конденсации паров жидкости и отвода ее через алонж в приемник. Размер холодильника выбирают в зависимости от скорости перегонки, количества перегоняемой жидкости и ее температуры кипения. Охлаждение проточной водой применяют для жидкостей $t_{\text{кип}} < 120\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$. Непроточной водой в рубашке холодильника или в холодильнике без воды охлаждают жидкости, $t_{\text{кип}}$ которых от 120 до $160\text{ }^\circ\text{C}$. В случае перегонки веществ при температуре $160\text{ }^\circ\text{C}$ и выше используют воздушные холодильники. Длина холодильника должна быть тем больше, чем ниже $t_{\text{кип}}$ жидкости. Во избежание потери веществ при перегонке малых количеств не следует использовать очень длинные холодильники.

В качестве приемника могут служить любые круглодонные, плоскодонные или конические (Эрленмейера) колбы. Иногда для более полной конденсации паров низкокипящих жидкостей приемник помещают в сосуд с охлаждающей смесью.

Холодильник с приемником соединяют с помощью алонжа с внутренним диаметром не менее $5\text{--}6$ мм. Алонж, герметически соединяющийся с тубусом, используют, если перегоняемые вещества легко испаряются или чувствительны к воздействию влаги воздуха, углерода (IV) оксида. К тубусу прикрепляют хлоркальциевую трубку или через него отводят несконденсировавшиеся вредные газы в промывную склянку с поглотителем.

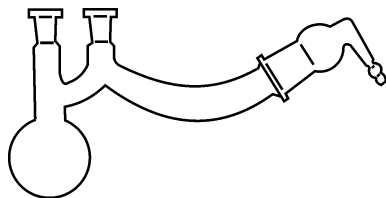


Рис. 1.62. Саблевидная колба

Проведение перегонки. После подготовки оборудования собирают установку: перегонную колбу укрепляют в штативе, ее горло выше отводной трубки зажимают лапкой с прокладкой. К боковой трубке колбы присоединяют холодильник так, чтобы конец трубки выступал в холодильник на 4—5 см и доходил до охлаждаемой части холодильника. Для контроля за температурой паров перегоняемой жидкости в горловину колбы помещают термометр. Ртутный шарик его должен находиться примерно на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки (верхний край ртутного шарика должен быть в шейке колбы на одном уровне с нижним краем отверстия отводной трубки). Холодильник через алонж соединяют с приемником.

После того как все части плотно соединены друг с другом, вынимают термометр и в горловину перегонной колбы вставляют воронку, нижний конец которой должен находиться ниже бокового отвода колбы. Через воронку наливают перегоняемую жидкость. При разгонке раствора, содержащего большое количество растворителя, используют двухгорлую колбу. В этом случае раствор вводят непрерывно-капельно с помощью капельной воронки.

Перед нагреванием раствора в колбу добавляют «кипятильники» или ставят открытым концом вниз капилляры, верхний конец которых должен доходить до шейки колбы. При длительной перегонке «кипятильники» меняют, так как через определенное время они становятся непригодными. Перед внесением новых капилляров или «кипятильников» жидкость предварительно немного охлаждают.

Внимание! Перед началом перегонки проверяют, сообщается ли прибор с атмосферой, так как в противном случае при нагревании прибора может произойти взрыв!

Нагревание перегонной колбы ведут так, чтобы перегонка проходила постепенно и в приемник поступало от 30—40 до 60—120 капель конденсата в минуту. При более интенсивной перегонке в колбе создается повышенное давление и показания термометра не будут соответствовать $t_{\text{кип}}$ собираемой фракции при атмосферном давлении. В начале перегонки температура может понижаться за счет инерции ртутного термометра или отгонки более летучих примесей, поэтому до достижения постоянной температуры первые порции дистиллята отбрасывают.

Вещества нельзя отгонять досуха.

Для получения количественных характеристик процесса перед выполнением перегонки жидкость в перегонной колбе и пустые колбы-приемники взвешивают. В конце работы определяют массу полученного дистиллята и остатка, составляют количественный баланс.

Методика 2. Фракционная (дробная) перегонка. При простой перегонке смеси веществ, имеющих разницу температур кипения менее 80 °С, нельзя добиться их полного разделения, а можно лишь выделить отдельные фракции: первую (головную), обогащенную

более летучим компонентом; последнюю (остаток) с высококипящим (менее летучим) веществом и среднюю (промежуточную), содержащую смесь компонентов. Для достаточно хорошего разделения смеси применяют повторную перегонку этих фракций. Способ перегонки с разделением смеси на несколько фракций, которые в различной степени обогащены низкокипящим компонентом, называется *фракционной перегонкой*. В ее основе лежат многократно повторяющиеся процессы испарения и конденсации. Полученный дистиллят становится исходным материалом для следующего процесса. В головной фракции постоянно концентрируется низкокипящий компонент.

Теория фракционной перегонки основана на законах равновесия в системе «жидкость—пар». Для упрощения рассматривают бинарные смеси. Согласно этим законам в двухкомпонентной гетерогенной системе пар относительно богаче тем компонентом, добавление которого в систему повышает общее давление пара и, следовательно, понижает температуру кипения жидкости. Как видно из типичной диаграммы состояния бинарной смеси (рис. 1.63), при любой температуре большее количество низкокипящего компонента содержится в паровой фазе. Ее конденсация приводит к образованию жидкости, которая отличается по составу от исходной. Если полученную жидкость повторно перегоняют в определенном температурном интервале, то получают еще более обогащенную низкокипящим компонентом смесь.

Фракционной перегонкой можно разделить лишь те смеси полностью смешивающихся жидкостей, которые имеют давление пара, промежуточное между давлениями паров обоих исходных чистых компонентов. В парах этих смесей содержание легколетучего компонента всегда больше, чем в исходной смеси.

Многие двухкомпонентные системы при определенном составе имеют на диаграмме состояния минимумов или максимумов (рис. 1.64). В этих точках экстремумов состав пара и жидкости одинаков. Такие смеси называют *azeотропными* (нераздельнокипящими). Они, несмотря на различные температуры кипения составляющих их чистых веществ, перегоняются при одной температуре как индивидуальное вещество. Дробной перегонкой разделить их невозможно. Для выделения отдельных компонентов такой смеси применяют специальные методы (перегонка азеотропных смесей).

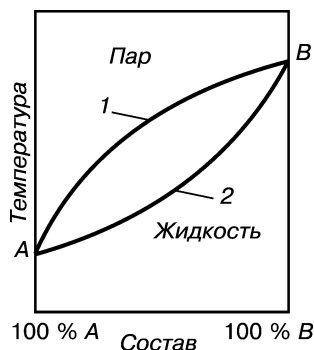


Рис. 1.63. Диаграмма состояния жидкой бинарной системы:

1 — кривая зависимости температуры кипения смеси от ее состава; 2 — кривая изменения состава пара

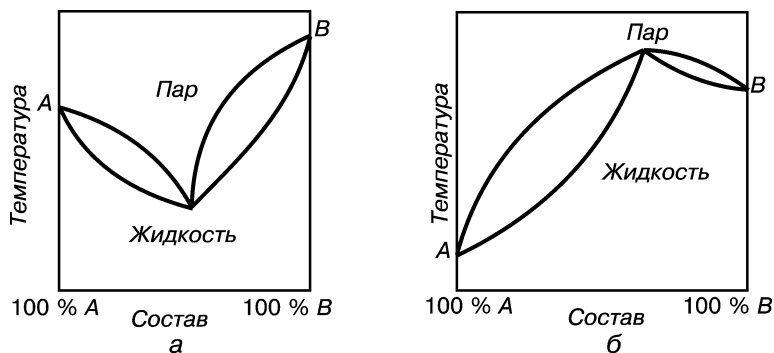


Рис. 1.64. Диаграммы состояния бинарной системы:

a — минимум температуры кипения; *б* — максимум температуры кипения

Оборудование. Фракционную перегонку выполняют на приборе, схема которого представлена на рис. 1.65.

Дефлегматоры (рис. 1.66) увеличивают площадь контакта между стекающей вниз жидкостью (флегмой) и поднимающимся вверх паром, повышают эффективность разделения, уменьшают число перегонок. Их действие основано на том, что, охлаждаясь наружным воздухом, часть паров перегоняемой смеси конденсируется и, обогащаясь высококипящим компонентом, стекает обратно в колбу. В противоточной системе непрерывно происходит массо- и теплообмен, в результате которых пар обогащается низкокипящим компонентом.

Эффективность разделения и продолжительность разгонки определяют по так называемому «флегмовому числу»: отношению

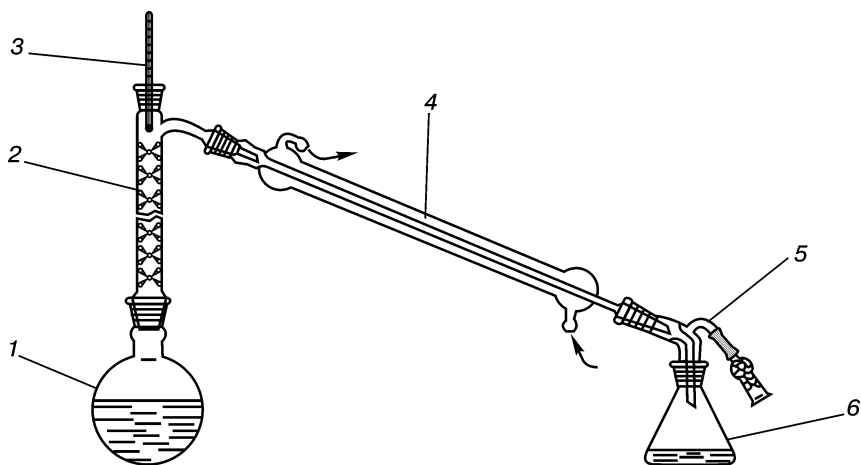


Рис. 1.65. Прибор для фракционной перегонки:

1 — перегонная колба; 2 — дефлегматор; 3 — термометр; 4 — холодильник; 5 — алонж с хлоркальциевой трубкой; 6 — приемник

количества конденсата, вернувшегося в дефлегматор, к общему количеству получаемого в определенный промежуток времени отгона. Чем больше полученное число, тем более полно происходит разделение при меньшей скорости перегонки.

Выполнение перегонки. После сборки и установки прибора, которые выполняют аналогично простой перегонке (см. методику 1), из дефлегматора вынимают термометр, вставляют воронку (конец ее трубки должен находиться ниже отвода дефлегматора) и наливают смесь для перегонки. В колбу помещают несколько «кипятильников». Нагревание колбы регулируют таким образом, чтобы дистиллят поступал в приемник со скоростью 30—40 капель в минуту.

Смесь перегоняют, собирая несколько фракций (обычно три), кипящих в заранее заданном интервале температур. Его чаще определяют после пробной перегонки, которая используется для установления всего интервала температур кипения смеси. Затем этот интервал делят на три равные части, соответствующие температурам отбора фракций при первичной перегонке. При достижении верхнего предела температурного интервала первой фракции меняют приемник. Не прекращая нагревание, продолжают собирать следующую фракцию во второй приемник. Перегонку и сбор последней фракции текущей разгонки прекращают, когда в перегонной колбе останется 2—3 мл жидкости. Затем первую фракцию подвергают новой перегонке, отгоняя из нее одну или две более узкие фракции (вторая разгонка). При этом перегонку ведут до тех пор, пока температура паров не достигнет верхнего предела, который был отмечен при первоначальной перегонке этой фракции. Прибор охлаждают, в перегонную колбу к полученному остатку после повторной перегонки первой фракции добавляют среднюю фракцию первой разгонки и продолжают перегонку. После достижения верхнего температурного предела первой фракции меняют приемник и продолжают перегонку до достижения максимальной температуры второй фракции. Прибор охлаждают, в перегонную колбу к остатку добавляют третью фракцию первой разгонки и продолжают разгонку в отдельные приемники, соответственно собирают фракции после достижения верхней границы второго и третьего температурных интервалов. После окончания вторичной разгонки количество первой и третьей фракций значительно увеличивается.

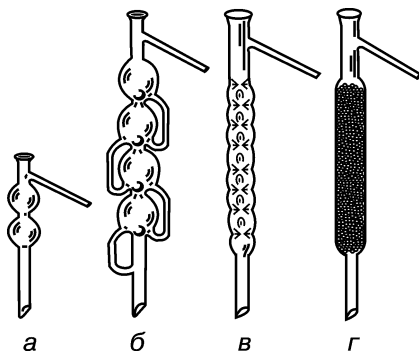


Рис. 1.66. Дефлегматоры:

а, б — шариковые; *в* — елочные; *г* — с насадкой

Подобным образом, при необходимости, можно провести и последующие разгонки. По окончании каждой из них взвешивают или измеряют объемы полученных фракций и остатки в перегонной колбе. От общей массы (или объема) продуктов перегонки рассчитывают (в %) содержание каждой фракции. Закончив последнюю разгонку, указывают выход первой фракции (в %) к общему количеству низкокипящего реагента, находившегося в смеси, и выход третьей фракции (в %) к исходному количеству второго (высококипящего) компонента бинарной смеси.

Для некоторых веществ, относящихся к разным классам органических соединений и имеющих близкие температуры кипения при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении удается увеличить различие в их температурах кипения. В таких случаях дробную перегонку проводят в вакууме.

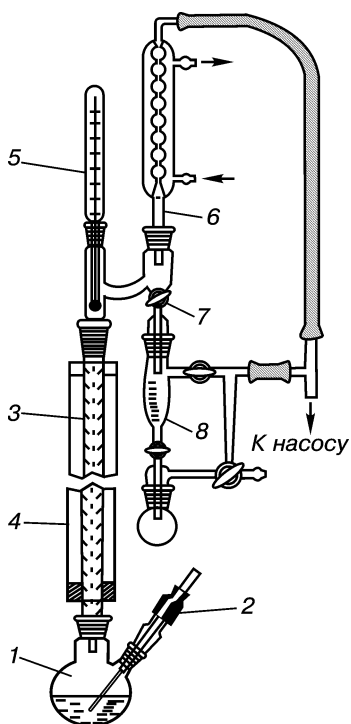


Рис. 1.67. Установка для ректификации:

1 — колба; 2 — капилляр; 3 — колонка; 4 — изоляция; 5 — термометр; 6 — конденсатор; 7 — кран для регулирования соотношения между количеством флегмы и конденсата; 8 — приемник

Фракционная перегонка очень трудоемка, связана с большими потерями веществ (до 20 %), позволяет разделять смесь веществ лишь с достаточной разницей в температурах кипения. Именно поэтому часто используют более эффективную фракционную перегонку с использованием ректификационных колонок.

Ректификация — способ разделения и очистки веществ многократной дистилляцией при противотоке пара и жидкости с частичным возвратом (флегмой) дистиллята. Он осуществляется в специальных колонках при установившихся массо- и теплообмене.

По всей длине ректификационной колонки в условиях температурного перепада создается ряд фазовых равновесий между стекающим обратно в перегонную колбу конденсатом и поднимающимся вверх паром. Высококипящий компонент конденсируется из пара, а низкокипящий испаряется из флегмы. Выходящий пар, представляющий собой почти чистый низкокипящий компонент, конденсируется. Часть конденсата отводится в виде дистиллята, а часть возвращается в виде флегмы на орошение колонки.

Ректификация позволяет разделять жидкости, отличающиеся по темпе-

ратуре кипения от 1 °С на эффективных промышленных установках и до 10 °С — на обычных лабораторных колонках. Она менее трудоемка, осуществляется в одном приборе и в виде одной операции (рис. 1.67).

Методика 3. Перегонка с водяным паром. Применяется для жидких и твердых малорастворимых в воде и не взаимодействующих с ней веществ, обладающих значительной упругостью пара при температуре кипения воды.

Согласно закону Дальтона суммарное давление пара P (общая упругость паров) гетерогенной смеси определяется суммой парциальных давлений отдельных компонентов (перегоняемого вещества A и воды B): $P = P_A + P_B$. Она имеет численное значение всегда больше, чем давление каждого отдельного компонента, а температура кипения смеси ниже температуры кипения чистого самого низкокипящего компонента. Состав дистиллята не зависит от абсолютных количеств исходных веществ, а формируется пропорционально парциальным давлениям паров каждого компонента. Это условие выполняется не абсолютно, так как на практике вещества в какой-то степени все же растворимы друг в друге.

Перегонка с водяным паром — широко применяемый вид двухфазной перегонки. Используется для перегонки веществ с $t_{\text{кип}} > 100$ °С, разделения смесей веществ, одно из которых летуче с водяным паром, очистки веществ от смолистых примесей, обеспечения более полного разделения летучих веществ по сравнению с перегонкой под уменьшенным давлением.

При повышении температуры давления паров воды и несмешивающегося с ней вещества возрастают практически независимо друг от друга. Когда сумма их парциальных давлений выровняется с атмосферным, начинается кипение при температуре ниже 100 °С (в условиях нормального атмосферного давления). Способность перегоняться с водяным паром не является специфическим признаком какой-то группы веществ. Она присуща веществам, которые имеют достаточную величину давления пара при данной температуре в присутствии воды (табл. 1.5).

Перед перегонкой вещества высушивают и проводят предварительную пробу на их летучесть с парами воды. Для этого к 1—2 мл воды добавляют небольшое количество вещества и нагревают смесь до кипения в приборе для простой перегонки, трубке Эмиха или в маленьком химическом стакане, накрытом часовым стеклом, выполняющим роль холодильника. Если конденсирующиеся пары мутные, то вещество можно перегонять с водяным паром.

Оборудование. Прибор для перегонки с водяным паром (рис. 1.68) состоит из парообразователя, перегонной колбы, холодильника, алонжа и приемника.

Парообразователь — цилиндрический или конический сосуд из металла с высокой теплопроводностью или термостойкого стекла

Вещества, перегоняемые с водяным паром

Вещество	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		Содержание вещества в дистилляте, %
	Чистое вещество	Смесь вещества с водяным паром	
Анизол	184,4	98,5	23,1
Бромбензол	156,2	95,5	61,0
<i>o</i> -Крезол	190,1	98,8	19,3
Нафталин	218,2	99,3	14,3
Нитробензол	210,9	99,3	15,3
Фенол	182,0	98,6	20,6

(колба Эрленмейера). Эти сосуды снабжены пароотводной трубкой и доходящей до самого дна предохранительной трубкой для выравнивания давления. Последняя предохраняет систему от резкого повышения давления при сильном нагревании, через нее вода поднимается наружу и при охлаждении паровика поступает воздух. Металлический парообразователь снабжен боковым водомерным стеклом.

В качестве перегонной используют круглодонную колбу, которая плотно закрывается пробкой с двумя трубками: одна — соединяется через тройник с парообразователем, другая (короткая, изогнутая под углом 30—45°, отводящая) — соединяет колбу с холодильником. Чтобы не допустить переброса перегоняемой жидкости в приемник, перегонную колбу выбирают с длинным горлом, располагают наклонно, наполняют жидкостью не более 1/3 объема, а соединяющую с холодильником трубку лишь немного выдвигают из пробки. Роль водоотделителя для влажного пара выполняет стеклянный тройник с рези-

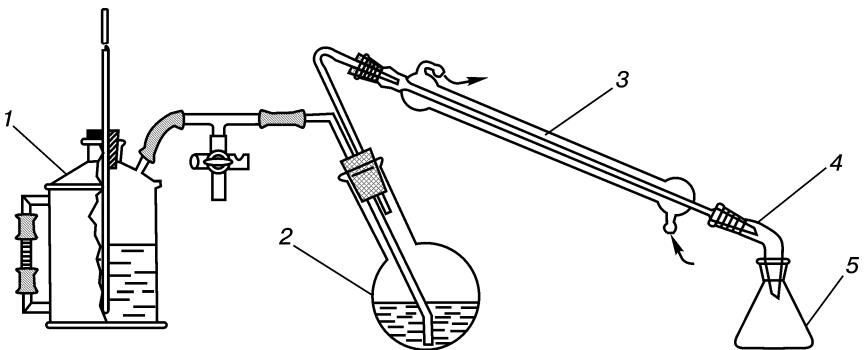


Рис. 1.68. Прибор для перегонки с водяным паром:

1 — парообразователь; 2 — перегонная колба; 3 — холодильник; 4 — алонж; 5 — приемник

новой трубкой с винтовым зажимом. Накопленную в его боковом отростке воду время от времени спускают, тем самым предохраняя перегонную колбу от переполнения водой.

Для перегонки веществ с довольно незначительным давлением паров при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ насыщенный водяной пар перегревается в специальных приспособлениях (рис. 1.69). Пароперегреватель (свернутую в спираль медную или стеклянную трубку с термометром) устанавливают между парообразователем и перегонной колбой. Перегонную колбу помещают в баню, температура которой поднимается примерно на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше температуры подаваемого в колбу пара. Перегонку с водяным паром проводят как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Для малых количеств веществ используют специальные приборы (рис. 1.70).

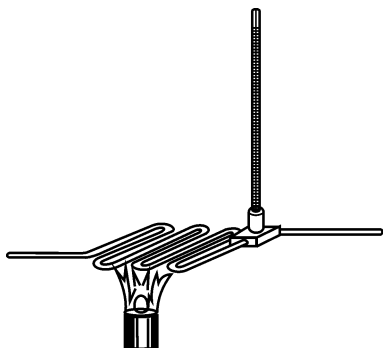


Рис. 1.69. Пароперегреватель с термометром

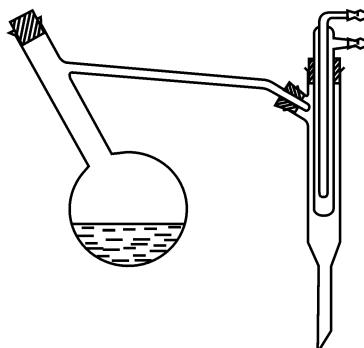


Рис. 1.70. Прибор для перегонки с водяным паром малых количеств веществ

Выполнение перегонки. Парообразователь наполняют водой от $1/2$ до $2/3$ объема, очищаемое вещество помещают в перегонную колбу с небольшим количеством воды. Соединив части прибора, одновременно начинают нагревание парообразователя и перегонной колбы. После закипания воды в парообразователе и доведения жидкости в перегонной колбе почти до кипения с помощью винтового зажима закрывают тройник. Пар, проходя через смесь в колбе, увлекает за собой перегоняемое вещество, смесь поступает в холодильник и в виде конденсата — в приемник. Чтобы пары воды не конденсировались в колбе, в процессе перегонки ее подогревают, а горло термостатируют. Перегонку ведут до тех пор, пока проба дистиллята после охлаждения не перестанет делиться на две фазы. Затем открывают зажим на тройнике и после этого прекращают нагревание. Дистиллят разделяют с помощью делительной воронки. Вещества освобождают от остатков влаги: жидкие — выдерживают над соответствующими осушителями, твердые — между листами фильтровальной бумаги в эксикаторе над осушителем

или в сушильном шкафу при определенной температуре. Из устойчивых эмульсий вещества выделяют высаливанием или экстрагированием органическими растворителями.

Методика 4. Перегонка при уменьшенном давлении (в вакууме).

Применяется для многих органических веществ, которые имеют $t_{\text{кип}} > 150^\circ\text{C}$ и не выдерживают длительного нагревания при такой температуре. Эти вещества, как правило, можно перегнать в вакууме, поскольку с понижением давления снижается температура кипения вещества и уменьшается возможность его термического разложения.

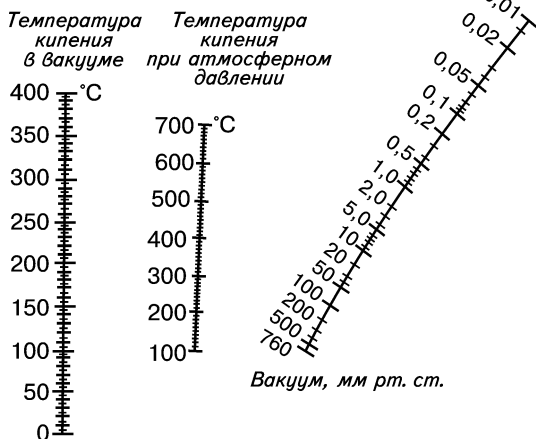


Рис. 1.71. Номограмма, позволяющая определить температуру кипения жидкости при заданном давлении

Для грубой оценки ожидаемой температуры кипения используют эмпирическое правило: при уменьшении внешнего давления вдвое температура кипения понижается примерно на 15°C . Более точно проверить соответствие наблюдаемой температуры кипения вещества при любом остаточном давлении литературным данным позволяют номограммы (рис. 1.71).

При вакуумной перегонке вещества меньше подвергаются действию кислорода, иногда увеличивается их относительная летучесть и способность к разделению, уменьшается возможность образования азеотропных смесей.

Оборудование. Прибор для перегонки в вакууме (рис. 1.72) состоит из перегонной колбы с термометром и капилляром, приспособления для ее нагрева, холодильника, алонжа специальной формы (приспособленного для смены приемников), приемников конденсата, манометра, предохранительной склянки и вакуум-насоса. Используются стеклянные детали на стандартных шлифах.

Понижение давления в приборе в лабораторных условиях обычно создается с помощью вакуум-насосов: водоструйного — до $1,1\text{--}2,0$ кПа ($8\text{--}15$ мм рт. ст.); ротационно-масляного — до $10^{-3}\text{--}10^{-1}$ кПа ($0,01\text{--}1,00$ мм рт. ст.).

В качестве перегонных используются колбы Фаворского, Кляйзена различной формы (круглой, грушевидной), остродонные с дистилляционной насадкой или холодильником Кляйзена. При перегонке в вакууме объем жидкости не должен превышать $1/2$ объема колбы, чтобы избежать переброса перегоняемой жид-

При вакуумной перегонке вещества меньше подвергаются действию кислорода, иногда увеличивается их относительная летучесть и способность к разделению, уменьшается возможность образования азеотропных смесей.

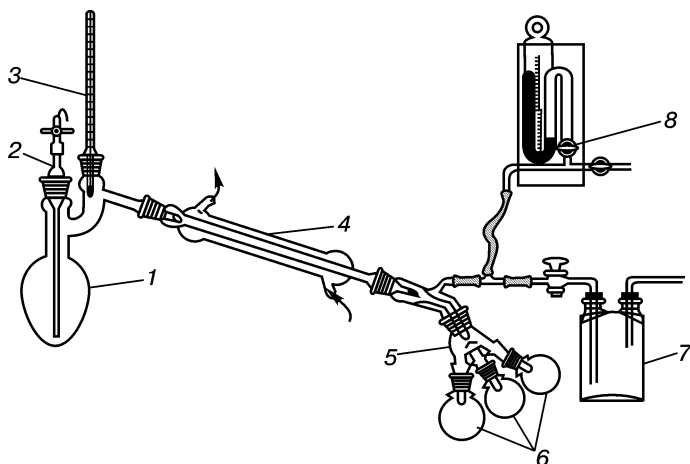


Рис. 1.72. Прибор для перегонки в вакууме:

1 — перегонная колба; 2 — капилляр; 3 — термометр; 4 — холодильник; 5 — алонж («паук»); 6 — приемники; 7 — предохранительная склянка; 8 — манометр

кости в приемник. Перегрев и вскипание жидкости предотвращают с помощью помещенного в горло перегонной колбы и доходящего почти до дна (1—2 мм от дна) капилляра. Это приспособление представляет собой стеклянную трубку с $d = 4\text{--}6$ мм из достаточно механически прочного стекла, на конце оттянутую в тонкий капилляр. На нее насаживают толстостенную резиновую трубку с винтовым зажимом Гофмана, с помощью которого регулируют количество воздуха, поступающего в колбу. Внутри резиновой трубки ставят нитку или тонкую проволочку, чтобы поперечное сечение трубки не могло полностью закрыться. При продувании воздуха через такой капилляр, помещенный в эфир, пузырьки газа должны выходить из него медленно и каждый отдельно подниматься к поверхности. В таких условиях обеспечивается равномерное кипение и перемешивание перегоняемой жидкости.

Выбор нагревательной бани, термометра и холодильника производят, как и в случае перегонки при атмосферном давлении. В качестве приемников служат маленькие круглодонные колбы или толстостенные пробирки. Их присоединяют к холодильнику при помощи специальных алонжей с отводами, так

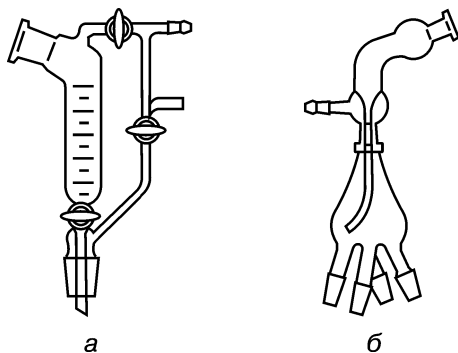


Рис. 1.73. Приспособления для смены приемников:

а — насадка Аншютца—Тиле; б — «паук» для сбора фракций при вакуумной перегонке

называемых «пауков» или насадок (форштоссов) Аншютца—Тиле для смены приемников (рис. 1.73). С помощью «паука», который имеет несколько отводов (один — для соединения с насосом, остальные — с приемниками), поддерживается более дешевый и полный вакуум.

Разрежение измеряют ртутным манометром, который подключают между приемником и предохранительной склянкой. Между насосом и предохранительной склянкой ставят стеклянный тройник с надетыми на резиновые трубки винтовыми зажимами. Тройник дает возможность соединять прибор с насосом или атмосферой. Предохранительная склянка служит для предотвращения переброса жидкости из насоса в манометр (при внезапном падении давления в водопроводной сети).

Для обеспечения плотного соединения деталей прибора шлифы смазывают вакуумной смазкой (глицерин, чистое касторовое масло).

Проведение перегонки. *Внимание! При работе с вакуумом нужно использовать только круглодонные колбы (плоскодонные не выдерживают внешнего давления), необходимо надевать защитные очки или маску. При наличии вакуума нельзя вносить коррективы в прибор!*

После сборки прибор проверяют на герметичность. Плотно закрывают зажим на резиновой трубке капилляра, включают насос и наблюдают за скоростью создания необходимого разрежения (обычно через несколько минут остаточное давление в приборе достигает 1,33—2,66 кПа (10—20 мм рт. ст.)). После отключения прибора от насоса (поворотом зажима) уровень ртути в манометре должен оставаться неизменным, в противном случае проверяют все места соединений.

Колбу наполняют перегоняемой жидкостью, которую заливают через воронку, вставленную в боковое горло колбы ниже ее отвода, и закрывают боковое горло термометром. К сильно пенящимся жидкостям в колбу добавляют несколько капель октанола или силиконового масла. Включают насос и перекрывают сообщение прибора с атмосферой. Закрывают зажим на капиллярной трубке так, чтобы через капилляр воздух проходил со скоростью 5—6 пузырьков в минуту. Открывают кран манометра. После установления постоянного давления приступают к нагреванию и перегонке.

Внимание! Запрещается создавать вакуум в перегонной колбе с горячей жидкостью. После отгонки растворителя содержимое колбы охлаждают и лишь затем включают вакуум-насос. Стеклообразные сосуды, в которых создано пониженное давление, закрывают чехлом или плотной тканью с целью предупреждения разлета осколков при взрыве.

При достижении необходимого температурного режима кипения отбирают отдельные фракции, меняя приемник поворотом «паука». Вещества перегоняют со скоростью 1—2 капли в секунду, их нельзя отгонять досуха. По окончании перегонки прекращают нагревание, дают колбе охладиться и затем осторожно снимают вакуум. Впуск воздуха в систему производят так же, как и при проверке

прибора на герметичность: поворотом зажима отключают прибор и манометр от вакуум-насоса, включают насос, зажим резиновой трубки на стеклянном капилляре медленно открывают. После выравнивания давления в приборе с атмосферным отсоединяют приемник и колбу, из которой сначала осторожно вынимают термометр, затем капилляр.

Для количественной характеристики процесса по 20 точкам строят кривую зависимости объема дистиллята (установленного с помощью форштосса Аншютца—Тиле или мерного цилиндра) от температуры.

Перегонка небольших количеств веществ осуществляется в воронничковых колбах (рис. 1.74), которые предотвращают потери полумикроколичеств (от 50 мг до 2—3 г) веществ за счет уменьшения расстояния, проходящего парами. Эти колбы позволяют перегонять высококипящие жидкости. Чтобы предупредить выброс жидкости в воронничок, в них помещают вспомогательную стеклянную трубку со стекловатой.

Бани для обогрева используют с температурой теплоносителя на 20—30 °С выше температуры кипения перегоняемого вещества. Термометры выбирают с возможно меньшим шариком для термометрической жидкости. Для образца массой менее 100 мг перегонку проводят без термометра, а интервал перегонки указывают с пометкой «температура бани». Высококипящие жидкости охлаждают с помощью воздушного холодильника. При температуре кипения ниже 80—100 °С (давление 13,3—19,8 кПа (10—15 мм рт. ст.)) используют водяной холодильник.

Жидкости объемом 0,05—0,2 мл перегоняют в трубочке Эмиха (рис. 1.75), представляющей собой пробирку диаметром 8—10 и длиной 50—60 мм. На ее дно помещают немного прокаленного волокнистого асбеста, который впитывает перегоняемую жидкость. Держа трубочку под углом 45°, проводят нагревание на очень маленьком пламени до тех пор, пока кольцо конденсирующихся паров не достигнет первого шарообразного расширения. Трубочку охлаждают, переводят в горизонтальное положение и отобранный конденсат пипеткой переносят в капилляр для определения температуры кипения.

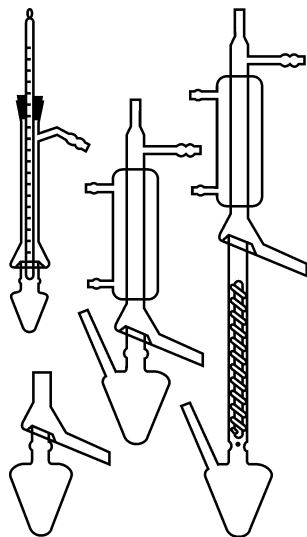


Рис. 1.74. Различные типы колб с воронничком

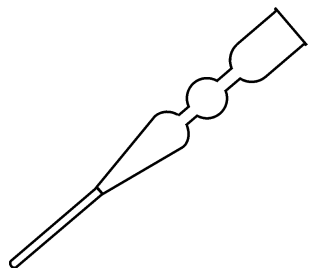


Рис. 1.75. Трубочка Эмиха

Азеотропные смеси

Вещества смеси	$t_{\text{кип}}$ компонентов, °С			Состав смеси, % (мас. д.)		$t_{\text{кип}}$ смеси, °С	
Вода—этанол	100,0	78,3	4,0	96,0	78,2		
Вода—диоксан	100,0	101,3	20,0	80,0	87,0		
Вода—бензол	100,0	80,6	9,0	91,0	69,2		
Вода—толуол	100,0	110,6	20,0	80,0	84,1		
Этанол—бензол	78,3	80,6	32,0	68,0	68,2		
Этанол—хлороформ	78,3	61,2	7,0	93,0	59,4		
Метанол—бензол	64,7	80,6	39,0	61,0	48,3		
Толуол—уксусная кислота	110,6	118,5	72,0	28,0	105,4		
Этанол—бензол—вода	78,3	80,6	100,0	19,0	74,0	7,0	64,9

Азеотропная перегонка. Жидкие смеси, характеризующиеся равенством составов равновесных жидкой и паровой фаз, называются азеотропными. Данные вещества с различными температурами кипения затруднительно разделяются в чистом виде с помощью перегонки.

Существование таких смесей обусловлено взаимодействием молекул в жидкости за счет сил физической и химической природы: сольватации, ассоциации, водородных связей и др. Существует более 10 000 двойных и многокомпонентных систем, имеющих температуры кипения как более высокие, так и более низкие, чем каждый из компонентов смеси в отдельности (табл. 1.6).

Для разделения таких смесей используют ректификацию, вакуумную перегонку, перегонку при повышенном давлении, высаливание, экстракцию, вымораживание, химическую реакцию с одним из компонентов, добавление других веществ со значительной разницей в температурах кипения с азеотропом.

Образование азеотропных смесей находит применение для выделения, очистки веществ, удаления воды, абсолютирования растворителей. Важное значение имеет азеотропная сушка: добавление к соединению малосмешивающихся с водой на холоде и образующих с ней азеотропные смеси веществ (бензола, толуола, ксилола, тетрахлорметана и др.). Смесь нагревают до кипения в специальном приборе (рис. 1.76). При последующем охлаждении

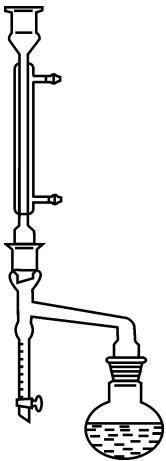


Рис. 1.76. Приспособление, используемое при перегонке азеотропных смесей (водоотделители)

смеси вода с веществом отделяются. За счет образования азеотропных смесей можно постоянно отгонять воду из реакционной среды и смещать равновесие химических реакций в нужном направлении.

Молекулярная перегонка применяется для веществ, которые не удается очистить другими методами: кристаллизацией, экстракцией, хроматографией, перегонкой, так как они в обычных условиях при длительном нагревании разлагаются. Процесс проводится в высоком вакууме (давление ниже 0,001 мм рт. ст.). Особенность данной перегонки — небольшое расстояние между поверхностью перегоняемого вещества и холодильником. Оно должно быть меньше, чем средняя длина свободного пробега молекул при данном разрежении, и составлять 0,5—2 см. При таком низком давлении молекулы перегоняемого вещества двигаются к поверхности холодильника практически прямолинейно. Процесс отличается от других то, что он проходит не при определенной температуре, а в любом интервале температур до тех пор, пока существует перепад температур между поверхностью жидкости и холодильника (обычно 60—100 °С). Перегонку проводят в специальных приборах с развитой поверхностью испарения (рис. 1.77).

В результате перегонки, как правило, не удается выделить индивидуальные химические соединения, а можно получить лишь смеси, обогащенные определенными компонентами. Метод имеет значение для выделения природных соединений: жирорастворимых витаминов (А, D, E), стероидов, для разделения и очистки малолетучих, термически нестойких веществ, для выделения витаминов из рыбьего жира, получения растительных масел, для производства вакуумных масел.

ПРАКТИКУМ

Задание 1. Соберите прибор для простой перегонки (рис. 1.61) и проведите перегонку одной из нижеприведенных жидкостей: этанола, тетрахлорметана, бензола, хлороформа, толуола, анилина, смеси анилина и тетрахлорметана.

Задание 2. Проведите фракционную перегонку смеси жидкостей по методике 2, используя прибор, изображенный на рис. 1.65.

Рекомендуемые для перегонки смеси: анилин—хлороформ, хлороформ—ксилол, хлороформ—толуол, бензол—ксилол, тетрахлор-

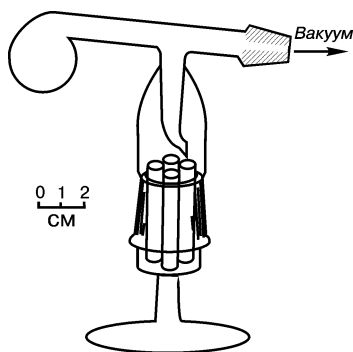


Рис. 1.77. Реторта с приемником для молекулярной перегонки высококипящих масел

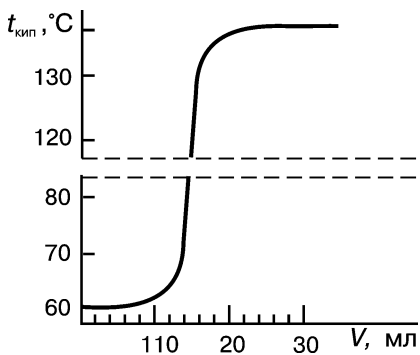


Рис. 1.78. Кривая разгонки

метан—ксилол, бензол—хлорбензол, *n*-гексан—*n*-октан, 1,2-дибромэтан—1,2-дибромпропан.

На колбе с 50 мл полученной смеси обозначьте массу колбы, объем смеси и ее шифр. В качестве приемника возьмите мерный цилиндр емкостью 15—25 мл, так как при разделении необходимо построить кривую разгонки в координатах: объем дистиллята — температура кипения. Для этого через каж-

дые 5 мл собранного дистиллята записывайте его объем и температуру кипения (рис. 1.78).

В ходе разгонки соберите три фракции. Первая — от начала перегонки до момента, когда температура кипения начнет быстро повышаться. При нормальной скорости перегонки, то есть 1 капля в 2 секунды, быстрое повышение означает подъем температуры на 5—10 °C в течение 10—12 с. Вторая фракция (промежуточная) собирается во время быстрого повышения температуры кипения. Третья — с момента прекращения быстрого роста температуры до конца перегонки.

По построенной кривой разгонки установите температуру кипения каждого из компонентов смеси (средняя точка «площадок» на кривой разгонки) и выберите интервал кипения чистых компонентов. Определите показатель преломления, плотность и выход выделенных компонентов. По данным константам найдите, какие вещества и в каком соотношении входили в состав смеси.

Задание 3. Проведите очистку веществ по методике 3, используя прибор, представленный на рис. 1.68.

Очистка анилина. Отмерьте 35 мл анилина, поместите в круглодонную колбу емкостью 200 мл, добавьте равный объем воды и смесь нагрейте до кипения. Вводите пар, прекратив нагрев колбы горелкой. Признаком окончания перегонки (через 1—1,5 ч) служит прекращение помутнения дистиллята. На каждые полученные 100 мл дистиллята добавьте по 25 г мелкорастертой поваренной соли. После полного растворения соли анилин проэкстрагируйте тремя порциями хлороформа (по 30 мл). Хлороформный экстракт высушите несколькими кусочками кальция хлорида. Отделив осушитель, отгоните хлороформ. Определите температуру кипения оставшегося анилина.

Очистка *n*-бензохинона (*n*-хинона). В круглодонную колбу поместите 3 г *n*-хинона, соберите прибор для перегонки, пропустите пар. Полученные золотисто-желтые кристаллы *n*-хинона отфильтруйте и промойте водой. После высушивания определите их температуру плавления.

Задание 4. Проведите перегонку жидкости в вакууме по методике 4, используя прибор, представленный на рис. 1.72. Предлагаемые вещества: циклогексанон, диметилформамид, тетралин, *о*-толуидин.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему перегонную колбу при перегонке под атмосферным давлением наполняют не более чем на $2/3$, а при вакуум-перегонке — не более чем на $1/2$ объема?
2. Объясните, почему при достижении температуры кипения не испаряется мгновенно вся жидкость.
3. С какой целью при перегонке в вакууме используют капилляр?
4. На чем основана перегонка с водяным паром?
5. Что называют азеотропными смесями и каково их значение?
6. В каких случаях используется молекулярная перегонка?

1.3.4. ВОЗГОНКА (СУБЛИМАЦИЯ)

Возгонкой называется процесс испарения твердого вещества с последующей конденсацией его паров непосредственно в твердое вещество, минуя жидкую фазу. Возгонка возможна для веществ, давление паров которых над твердой фазой сравнительно велико. Этим свойством обладают вещества с молекулярной кристаллической решеткой, в которой действуют сравнительно слабые ван-дер-ваальсовы силы. Возгонку применяют для очистки тех органических веществ, кристаллизация которых затруднена.

Для возгонки небольшого количества вещества при атмосферном давлении его помещают в фарфоровую чашку и накрывают кружочком фильтровальной бумаги с мелкими отверстиями, проделанными иглой. Сверху помещают опрокинутую стеклянную воронку, носик которой плотно закрывают ватным тампоном (рис. 1.79, *а*). Чашку осторожно нагревают. Пары возгоняющегося вещества проходят через отверстия на фильтре и конденсируются на внутренних стенках воронки. Перегородка из фильтровальной бумаги защищает кристаллы чистого вещества от падения в зону нагрева.

Скорость возгонки обратно пропорциональна внешнему давлению. Для увеличения скорости процесса можно повышать температуру, пропускать над веществом слабый ток воздуха или понижать давление. Проведение

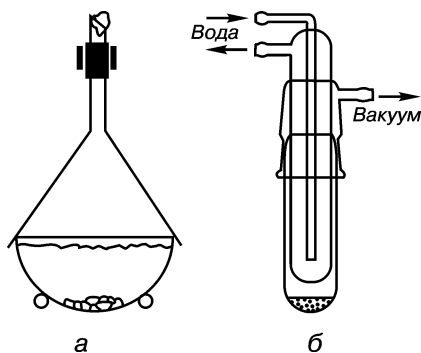


Рис. 1.79. Приборы для возгонки: *а* — при атмосферном давлении; *б* — в вакууме

возгонки под вакуумом (рис. 1.79, б) позволяет также понизить температуру, что очень важно в случае разлагающихся веществ. Как и при любом испарении, скорость возгонки пропорциональна площади испаряемой поверхности, поэтому вещество перед возгонкой необходимо тщательно измельчить и не допускать его плавления.

Недостатками возгонки являются относительно большая длительность процесса и ограниченность применения. Однако данный метод очистки выгодно отличается от перегонки более низкой температурой ведения процесса, а от перекристаллизации — отсутствием контакта вещества с растворителем и высоким конечным выходом.

ПРАКТИКУМ

Задание. Проведите очистку нафталина и бензойной кислоты методом сублимации при атмосферном давлении.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В каких случаях для очистки веществ применяют возгонку?
2. Опишите процесс возгонки небольшого количества вещества.
3. Для каких органических соединений целесообразна возгонка в вакууме?

1.3.5. ЭКСТРАКЦИЯ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ)

Экстракция (извлечение) — перевод вещества из одной фазы (твердой или жидкой), в которой оно растворено или суспендировано, в другую жидкую фазу. Процесс проводят с помощью избирательных растворителей — **экстрагентов**.

Извлечение вещества растворителем применяют для концентрирования и очистки одного вещества или для разделения и очистки всех компонентов смеси.

Экстракцию чаще проводят при относительно невысокой температуре, иногда — при охлаждении. Это позволяет работать с термически нестойкими веществами. Существует несколько видов экстракции, которые отличаются между собой особенностями проведения процесса в системе «твердое тело—жидкость» или в гетерогенной системе «жидкость—жидкость».

Мацерация — это простая экстракция, при которой вещество из твердой фазы многократно извлекают отдельными порциями растворителя при комнатной температуре.

Дигерирование — экстрагирование вещества из твердой фазы отдельными порциями растворителя при нагревании.

Перколяция — вид экстракции, при котором вещество из твердой фазы экстрагируют растворителем противоточным методом при комнатной температуре.

Перфорация — извлечение вещества из раствора непрерывно циркулирующим растворителем. Противоточная перфорация осуществляется при использовании противотока.

Противоточное распределение — экстракция вещества противоточным методом с периодическим перераспределением его между двумя жидкими фазами.

Массообмен при всех способах распределения вещества между двумя любыми фазами возможен только на поверхности раздела этих фаз. Для ускорения приближения системы к состоянию равновесия площадь контактирующей поверхности стремятся увеличить. При проведении экстракции это достигается с помощью встряхивания или смешивания при продавливании через пористые фильтры жидкостей, а для твердых тел — с помощью их измельчения перед экстрагированием.

Выбор экстрагентов имеет важное значение для увеличения эффективности экстракции. При подборе экстрагента руководствуются следующими основными требованиями:

- экстрагент должен ограниченно растворяться в тех растворителях, которые уже содержат экстрагируемое вещество;
- экстрагируемое вещество должно лучше растворяться в экстрагенте, чем в растворителе, из которого его извлекают;
- экстрагент должен быть безопасен в обращении и инертен по отношению к системе, в которую его добавляют;
- он должен быть достаточно чистым и устойчивым при хранении;
- не образовывать эмульсий;
- легко удаляться из экстракта.

Экстракция в системе «твердое тело—жидкость». На границе твердой и жидкой фаз при обычных видах экстракции равновесие практически не наступает. Чтобы максимально приблизиться к его достижению, используют измельчение веществ, перемешивание и противоток. Это позволяет увеличить скорость перехода вещества и, тем самым, повысить эффективность экстракции. Растворитель подбирают такой, чтобы в раствор переходило преимущественно очищенное вещество без загрязняющих его примесей.

Для извлечения вещества из твердой фазы иногда достаточно обработать тщательно измельченное твердое вещество растворителем при комнатной температуре (мацерация) или при нагревании (дигерирование). Затем осадок отфильтровывают или декантируют, а из раствора выделяют экстрагированное вещество. Небольшие количества вещества обрабатывают растворителем в пробирке, а при необходимости нагревания используют воздушный холодильник. Описанный процесс называют *однократной простой экстракцией*.

Более полного извлечения достигают, проводя так называемую *многократную (дробную) простую экстракцию*, то есть повто-

ряют описанные операции в несколько приемов, добавляя небольшими порциями свежий растворитель.

Непрерывную экстракцию (перколяцию) выполняют в перколяторах (рис. 1.80, *а*), в суженную часть которых на вату или стеклянную пористую пластинку помещают экстрагируемое сырье и растворитель. Подачу новых порций свежего растворителя осуществляют таким образом, чтобы уровень жидкости в перколяторе оставался постоянным.

Многократную экстракцию при нагревании проводят в специальных приборах, состоящих из колбы, насадки-экстрактора и холодильника (рис. 1.80, *б*). Испаряющийся в колбе растворитель конденсируется в холодильнике, попадает в гильзу на экстрагируемое вещество и через него стекает обратно в колбу. Концентрация выделяемого компонента в экстрагенте возрастает. По описанной схеме работает и прибор непрерывного действия — проточный экстрактор (рис. 1.80, *в*).

Для извлечения труднорастворимых соединений из твердой фазы используют экстрактор Сокслета (рис. 1.80, *г*). В отличие от проточного экстрактора экстракт в нем сливается в колбу периодически, лишь при поднятии уровня жидкости в насадке до верхнего сгиба сливной сифонной трубки. Экстрагент проходит через патрон с экстрагируемым веществом, которое заполняет насадку на $2/3$ ее объема.

Применение вышеописанных приборов позволяет проводить многократную обработку твердых веществ сравнительно небольшими порциями растворителя.

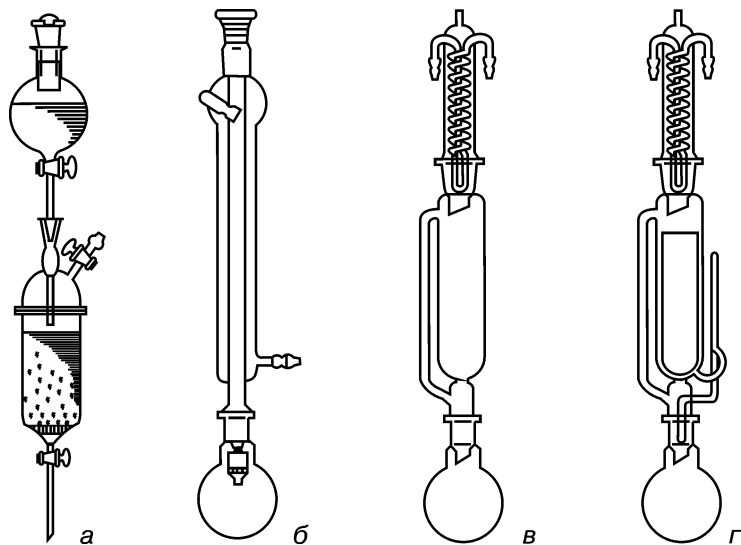


Рис. 1.80. Приборы для экстракции:
а — перколятор; *б* — прибор для экстракции полумикроколичеств; *в* — проточный экстрактор; *г* — экстрактор Сокслета

При экстракции важно установить окончание процесса извлечения: для окрашенных веществ его определяют по отсутствию окрашивания экстрагирующего растворителя; для бесцветных — по специфическим реакциям на извлекаемое вещество в последней порции экстракта или по отсутствию пленки, матового пятна на стекле после упаривания этой порции. Полученные экстракты сушат, упаривают, подвергают дальнейшим методам очистки.

Экстракция жидкостей. Распределение растворенного вещества между двумя взаимно несмешивающимися жидкостями зависит от многих факторов: концентрации вещества, относительного количества жидких фаз, возможности ассоциации растворенного вещества с растворителем, температуры и др. Отношение равновесных концентраций вещества, растворенного в двух несмешивающихся и равных по объему жидких фазах, при определенной температуре — величина постоянная. Это соотношение определяется растворимостью вещества в каждой из фаз и выражается законом распределения Нернста:

$$K = \frac{C_A}{C_B},$$

где K — коэффициент распределения; C_A и C_B — концентрации вещества соответственно в фазах А и В.

Для сильно разбавленных растворов закон применим без поправок. Он не учитывает влияние диссоциации, ассоциации, сольватации.

Выбор способа экстракции определяется величиной коэффициента распределения K . Экстракция легко осуществляется, если $K > 100$, в этом случае достаточно проведения дискретной экстракции в виде простого встряхивания, в других случаях применяют непрерывную экстракцию — перколяцию, при $K < 100$ — многократную экстракцию.

Возможность разделения с помощью экстракции двух веществ с коэффициентами распределения K_1 и K_2 определяется фактором разделения β :

$$\beta = \frac{K_1}{K_2} \geq 1.$$

Отношение не зависит от присутствия других веществ. При $\beta > 100$ вещества удовлетворительно разделяются простой экстракцией, а при $\beta \leq 100$ для эффективного разделения используют методы дробной экстракции.

Из закона распределения следует, что степень извлечения вещества при дробной экстракции выше, чем при однократной: целесообразнее проводить экстракцию несколько раз небольшими количествами растворителя, чем извлекать вещество одним большим объемом экстрагента. Плохо растворимые в воде вещества обычно экстрагируют 2—4 раза небольшими порциями растворителя.

Извлечение веществ из растворов или суспензий при помощи *встряхивания* проводят, как правило, в делительных воронках. Перед экстракцией кран и пробку делительной воронки смазывают тонким слоем специальной смазки, проверяют на герметичность, предварительно заполнив ее водой или органическим растворителем. Затем воронку заполняют раствором и экстрагентом, объем которого составляет от 1/5 до 1/3 объема раствора. Общее количество жидкости в воронке не должно превышать 2/3 ее объема. Закрыв воронку пробкой, ее осторожно встряхивают, плавно переворачивая вверх и вниз в течение 5—15 мин. Одной рукой придерживают пробку, другой — кран. Энергичное встряхивание часто приводит к образованию трудноразрушающихся эмульсий. Переворачивание чередуют с периодическим выпуском образующихся паров: держа делительную воронку в перевернутом положении, осторожно открывают кран. Давление внутри воронки уравнивается с атмосферным. Кран закрывают и операцию повторяют. После установления стабильного давления в воронке встряхивание продолжают в течение 1—2 мин. Затем воронку закрепляют в штативе и жидкость отстаивают до полного расслаивания. Открыв пробку, через кран делительной воронки в заранее подготовленный сосуд осторожно и медленно сливают нижний слой, а верхний — всегда выливают через верхнее отверстие воронки в приемник. Чтобы уточ-

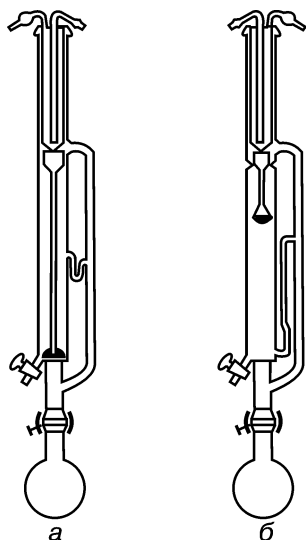


Рис. 1.81. Перколяторы:
a — экстрагент легче раствора, из которого экстрагируют; *б* — экстрагент тяжелее раствора, из которого экстрагируют

нить нахождение водного слоя, несколько капель определяемого слоя переносят в пробирку с водой и наблюдают за их растворимостью. Отделенный экстрагируемый раствор повторно переносят в делительную воронку, добавляя порцию свежего экстрагента и операцию повторяют. После извлечения определяют окончание процесса экстракции.

Полученные экстракты объединяют, а в случае необходимости, очищают от посторонних примесей: промывают несколькими порциями разбавленных растворов щелочей или кислот, затем — водой. Обработанный таким образом экстракт высушивают подходящими осушителями, декантируют или фильтруют. При необходимости удаляют экстрагент, а остаток очищают перегонкой, кристаллизацией, возгонкой или другими методами.

Для экстрагирования хорошо растворимых в воде веществ применяют экстракторы непрерывного действия — *перколяторы* (рис. 1.81). Они позволяют из-

влекать вещества с $K < 1,5$. В перколяторах растворитель после испарения в колбе конденсируется в обратном холодильнике и в виде мелких капель проходит через раствор, обогащаясь извлекаемым веществом, затем через перелив стекает обратно в колбу.

Разделить и идентифицировать вещества с очень близкими коэффициентами распределения позволяет *противоточное (дробное) распределение*. Оно представляет собой многоступенчатую экстракцию, при которой экстрагируемая и экстрагирующая жидкости движутся в противоположном направлении и постепенно приводятся в состояние равновесия. Частично обогащенный экстрагируемым веществом экстракт смешивается со свежей порцией раствора, а раствор, уже частично проэкстрагированный, — со свежим экстрагентом. Различные способы противоточной экстракции отличаются между собой тем, как и куда помещается экстрагируемое вещество (добавляют все одновременно или постепенно, подают вещество в начало или в середину системы сосудов), и способами переноса фаз (непрерывно или отдельными порциями из сосуда в сосуд). Для проведения противоточной экстракции используют наборы делительных воронок или автоматические приборы с сотнями распределительных ячеек-ступеней.

ПРАКТИКУМ

Внимание! Опыты проводят в вытяжном шкафу вдали от открытого огня!

Задание. *Экстракция диэтиловым эфиром анилина из смеси анилин—вода.* В делительную воронку емкостью 100 мл помещают смесь 10 мл анилина и 20 мл воды, а затем приливают 10 мл экстрагента — тетрахлорметана ($d = 1,59 \text{ г/см}^3$). Воронку закрывают пробкой и несколько раз энергично встряхивают. Переворачивают воронку краном вверх и осторожно приоткрывают его, чтобы выровнять давление. Встряхивание делительной воронки повторяют. В процессе экстракции анилин переходит в четыреххлористый углерод. Воронку закрепляют в штативе, дают смеси полностью отстояться. После четкого разделения слоев нижний слой (раствор анилина в тетрахлорметане) сливают через кран в сухую колбу, а оставшийся верхний (водный) слой еще дважды обрабатывают экстрагентом порциями по 10 мл, повторяя вышеприведенные операции. Экстракты объединяют, высушивают от остатков воды безводным калия карбонатом или меди сульфатом. Осадок отфильтровывают, а оставшийся раствор подвергают перегонке.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятию «экстракция».
2. Назовите основные виды экстракции.

3. Перечислите требования, предъявляемые к растворителю-экстрагенту.
4. Как проводят экстракцию в системе «твердое тело—жидкость»?
5. Сформулируйте закон Нернста.
6. Опишите основные этапы проведения жидкостной экстракции.

1.3.6. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография — метод разделения, очистки, анализа и физико-химического исследования веществ. Он основан на различии в скорости распределения исследуемых веществ между двумя контактирующими фазами, одна из которых чаще неподвижная (*сорбент* с развитой поверхностью), а другая имеет постоянное направление движения (*элюент*). Поток подвижной фазы (газа или жидкости) фильтруется через слой сорбента или перемещается вдоль него.

Открытие хроматографии как метода разделения веществ принадлежит русскому ученому М. С. Цвету, который впервые применил в 1903 году проявительный вариант жидкостно-адсорбционной хроматографии для хлорофилла.

Для четкого определения методов хроматографии нет рамок строгой классификации, поэтому в основу разделения хроматографических методов могут быть положены характерные признаки самого процесса хроматографии.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают: а) *газовую хроматографию*, которую подразделяют на газосорбционную и газо-жидкостную; б) *жидкостную хроматографию*.

Геометрия сорбционного слоя неподвижной фазы позволяет выделить *колоночную* и *тонкослойную хроматографию*.

Способ ввода пробы и перемещения исследуемых веществ (*сорбатов*) вдоль слоя сорбента определяет следующие виды хроматографии: *проявительную (элюационную), фронтальную, вытеснительную и электрохроматографию*.

В зависимости от природы процесса, который обуславливает распределение исследуемых веществ между подвижной и неподвижной фазами, различают: *адсорбционную, распределительную, ионообменную, осадочную, афинную (биоспецифическую), эксклюзионную, гельпроникающую и ситовую хроматографию*.

Цель проведения хроматографического анализа обуславливает выделение *аналитической, препаративной и промышленной хроматографии*.

Рассматривая приведенные виды хроматографии, следует учитывать, что в каждом случае существуют промежуточные методы и варианты, не укладывающиеся в рамки строгой классификации. Именно они часто оказываются весьма перспективными для ре-

шения сложных задач анализа и определения физико-химических свойств веществ.

Адсорбция и адсорбционная хроматография. Различают полярные и неполярные сорбенты, применяемые в хроматографических целях. В качестве полярных сорбентов чаще всего применяют силикагель, алюминия оксид, пористые полимеры и др. Их сродство с адсорбируемым веществом возрастает с ростом полярности последнего. Примерный ряд возрастания сродства исследуемого вещества с сорбентом:

$\text{Hal} < \text{ROR} < \text{R}_3\text{N} < \text{RNO}_2 < \text{RCOOR}' < \text{RNH}_2 < \text{RCONH}_2 < \text{ROH} < \text{RCOON}.$

К неполярным сорбентам относят активированный уголь, органические смолы, то есть вещества, плохо смачиваемые полярными органическими растворителями (спиртом, водой и др.), но хорошо адсорбирующие растворенные в них вещества.

Хроматографическое разделение при применении жидкой подвижной фазы проводят на бумаге (*бумажная хроматография*), в тонких слоях сорбента, нанесенного на гладкую поверхность (*тонкослойная хроматография*), и на колонках (*колоночная хроматография*).

При подборе жидкой подвижной фазы руководствуются тем, что уже адсорбированное вещество можно вытеснить из сорбента таким растворителем, у которого сродство с сорбентом большее, чем у исследуемого вещества. Растворители выбирают из соответствующего элюотропного ряда, где они расположены по способности вытеснять (*элюировать*) из полярного сорбента адсорбированные вещества.

Элюотропный ряд по Шталю (растворители расположены в порядке возрастания их полярности): гексан, циклогексан, бензол, хлороформ, эфир, пиридин, ацетон, этанол, вода. В приведенном ряду каждый предыдущий растворитель вытесняется последующим.

Широко распространенная жидкостная хроматография существует в двух вариантах: распределительная и жидкостно-адсорбционная.

Адсорбционная хроматография применяется: 1) для разделения соединений термолabileльных и с высокой температурой кипения; 2) для малых количеств веществ; 3) в том случае, когда проведение других методов разделения (например, перегонки) затруднительно. Этот вариант жидкостной хроматографии можно проводить в хроматографических колонках (рис. 1.82). Длина и диаметр колонок влияют на способы их заполнения и степень разделения исследуемых веществ.

Согласно классической схеме в нижнюю часть колонки (трубки различных размеров — 15×1; 25×2; 40×3; 60×4 см и др.) помещают неплотный тампон обычной или стеклянной ваты или сетчатую пластинку. Затем колонку заполняют гранулированным, порошкообразным или приготовленным в виде однородной суспензии адсорбентом до образования столбика равномерной плотности.

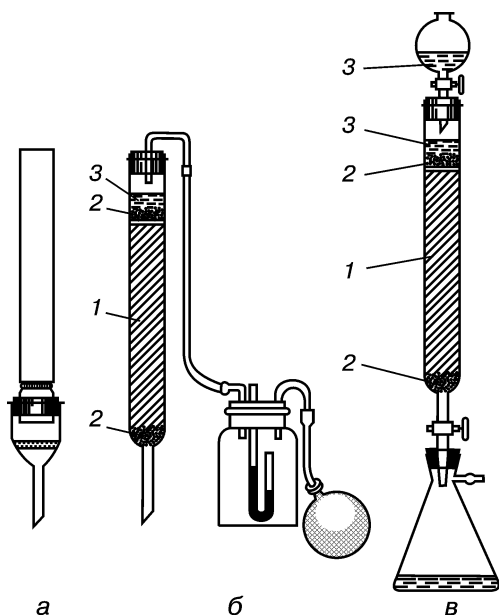


Рис. 1.82. Колонки для хроматографирования: а — при небольшом вакууме; б — при повышенном давлении; в — при атмосферном давлении; 1 — сорбент; 2 — вата или стекловата; 3 — растворитель

Сухой адсорбент загружают в колонку, заполненную на 2/3 объема растворителем, который должен выливаться каплями из нижней части колонки. После загрузки колонки адсорбент покрывают ватой или крупным песком. Во избежание образования в адсорбенте трещин через колонку с определенной скоростью (1 мл/мин для колонки диаметром 1 см) постоянно пропускают элюент. На заполненную колонку наносят пробу концентрированного раствора хроматографируемой смеси (не более 1/15 объема колонки). Операцию проводят с помощью шприца, пипетки или крана-дозатора. При введении пробы соблюдают соотношение количества адсорбируемого вещества к адсорбенту 1 : 100. Для растворения веществ используются растворители с возможно меньшей элюотропной силой (менее полярные). Скорость движения элюента в колонке подбирается оптимальной, чтобы достигалось адсорбционное равновесие (для колонки с высотой 40 см примерно 3—4 мл/мин). Промывая колонку растворителем (элюируя), извлекают отдельные соединения в фракциях по 0,5—10 мл каждая (примерно 1/10 объема колонки). В отобранных фракциях определяют содержание разделяемых соединений (методом тонкослойной хроматографии, фотометрии, рефрактометрии и др). При необходимости (если элюируемые фракции содержат только растворитель) элюотропную способность растворителя повышают, постепенно добавляя, начиная с 1—2 %, другой, более полярный растворитель, до тех пор, пока все компоненты не будут извлечены (*метод градиентного элюирования*).

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) может проводиться как вариант колоночной жидкостной хроматографии, хорошо дополняющей газо-жидкостную хроматографию для разделения малолетучих и термически неустойчивых соединений. Это современный, наиболее перспективный вид хроматографии, по-

звolyающий автоматизировать разделение веществ методом распределительной и адсорбционной хроматографии. Жидкостной хроматограф, как и все колоночные, состоит из следующих основных узлов: резервуара для элюента, насоса или другого приспособления (источника давления), дозатора (устройства для введения пробы), высокоэффективной колонки, коллектора фракций и детектора с регистрирующим устройством. Элюент через колонку проходит с большой скоростью за счет значительного давления. В основе работы детекторов используются различные виды физических методов установления строения органических соединений: спектрофотометрия, масс-спектрометрия и др.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) — разновидность адсорбционной хроматографии используется для препаративных целей, идентификации веществ, определения их чистоты, качественного и количественного анализа.

Неподвижную фазу распределяют в виде тонкого слоя на пластинке из стекла, пластмассы, металла или используют готовые пластинки с адсорбентом. Разделение проходит на «открытых» колонках в тонком слое адсорбента, активность которого возрастает с уменьшением содержания в нем воды.

Техника хроматографирования состоит в подготовке пластин, нанесении пробы, проявлении хроматограммы и детектировании пятен. Пластины берут за ребра и микропипеткой или капилляром наносят вещества в виде 1 %-ного раствора в неполярном растворителе в количестве до 1 мг на линию старта (10—20 мм от края пластины). Пятна с диаметром не более 2—3 мм располагают друг от друга на расстоянии 10—20 мм. Растворителю дают испариться и переносят пластину в плотно закрытую камеру с таким количеством растворителя, чтобы пластина погрузилась в него на 3—5 мм (рис. 1.83).

Камеру с предварительно прикрепленной к стенкам и смоченной элюентом фильтровальной бумагой выдерживают с элюентом в течение определенного времени (обычно 30 мин). После насыщения камеры парами элюента в нее вносят пластинку. Растворитель или система растворителей (элюент) проходят через неподвижную фазу под действием капиллярных сил (восходящая хроматография) или под действием силы тяжести (нисходящая хроматография). Элюирование проводят

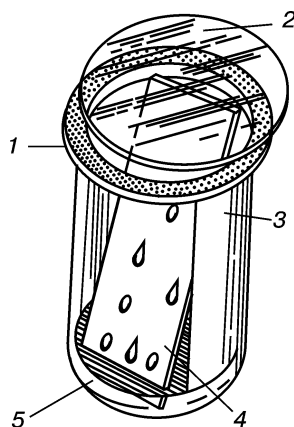


Рис. 1.83. Камера для хроматографии на закрепленном слое:

1 — стакан с плоским шлифом (диаметр — 60, высота — 75 мм); 2 — крышка к стакану с плоским шлифом; 3 — полоска фильтровальной бумаги; 4 — хроматографическая пластинка; 5 — элюент

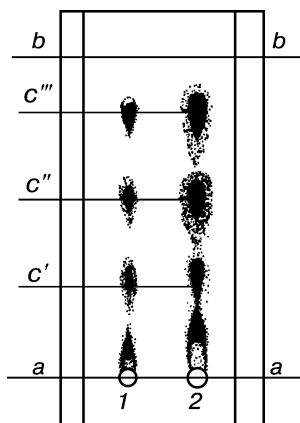


Рис. 1.84. Хроматограмма: 1 — разделение вещества при правильном нанесении; 2 — разделение при «перегрузке» хроматограммы; aa — линия старта; bb — линия фронта элюента; c' , c'' , c''' — центры максимальной плотности пятен

в закрытой камере. После прохождения фронтом растворителя 100—150 мм пластину вынимают из камеры, отмечают карандашом или острым предметом линию фронта растворителя, высушивают, а затем детектируют, рассматривая в видимом, УФ-свете или (при необходимости) обрабатывают общими или специфическими реагентами. Часто для детектирования пластину помещают в закрытый сосуд с кристаллами йода. Вещества обнаруживаются в виде пятен (рис. 1.84), положение которых характеризуется величиной R_f (*Ratio of fronts* — отношение фронтов), определяемой по уравнению: $R_f = a/b$, где a — расстояние от линии старта до центра «пятна»; b — расстояние от линии старта до фронта подвижной фазы. R_f — характеристическая величина для каждого вещества, это важная физическая константа. Она используется для идентификации соединений и часто для удобства приводится в виде $R_f \cdot 100$. Величина R_f существенно зависит от температуры, растворителя и качества пластин или бумаги, поэтому хроматографирование исследуемого соединения обычно проводят в присутствии вещества с известным строением и значением R_f (соединение-свидетель). Если R_f свидетеля не соответствует табличным данным, все полученные R_f необходимо соответственно скорректировать.

Аналогично ТСХ проводится **хроматографирование на бумаге**, техника которого состоит из следующих основных операций: подготовка бумаги и растворителей, нанесение пробы, собственно хроматографирование (проявление) и детектирование пятен на хроматограмме.

Хроматография на бумаге — микрометод распределительной хроматографии. В качестве носителя используется чистая целлюлоза в виде специальной фильтровальной бумаги с равномерной плотностью. Неподвижной фазой чаще служит постоянно присутствующая в целлюлозе вода, но может быть и другой растворитель (парафиновое масло, керосин). Разделение проводится растворителем другой природы, свободно распространяющимся по бумаге. Хроматографирование может проводиться несколькими способами: одномерной восходящей, нисходящей и круговой (радиальной) хроматографией (рис. 1.85).

Для достижения лучшего разделения анализируемых смесей веществ методами хроматографии на бумаге и в тонком слое сор-

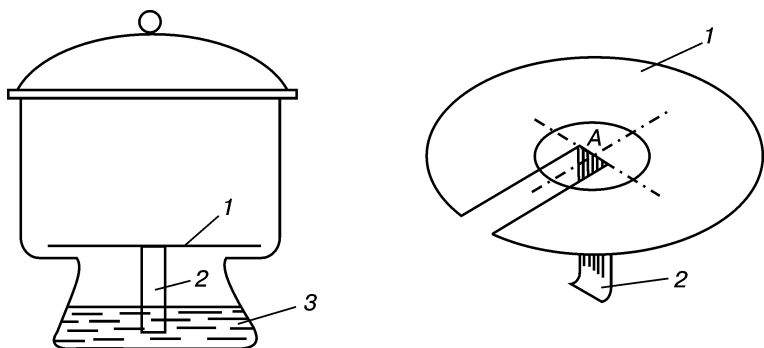


Рис. 1.85. Прибор и бумажный диск для круговой хроматографии: А — место нанесения капель; 1 — бумажный кружок; 2 — фитиль для подачи растворителя; 3 — растворитель

бента применяют специальные приемы — повторное и двумерное хроматографирование.

Тонкослойная хроматография имеет ряд преимуществ по сравнению с хроматографией на бумаге, а именно:

1) более высокую скорость процесса хроматографирования, что позволяет использовать ТСХ для экспресс-анализа, в том числе в контроле химико-фармацевтических производств;

2) возможность использования кислых, щелочных и других агрессивных веществ при повышенных температурах, что невозможно при хроматографировании на бумаге.

Распределительная хроматография может быть реализована в колоночном исполнении. Колонку заполняют носителем (порошкообразная целлюлоза, силикагель и др.), который содержит неподвижную фазу. В подвижной фазе растворяют исследуемую смесь веществ и вносят сверху в колонку. Соотношение между разделяемой смесью веществ и носителем должно составлять по массе от 1 : 1000 до 1 : 3000. Чаще распределительное разделение веществ проводят в высокоэффективных автоматических жидкостных хроматографах с использованием обращенных фаз. Исследуемая смесь хроматографируется на гидрофобных неподвижных фазах (например, силикагель, пропитанный углеводородами). Подвижной фазой первоначально служит вода, а затем — ее смеси с растворителями с постепенно уменьшающейся полярностью.

Газовая хроматография — высокоэффективный метод разделения веществ, в процессе которого подвижная фаза находится в состоянии газа или пара. Существует две разновидности метода: 1) система «газ—твердое вещество», где разделение происходит за счет адсорбции веществ на поверхности твердого адсорбента, которым наполнена колонка, — адсорбционная хроматография; 2) система «газ—жидкость», где анализируемая газовая смесь проходит через колонку, наполненную твердым носителем, на поверх-

ность которого нанесен тонкий слой нелетучей жидкости,— газожидкостная хроматография (ГЖХ).

В этом случае исследуемые вещества вводятся в поток газа-носителя, где они испаряются и в парообразном состоянии проходят через колонку с сорбентом.

В ГЖХ эффективность разделения определяется степенью растворения газообразных компонентов анализируемой пробы в жидкой нелетучей пленке (вазелиновое, силиконовое масло и др.). Разделяемые вещества элюируются, регистрируются детектором и фиксируются на хроматограмме (рис. 1.86). Для качественной характеристики используются относительное время удерживания или удерживаемый объем, для количественной характеристики применяют отношение площадей пиков на хроматограмме.

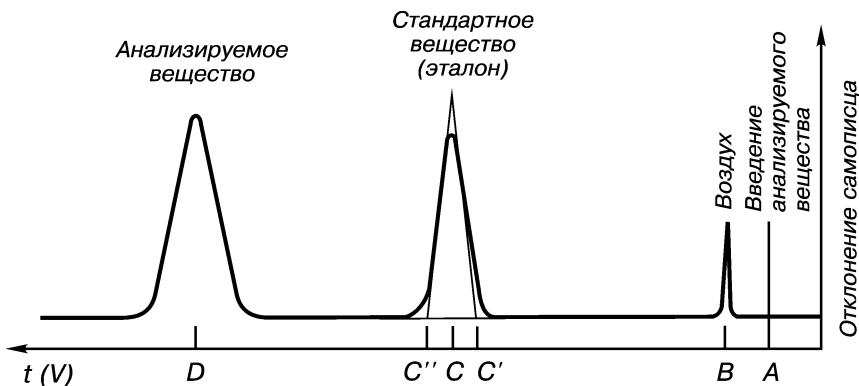


Рис. 1.86. Газовая хроматограмма (схема)

Газовая хроматография за короткое время с высокой эффективностью позволяет провести препаративное и аналитическое разделение смеси небольшого количества веществ (0,5—30 мг на капиллярных колонках) и провести качественный и количественный анализ.

ПРАКТИКУМ

Задание 1. Обнаружение аскорбиновой кислоты. На готовой пластинке с адсорбентом размером 7×5 см на расстоянии 1—1,5 см от нижнего края отмечают линию старта. Затем на эту линию с помощью капилляра наносят каплю какого-либо фруктово-ягодного сока и 1 %-ный раствор аскорбиновой кислоты в качестве свидетеля. Расстояние между пятнами должно быть не менее 1—1,5 см. После подсыхания пятен пластинку помещают в чашку Петри (или эксикатор), в которую налито 5 мл смеси этанол—гексан (3 : 1). После достижения растворителем верхней границы (1 см от верхнего края пластинки), на что потребуется около 10 мин, пластинку вынимают, отмечают линию фронта растворителя и высушивают.

Для обнаружения аскорбиновой кислоты пластинку помещают в эксикатор с кристаллическим йодом, закрывают крышкой и выдерживают 5—10 мин. Пластинку вынимают, отмечают появившиеся пятна аскорбиновой кислоты и рассчитывают R_f .

Задание 2. Обнаружение лимонной кислоты. Опыт проводят аналогично предыдущему. Объектом исследования служит водная настойка махорки или сок лимона, а 1 %-ный водный раствор лимонной кислоты выполняет роль свидетеля. Хроматографирование выполняют в системе этанол—гексан (3 : 1). После детектирования пятен в парах йода определяют R_f лимонной кислоты.

Задание 3. Обнаружение кофеина. Выполняется аналогично предыдущим опытам. Нанесенный на пластинку раствор чая или кофе хроматографируют в этаноле. Детектируют пятна парами йода и рассчитывают R_f .

Задание 4. Разделение смеси красителей. Колонку (сухую бюретку $d = 1$ см) закрепляют вертикально. В нижнюю ее часть помещают тампон из ваты, затем ее наполняют адсорбентом в виде суспензии, состоящей из 10 г алюминия оксида марки «для хроматографии» в 15 мл этанола. Слой адсорбента должен быть достаточно плотным и ровным. Второй ватный тампон помещают на осевший адсорбент и заливают этанолом. Когда уровень стекающего этанола спустится до верхнего тампона, из делительной воронки приливают по каплям заранее приготовленную смесь 10 мг метиленового синего и 10 мг флуоресцеина в 10 мл этанола. При прохождении раствора через колонку полоса метиленового синего постепенно отделяется от желтовато-зеленого слоя флуоресцеина. Когда уровень этанола достигнет верхнего тампона, в колонку порциями по 2—3 мл начинают приливать этанол. После перехода с элюентом (этанолом) в приемник всего метиленового синего в другой приемник собирают флуоресцеин, добавляя в колонку воду порциями по 2—3 мл.

В качестве объекта исследования можно также использовать раствор смеси кристаллического фиолетового и малахитового зеленого (по 50 мг в этаноле). Жидкостью для наполнения колонки и вымывания красителей служит вода.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите классификацию хроматографических методов.
2. Как устроена хроматографическая колонка?
3. В каких случаях используется высокоэффективная жидкостная хроматография?
4. Опишите технику хроматографирования в тонких слоях сорбента.
5. Как определяют значение R_f ?
6. Чем отличается бумажная хроматография от тонкослойной? Каковы ее возможности и недостатки?
7. Как проходит разделение веществ при использовании газовой хроматографии?

1.4. ВАЖНЕЙШИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Каждое органическое вещество характеризуется постоянными физическими свойствами в определенных условиях (температура и давление).

В химической литературе чаще всего приводятся следующие физические свойства: *температура плавления, температура кипения, показатель преломления, удельное вращение, плотность, вязкость, УФ-, ИК-, ПМР-спектры.*

Определив важнейшие физические константы неизвестного соединения и сравнив их с литературными данными, можно идентифицировать неизвестное вещество (установить структуру) и доказать его чистоту.

Абсолютно чистое вещество можно представить только теоретически. В практике чистым называют соединение, содержащее примеси ниже определенного предела (доли процента). Располагая значениями физических констант, данными качественного и количественного элементного состава, можно проверить чистоту вещества.

1.4.1. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

Термином «температура плавления» обозначают диапазон температур, в котором происходит превращение твердого вещества в жидкое.

Для определения температуры плавления капиллярным методом применяют стеклянные капилляры длиной около 6 см и диаметром около 1 мм, запаянные с одного конца в пламени горелки.

Если нет готовых капилляров, их можно вытянуть из легкоплавких стеклянных трубок диаметром около 15 мм или пробирок.

Методика 1. Температура плавления вещества находится в интервале 25—300 °С. Небольшое количество хорошо измельченного, высушенного исследуемого вещества помещают на чистую твердую поверхность (лучше всего использовать предметное стекло). Взяв капилляр за запаянный конец, постукивают по веществу открытым концом (рис. 1.87, *а*) и таким образом вводят вещество в капилляр, чтобы у открытого конца капилляра образовался столбик вещества высотой 2—3 мм.

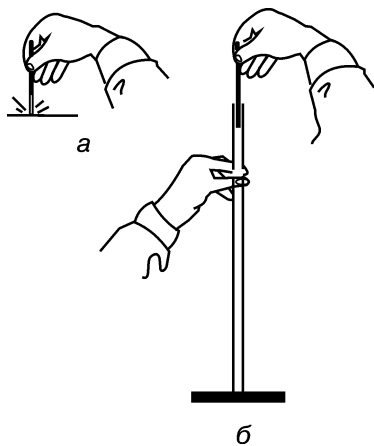


Рис. 1.87. Техника введения вещества в капилляр (*а*) и уплотнения его в капилляре (*б*)

Для того чтобы переместить исследуемый образец к запаянному концу, капилляр либо постукивают запаянным концом по предметному стеклу, либо используют стеклянную трубку подходящего размера — ставят ее вертикально на твердую поверхность и бросают капилляр внутрь трубки запаянным концом вниз (рис. 1.87, б). Эту операцию проделывают до тех пор, пока все вещество не переместится вниз. Столбик вещества в капилляре должен быть плотным, без видимых разрывов. Подготовленный капилляр укрепляют на термометре с помощью резинового кольца. Столбик вещества должен находиться на уровне середины ртутного резервуара термометра.

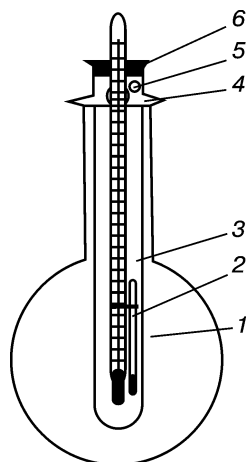


Рис. 1.88. Прибор для определения температуры плавления: 1 — круглодонная колба; 2 — капилляр с веществом; 3 — пробирка; 4 — отрезки для удерживания пробирки; 5 — отверстие; 6 — пробка с термометром

Термометр с одним или несколькими капиллярами укрепляют в чистой сухой пробирке с помощью пробки, имеющей вырез напротив шкалы термометра (рис. 1.88). Он не должен соприкасаться со стенками пробирки, а его резервуар должен находиться выше дна пробирки на 0,5—1 см. Пробирку с термометром укрепляют вертикально в лапке штатива и подводят под нее на кольце с сеткой стакан (или колбу) с вазелиновым маслом. Уровень жидкости должен быть выше резервуара термометра, а пробирка должна находиться на расстоянии не меньше чем 0,5—1 см от дна стакана (колбы).

Собранный прибор медленно нагревают, внимательно следя за повышением температуры и состоянием вещества в капилляре. Наблюдая за веществом в капилляре, отмечают и записывают изменение окраски, разложение, слипание, спекание и т. п. Когда столбик вещества начинает заметно сжиматься и «мокнуть», нагревание прекращают. Началом плавления считают появление первой капли в капилляре, а окончанием — исчезновение последних кристаллов.

Точность определения температуры составляет не более $\pm 0,5$ °С.

Методика 2. Температура плавления вещества выше 300 °С. В этом случае применяют металлические приборы, называемые блоками (рис. 1.89). Блок изготовлен из литого алюминиевого цилиндра длиной 11 и диаметром 9 см. Цилиндр просверлен по оси на глубину, точно соответствующую уровню погружения термометра. Рядом с отверстием под небольшим углом к нему просверлено второе отверстие равного диаметра с таким расчетом, чтобы оба канала либо

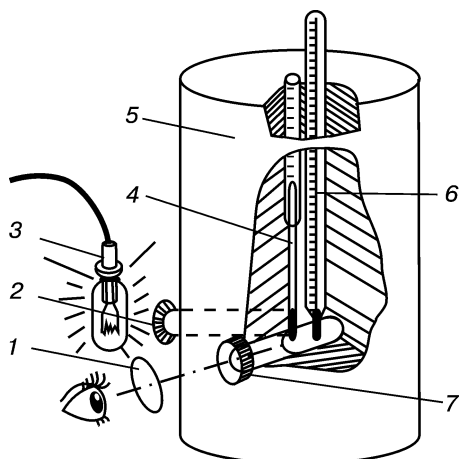


Рис. 1.89. Алюминиевый блок для определения температуры плавления:

1 — линза; 2 — стеклянная пробка; 3 — источник света; 4 — капилляр с веществом; 5 — алюминиевый блок; 6 — термометр; 7 — глазок из слюды

сошлись, либо находились совсем рядом у дна блока. Второе отверстие закрывают сверху алюминиевой пробкой с просверленными в трех местах маленькими каналами для капилляров.

Наблюдение ведут через горизонтальный вырез, достигающий точно до канала с термометром. Отверстие выреза закрыто навинчивающейся пробкой с глазком из слюды. Освещение образца производится через другой канал, расположенный под углом 60° к первому. Блок обогревают электричеством или горелкой, передача теплоты через металл теоретически идеальна.

Методика 3. Определение температуры плавления с помощью микроскопа (метод Кофлера). Определение температуры плавления с помощью оптического микроскопа с 50—100-кратным увеличением имеет определенные преимущества по сравнению с капиллярным методом. Во-первых, под микроскопом можно проследить поведение каждого отдельного кристалла и по равномерности плавления сделать вывод о степени чистоты исследуемого вещества. Во-вторых, вещества требуется значительно меньше, чем в капиллярном методе.

По методу Кофлера (рис. 1.90) несколько кристаллов вещества на предметном стекле помещают в обогревательный блок и располагают на столике микроскопа. Нагревание регулируют реостатом, который устанавливают так, чтобы температура повышалась на 2—4 $^\circ\text{C}$ в минуту в интервале ожидаемой температуры плавления (определенной заранее). Интервал температуры плавления определяют от округления углов и граней наиболее крупных кристаллов до полного их исчезновения. Определение проводят быстро, метод особенно эффективен для веществ, плавящихся с разложением.

Однако для новых, неизученных веществ этот метод применять не рекомендуется, так как из-за отсутствия контакта между плавящимися и неплавящимися кристаллами под покровными стеклами микроскопа расплавление всей пробы происходит в очень широком интервале температур. Температуры плавления, определяемые в стеклянных капиллярах, представляют собой более точный и более значимый критерий чистоты вещества.

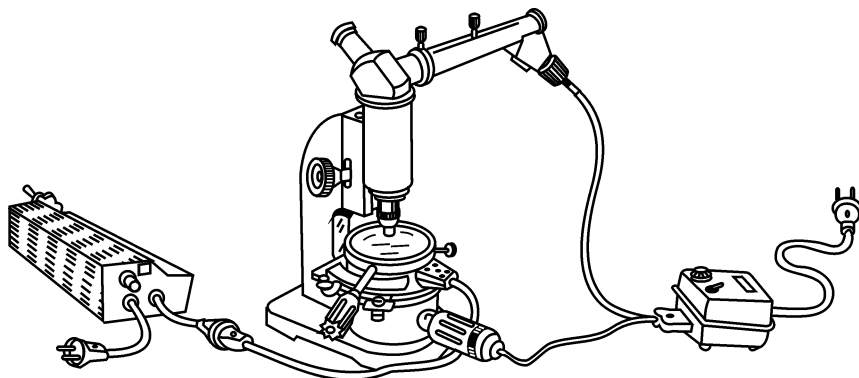


Рис. 1.90. Столик Кюфлера для определения температуры плавления

Обычно плавление чистого вещества происходит в интервале температур от нескольких десятых до целого градуса. Для веществ, плавящихся с разложением, наблюдают более широкие границы фазового перехода. Значения последних очень зависят от скорости нагревания, что часто служит причиной сложного воспроизведения показателей температуры разложения. Как правило, при разложении вещества наблюдаются видимые изменения расплава — выделение газа, изменение окраски. Некоторые вещества обугливаются при нагревании, и об их точке плавления вообще не говорят.

Температуру плавления возгоняющихся веществ определяют в запаянных капиллярах (в случае методик 1, 2) или в плоских запаянных кюветках (по методике 3).

Примеси понижают температуру плавления и увеличивают ее интервал, что используется не только для установления чистоты, но и для определения идентичности веществ с одинаковыми температурами плавления. Готовят так называемую смешанную пробу, состоящую из равного количества сравниваемых веществ. В случае разных неизоморфных соединений наблюдают понижение температуры плавления пробы по сравнению с показателем каждого из исходных веществ.

ПРАКТИКУМ

Задание 1. Определите температуру плавления одного из нижеприведенных веществ по методике 1 с помощью прибора, представленного на рис. 1.88: нафталин, бензойная кислота, фенилсалицилат, дифениламин, ацетанилид, мочеви́на, коричная кислота. Сравните полученные значения температуры плавления веществ со справочными данными.

Задание 2. Проверьте идентичность двух веществ по температуре плавления смешанной пробы. Приготовьте три капилляра: пер-

вый — с мочевиной, второй — с коричной кислотой, третий — с их смесью (методика 1).

Что дает определение температуры плавления смешанной пробы двух веществ с одинаковой температурой плавления?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какими физическими константами характеризуются жидкие и твердые органические соединения?
2. Что обозначают термином «температура плавления»?
3. В каких случаях используют определение температуры плавления по методу Кофлера?

1.4.2. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

Температура кипения — это температура, при которой происходит переход вещества из жидкого агрегатного состояния в газообразное.

Методика 1. Определение температуры кипения вещества путем его перегонки. Для выполнения этой методики собирают прибор для простой перегонки (рис. 1.61). Перегонку проводят из колбы емкостью 75—100 мл с отводной трубкой и присоединенным к ней холодильником. В перегонную колбу помещают 25 мл исследуемой жидкости и кипяtilьный камешек, после чего в горло колбы вставляют термометр и начинают осторожно нагревать смесь.

При попадании в приемник первой капли отгона отмечают температуру и условно считают ее температурой начала кипения. Чистое вещество перегоняется практически полностью в пределах 1—2 °С. Полученные показания термометра нуждаются в поправке (обычно порядка 1—2 °С) вследствие охлаждения выступающего столбика ртути.

Внимание! Для соединений с $t_{\text{кип}} < 150\text{ °С}$ используют водяной холодильник, при $t_{\text{кип}} > 150\text{ °С}$ водяной холодильник заменяют воздушным — стеклянной трубкой такой же длины.

Методика 2. Определение температуры кипения микрометодом Сиволобова. Данную методику удобно использовать для определения температуры кипения малого количества жидкости. Каплю жидкости помещают в запаянную с одного конца тонкостенную стеклянную трубку диаметром 2,5—3 мм. В нее открытым концом опускают капилляр, который в верхней части на расстоянии 1 см от открытого конца запаян. Прикрепляют трубку к термометру (рис. 1.91) и нагревают в приборе для определения температуры плавления. Как только исследуемая жидкость в капилляре нагреется до температуры, чуть выше температуры ее кипения, из капилляра непрерыв-



Рис. 1.91. Прибор Сиволобова

ной цепочкой начнут выходить пузырьки. Для точного установления температуры кипения дальнейшее нагревание прекращают и отмечают ту температуру, при которой прекратится выделение пузырьков. В запаянном капилляре (длиной 2 см) можно определить температуру кипения вещества (метод Эмиха). Оба микрометода имеют точность $\pm 1-2$ °С. Более точно температуру кипения можно установить с помощью *эбулиметров*.

ПРАКТИКУМ

Задание. Определите температуру кипения следующих веществ: тетрахлорметана, бензола, трихлорметана, толуола, ксилола и диметилформамида. Сравните полученные результаты со справочными данными.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятию «температура кипения».
2. Опишите измерение температуры кипения методом перегонки.
3. Как установить температуру кипения микроколичеств жидкости?

1.4.3. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показателем преломления n называют отношение скорости распространения света в вакууме C_1 к скорости распространения света в исследуемом веществе C_2 . Это абсолютный показатель преломления. Монохроматический луч света, проходя из одной среды в другую под острым углом, изменяет не только свою скорость, но и свое направление (рис. 1.92). Показатель преломления является важной физической константой для идентификации и определения чистоты жидких веществ:

$$n = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

На практике определяют *относительный показатель преломления*, то есть отношение скорости распространения света в воздухе к скорости распространения в исследуемом веществе.

Показатель преломления зависит от температуры и длины волны света, при которых проводят определение. В растворах показатель преломления зависит также от концентрации веществ и природы растворителя. Для измерения показателя преломления используют приборы — *рефрактометры*.

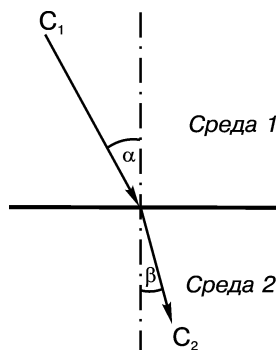


Рис. 1.92. Преломление света на границе двух сред

Измерения производят при температуре $20 \pm 0,3$ °С и длине волны, соответствующей спектральной линии желтого натриевого пламени (D -линия), — 589,3 нм. Показатель преломления, определяемый при таких условиях, обозначается индексом .

Рефрактометры настраивают по эталонным жидкостям, прилагаемым к приборам, или по дистиллированной воде ($n_D^{20} = 1,3330$).

Методика. Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра ИРФ-22 (рис. 1.93). Принцип измерения основан на определении предельного угла полного внутреннего отражения. Точность измерения составляет $\pm 0,0001$.

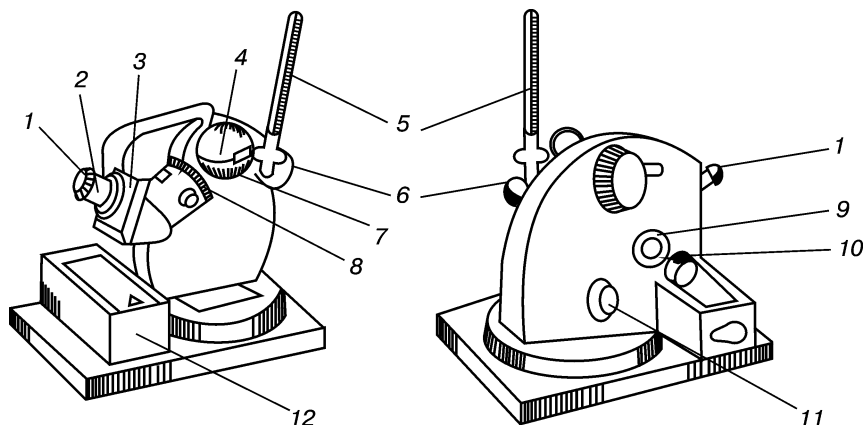


Рис. 1.93. Рефрактометр ИРФ-22:

1 — окуляр; 2 — зрительная труба; 3 — гнездо для ключа; 4 — верхнее полушарие измерительной головки; 5 — термометр; 6 — осветительное зеркало; 7 — нижнее полушарие измерительной головки; 8, 11 — маховички; 9 — окошко; 10 — зеркало для освещения шкалы; 12 — пенал

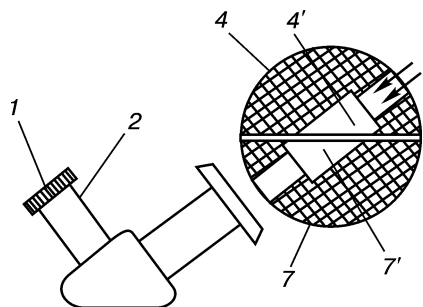


Рис. 1.94. Измерительная головка рефрактометра ИРФ-22 в разрезе: 4, 7 — полушария измерительной головки; 4' — осветительная призма; 7' — измерительная призма

Прежде чем приступить к определению, следует подготовить рефрактометр к работе: протереть ватой, смоченной эфиром, гипотенузные плоскости осветительной 4' и измерительной 7' (рис. 1.94) призм, находящихся в полушариях 4, 7 измерительной головки (рис. 1.93). После испарения эфира поворотом маховичка 11 необходимо привести в горизонтальное положение нижнее полушарие 7 и гипотенузную плоскость измерительной призмы (рис. 1.94). Прибор готов к работе.

На плоскость измерительной призмы 7' с помощью пипетки или капилляра, не касаясь поверхности призмы, наносят несколько капель исследуемого вещества и осторожно закрывают верхнее полушарие 4 измерительной головки (рис. 1.94).

Осветительное зеркало 6 устанавливают так, чтобы свет от источника поступал к осветительной призме и равномерно освещал поле зрения. Зеркало 10 для освещения шкалы устанавливают так, чтобы свет падал в окошко 4. Наблюдение ведут через зрительную трубу 2, фокусируя окуляр 1 таким образом, чтобы шкала прибора (рис. 1.95, а) была видна отчетливо.

После того как с помощью маховичка 8 достигнута максимально возможная резкость границы раздела светлого и темного полей, вращением микроскопического винта тонкой регулировки (маховичок 11) устанавливают границу точно в центре поля зрения на скрещивании волосков, как показано на рис. 1.95, б. Границу раздела света (рис. 1.95, б) по горизонтали совмещают со шкалой отсчета (рис. 1.95, а). Показатель преломления измеряется с точностью до четвертого знака. Первые три цифры — это ближайшие, находящиеся ниже горизонтального штриха (метки) сетки (см. рис. 1.95). Третий знак после запятой соответствует числу целых делений. Четвертый знак оценивают приблизительно. Результат измерения, полученный в данном случае (рис. 1.95), составляет 1,4357.

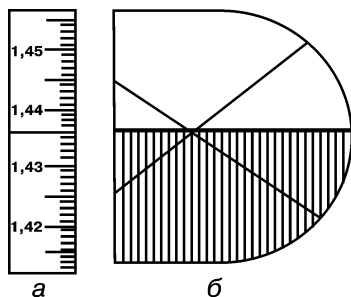


Рис. 1.95. Снятие показаний рефрактометра ИРФ-22:

а — шкала; б — вид поля зрения во время снятия показаний

По окончании измерений обе призмы протирают сухой ватой, затем ватным тампоном, смоченным толуолом или эфиром. Эти растворители применяют для удаления жидкостей, нерастворимых в воде. Растворяющиеся в воде вещества удаляют тампоном, смоченным дистиллированной водой, затем протирают сухой и чистой гигроскопичной ватой. Очистку призм следует выполнять очень аккуратно, чтобы не поцарапать их рабочую поверхность. Призмы к рефрактометру ИРФ-22 изготавливаются из мягкого свинцового стекла.

ПРАКТИКУМ

Задание. Определите показатель преломления очищенных (перегнанных) жидкостей: трихлорметана, тетрахлорметана, пентахлорэтана, 1,2-дибромбутана, 1-бром-2-хлорэтана, 1,2-дихлорэтана, 1,2-дибромэтана.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется «показателем преломления»?
2. Как на практике определяют относительный показатель преломления? Какой прибор для этого используют?
3. От каких величин зависит показатель преломления?

1.4.4. КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ

Одной из основных характеристик кислот и оснований в растворах является константа диссоциации. Ее значение определяет силу электролита в данном растворителе. Многие лекарственные вещества органической природы являются слабыми кислотами либо основаниями, и их константа диссоциации может служить количественным показателем, с помощью которого можно предварительно оценивать фармакологическую активность веществ. Это связано с тем, что такие биохимические процессы, как всасываемость лекарственного препарата, проницаемость его к местам физиологического действия, образование комплекса «биологически активное вещество — рецептор», то есть процессы, определяющие проявление фармакологического эффекта, во многом зависят от кислотно-основных свойств лекарственных соединений.

Константа диссоциации вещества связана с константой кислотно-основного равновесия. Например, для кислоты НА в воде можно записать протолитическое равновесие:



Для реальных растворов концентрацию меняют на *активность*. Активность — вспомогательная термодинамическая функция, которая в суммарной форме характеризует степень связанности молекул. Подстановка активности вместо концентрации в термодинамические уравнения делает их правомерными для реальных систем. Применяя закон действия масс и выражая содержание компонентов в растворе через активность (a), получаем:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{НА}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где K_a — термодинамическая константа диссоциации кислоты НА.

Так как для разбавленных растворов активность растворителя ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) можно принять постоянной, а активность ионов гидроксония ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) обычно обозначают как активность ионов водорода, то можно записать:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{НА}}}.$$

Для слабых электролитов величины очень малы по значению и выражаются малыми числами, например в воде

$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$, поэтому для удобства обычно используют величину показателя константы диссоциации $pK_a = -\lg K_a$ (например, $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$).

В разбавленных растворах диссоциацию электролитов можно приближенно характеризовать с помощью концентрационной константы диссоциации K_C и ее показателя pK_C :

$$K_C = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}; \quad pK_C = -\lg K_C.$$

K_a отличается от концентрационной константы химического равновесия тем, что вместо концентрации ионов используют их активности.

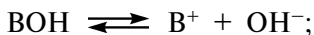
В практике измерений констант широкое применение получила смешанная или кажущаяся константа диссоциации K , которая отличается от K_C тем, что вместо $[\text{H}^+]$ используется a_{H^+} :

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Логарифмируя последнее уравнение и учитывая, что $-\lg K = pK$; $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$, получаем:

$$pK = \text{pH} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}. \quad (1.1)$$

Для основания (ВОН) выражение для константы диссоциации и ее показателя имеют аналогичный вид:



$$K_a = \frac{a_{\text{В}^+} \cdot a_{\text{ОН}^-}}{a_{\text{ВОН}}}; \quad pK = \text{pOH} - \lg \frac{[\text{В}^+]}{[\text{ВОН}]}.$$

Необходимое для нахождения pK значение pH определяют потенциометрическим методом с помощью электродов с водородной функцией. Чаще всего для этой цели используют pH -метры (иономеры). Такой прибор состоит из потенциометра, шкала которого градуирована в единицах pH и электродвижущих сил (ЭДС), и гальванического элемента, включающего два электрода: индикаторный и электрод сравнения. В качестве последнего обычно применяют хлорсеребряный электрод, а в качестве индикаторного — стеклянный. Поскольку стеклянный электрод не является стандартным, то перед измерением pH электродную систему калибруют по стандартным буферным растворам.

Многие органические вещества, в том числе и лекарственные, труднорастворимы в воде. Поэтому возникает необходимость измерения констант диссоциации в неводных и смешанных растворителях. В этом случае для определения pH необходимо иметь соответствующий электрод сравнения, стандартные буферные рас-

творы, приготовленные на неводном растворителе, а также уметь устранять возникающий диффузионный потенциал.

Для смешанных растворителей с относительно высоким содержанием воды можно проводить калибровку электродной системы по водным стандартным буферным растворам, а затем в инструментальное значение водородного показателя ($pH_{и}$) вносить соответствующую поправку (Δ):

$$pH = pH_{и} + \Delta. \quad (1.2)$$

Значения поправок Δ в некоторых растворителях приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Значение поправки Δ при 25 °С, ед. рН

Растворитель	Массовая доля неводного компонента, %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Вода—ДМСО	—	0,08	—	0,29	—	0,57	—	0,82	—	0,52
Вода—ДМФА	0,13	—	0,23	—	0,50	—	0,72	—	0,22	0,12
Вода—диоксан	—	-0,05	—	—	-0,19	—	0,80	—	-2,55	—
Вода—ацетон	—	—	-0,04	—	0,13	—	0,43	—	-1,66	—
Вода—метанол	—	-0,01	—	—	0,13	—	—	-0,06	-0,51	-2,34
Вода—этанол	—	-0,01	0,07	—	0,21	—	—	0,11	-0,40	-2,36

Кроме величины рН, для определения констант используют также и другие физико-химические свойства: ЭДС соответствующих гальванических цепей (потенциометрия), сопротивление или электрическую проводимость растворов электролитов (кондуктометрия), оптическую плотность (спектрофотометрия) и др.

Определение констант диссоциации методом потенциометрического титрования. Как видно из уравнения (1.1) (уравнение Гендерсона), для нахождения pK необходимо определить рН раствора и концентрации анионов и молекул кислоты. Для этой цели проводят титрование раствора электролита известной концентрации, измеряя в процессе титрования величину рН. Зная начальную концентрацию кислоты и концентрацию титранта, рассчитывают $[A^-]$ и $[HA]$ на различных ступенях нейтрализации и по уравнению (1.1) находят pK . Для кислот и оснований, pK которых меньше 4 ед. pK , при расчетах константы диссоциации необходимо вводить поправку на концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов. Эти величины рассчитывают по уравнениям:

$$[H^+] = \text{antilg}(0 - pH);$$

$$[OH^-] = \text{antilg}(pH - pK_S),$$

где pK_S — показатель ионного произведения растворителя.

Необходимые для расчета $[\text{OH}^-]$ значения pK_S приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Ионные произведения некоторых растворителей при 25 °С

Растворитель	K_S , моль ² /л ²	pK_S
Вода	$1,01 \cdot 10^{-14}$	13,99
Уксусная кислота ледяная	$3,60 \cdot 10^{-15}$	14,44
Метанол	$2,00 \cdot 10^{-17}$	16,69
Этанол	$8,00 \cdot 10^{-20}$	19,10
Аммиак	$1,00 \cdot 10^{-23}$	23,00
Диметилформамид	$2,00 \cdot 10^{-25}$	25,70

Для слабых электролитов, значение pK которых находится в интервале от 4 до 10 ед. pK , константу диссоциации можно определить как pH в точке полунейтрализации. Это следует из уравнения Гендерсона, согласно которому $pK = pH$ при $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$. Приведенное равенство соблюдается при условии, что половина взятой для титрования кислоты нейтрализована щелочью. Для нахождения pK методом полунейтрализации по результатам потенциометрического титрования строят интегральную кривую титрования (рис. 1.96), по которой определяют объем полной нейтрализации (V_H), объем полунейтрализации ($V_{1/2H}$) и находят соответствующее ему значение pH ($pH_{1/2H}$), которое соответствует pK :

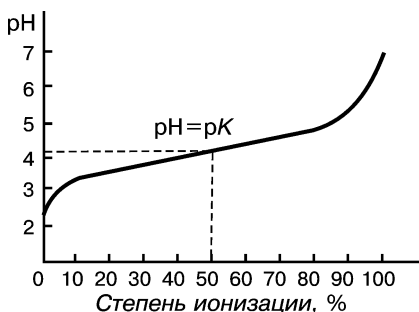


Рис. 1.96. Кривая, полученная при потенциометрическом титровании бензойной кислоты ($pK = 4,12$ при 20 °С)

$$pH_{1/2H} = pK.$$

При титровании оснований в воде

$$pK = p\text{OH}_{1/2H} = pK_W - pH_{1/2H},$$

где pK_W — показатель ионного произведения воды (табл. 1.8).

Методика титрования. Прибор для титрования включают в сеть и прогревают в течение 20 мин (в это время студенты с помощью преподавателя знакомятся с инструкцией к прибору и методикой работы). Пригодность электродной системы для работы определяют по стандартным буферным растворам, измеряемые значения

pH которых не должны отличаться от теоретических более допускаемой погрешности. Большинство отечественных pH-метров и иономеров имеют погрешность от $\pm 0,02$ до $0,002$ ед. pH. Затем готовят раствор исследуемого вещества в заданном растворителе. В соответствии с требуемой концентрацией рассчитывают и берут навеску вещества на аналитических весах, которую с помощью магнитной мешалки растворяют в необходимом объеме растворителя. Бюретку для титрования заполняют титрантом, концентрация которого в 10 раз превышает концентрацию титруемого раствора. Термостатированием доводят температуру исследуемого раствора до требуемой, погружают в него электродную систему и определяют значение pH. Далее проводят титрование раствора десятью порциями титранта, каждая из которых равна $1/10$ эквивалента титруемого раствора. После каждого добавления титранта раствор перемешивают и после установления равновесия измеряют pH. Полученные результаты заносят в таблицу.

После окончания титрования электроды промывают дистиллированной водой и помещают в буферный раствор, pH которого бли-

Таблица 1.9

Пример определения pK

Вещество: бензойная кислота $C_7H_6O_2$, *M. m.* = 122,1

Температура: 20 °C

Концентрация: 0,01 моль/л в точке полунейтрализации

Навеска: 0,0611 г (высушенное в эксикаторе вещество)

Растворитель: дистиллированная вода (47,5 мл)

Титрант: 0,1 M раствор KOH, мл	Показания pH-метра, ед. pH	Стехиометрические концентрации		$\frac{[HA]}{[A^-]}$	$[H^+]$	$\lg \frac{[HA]}{[A^-]}$	pK
		[HA]	$[A^-]$				
0	3,07	0,010	0	—	—	—	—
0,5	3,35	0,009	0,001	9/1	0,00045	+0,77	4,12
1,0	3,59	0,008	0,002	8/2	0,00026	+0,54	4,13
1,5	3,79	0,007	0,003	7/3	0,00016	+0,34	4,13
2,0	3,96	0,006	0,004	6/4	0,00011	+0,16	4,12
2,5	4,14	0,005	0,005	5/5	0,00007	-0,02	4,12
3,0	4,32	0,004	0,006	4/6	0,00005	-0,19	4,13
3,5	4,50	0,003	0,007	3/7	0,00003	-0,37	4,13
4,0	4,71	0,002	0,008	2/8	—	-0,60	4,11
4,5	5,06	0,001	0,009	1/9	—	-0,95	4,11
5,0	6,45	0	0,010	—	—	—	—

зок значению pK (предварительно pK можно оценить как величину pH в точке полунейтрализации). Значение pH буферного раствора должно воспроизводиться в пределах погрешности прибора.

Величину pK исследуемого вещества рассчитывают по уравнению (1.1) (пример такого расчета приведен в табл. 1.9).

Результат как среднее значение из девяти измерений: $pK = 4,12 \pm 0,01$.

Если не требуется вводить поправку на концентрацию ионов водорода (за счет собственной диссоциации), то pK находят как сумму чисел столбцов 2-го и 7-го (табл. 1.9).

В случае, когда измерения pK проводили в неводном растворителе, в экспериментальное значение pH предварительно вводят поправку Δ (табл. 1.7), а затем делают расчет pK .

Полученные данные pK обрабатывают статистически. Расчет pK и ее статистическую оценку можно осуществить также с помощью компьютерных программ.

Определение констант диссоциации по измерениям ЭДС. Определение pK кислот и оснований быстро и с достаточной точностью можно выполнить путем измерения ЭДС указанного выше гальванического элемента, состоящего из стеклянного и хлорсеребряного электродов. Кроме исследуемого вещества в данном случае необходимо вещество-стандарт, pK которого известно.

Сущность методики заключается в измерении ЭДС электродной системы в полунейтрализованных растворах стандартного ($E_{ст}$) и исследуемого (E_x) веществ одинаковой концентрации.

Расчет pK проводят по уравнению:

$$pK = pK_{ст} + \frac{E_{ст} - E_x}{\Theta}, \quad (1.3)$$

где $pK_{ст}$ — показатель константы диссоциации стандартного вещества;

Θ — крутизна водородной функции стеклянного электрода,

$\Theta = 0,059$ В при 25°C .

Методика определения. Готовят растворы стандартного и исследуемого электролитов заданной концентрации. Затем в мерную колбу на 50 мл помещают 30—40 мл раствора стандартной кислоты (основания), приливают 2,5 мл раствора NaOH (HCl), концентрация которого в 10 раз больше, доводят до метки стандартным раствором. Содержимое колбы перемешивают. Приготовленный раствор помещают в электродную ячейку и с помощью pH -метра (иономера) определяют ЭДС. Измерения проводят несколько раз и записывают среднее значение ($E_{ст}$). Аналогично готовят полунейтрализованный раствор исследуемого вещества, находят ЭДС (E_x) и по уравнению (1.3) рассчитывают величину pK . Температуры исследуемого и стандартного растворов не должны отличаться более чем на $1-2^\circ\text{C}$. Кроме того, для получения более точных результатов в качестве стандарта выбирают веще-

ство, pK которого отличается от pK исследуемого соединения не более чем на 1—2 ед. pK . При этом также важно учитывать природу диссоциирующей группы. Значения pK_a некоторых кислот и оснований, которые могут быть использованы в качестве стандарта, приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10

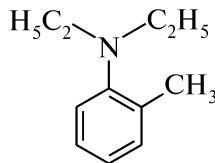
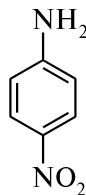
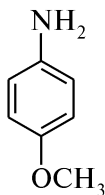
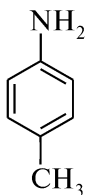
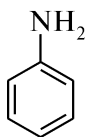
Значения pK_a некоторых кислот и оснований

Кислота	$t, ^\circ\text{C}$	pK_a	Основание	$t, ^\circ\text{C}$	pK_a
Салициловая	25	2,98	Метиламин	25	3,36
Бензойная	25	4,20	Аммиак	25	4,75
Уксусная	25	4,75	Гидразин гидрат	20	5,77
5,5-Диэтилбарбитуровая (барбитал)	25	7,95	Пиридин	20	8,77
Фенол	25	9,98	Анилин	25	9,42

ПРАКТИКУМ

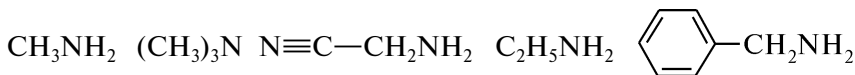
Задание 1. Какими свойствами (кислотными, основными) обладают фенол и его производные (*n*-крезол, *n*-метилсульфонил-фенол и *n*-фторфенол)? Напишите структурные формулы указанных соединений. Определите методом потенциометрического титрования их константы диссоциации. Как влияет на проявление кислотных свойств введение в бензольное ядро фенола метильной, метилсульфонильной групп и атома фтора? Дайте теоретическое обоснование выявленной закономерности.

Задание 2. Объясните, за счет какого структурного фрагмента анилин и его производные (*n*-метиланилин (*n*-толуидин), *n*-метоксианилин, *n*-нитроанилин и *N,N*-диэтил-*o*-толуидин) обладают основными свойствами:



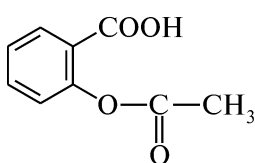
Ответ подтвердите экспериментально, определив константы диссоциации указанных веществ. Результаты измерений поясните с точки зрения электронных влияний заместителей.

Задание 3. Назовите приведенные соединения и укажите, какие кислотно-основные свойства для них характерны:

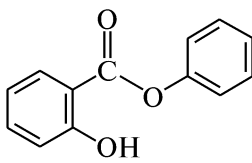


Потенциометрическим методом определите pK этих соединений в воде. Как влияет природа радикала при аминогруппе на величину pK ? Поясните полученный результат.

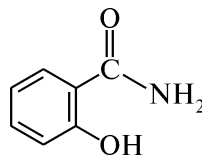
Задание 4. Известно, что pK_a *o*-гидроксibenзойной (салициловой) кислоты в воде при 25 °С равен 2,98 ед. pK . Объясните, как должны изменяться кислотные свойства ее производных:



ацетилсалициловая кислота



фенилсалицилат



салициламид

Ответ мотивируйте. Учитывая природу диссоциирующей группы, в указанных соединениях выберите вещество-стандарт (табл. 1.10) и методом измерения ЭДС экспериментально определите значения pK_a .

Имея данные по кислотности, выскажите свои соображения о возможных побочных эффектах действия препаратов и дайте рекомендации по их устранению.

Задание 5. Будут ли одинаковыми значения pK_a бензойной кислоты в воде, в 50 %-ном (мас. д.) водном этаноле, в 60 %-ном (мас. д.) водном диоксане, в 50 %-ном (мас. д.) водном диметилформамиде? Ответ мотивируйте. Учитывая значения pK_a бензойной кислоты в воде (табл. 1.10) и поправку Δ на изменение кислотности в неводных растворителях (табл. 1.7), рассчитайте pK_a бензойной кислоты в указанных водноорганических смесях. Методом измерения ЭДС с использованием стандартного вещества экспериментально определите pK_a кислоты в неводных растворителях и сравните их с расчетными данными.

Задание 6. Для определения констант диссоциации ацетилсалициловой кислоты выполнили потенциометрическое титрование 10 мл ее водного раствора 0,05M раствором NaOH и получили следующие данные:

V_{NaOH} , мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
pH раствора	2,61	2,79	3,10	3,47	3,92	4,40	5,02	9,33	10,80	11,12	11,25

Постройте интегральную кривую титрования и графически (по точке полунейтрализации) определите pK кислоты. Учитывая величину pK и природу диссоциирующей группы, выберите вещество-стандарт (табл. 1.10) и методом измерения ЭДС экспериментально определите pK_a ацетилсалициловой кислоты.

Задание 7. При потенциометрическом титровании 50 мл водного раствора 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты (барбитала) 0,1M раствором NaOH были получены следующие результаты:

V_{NaOH} , мл	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
pH	7,36	7,58	7,76	7,94	8,12	8,31	8,55

V_{NaOH} , мл	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
pH	8,85	9,57	10,74	11,02	11,21	11,40	11,52

Можно ли, используя полученные результаты, рассчитать рК барбитала по уравнению Гендерсона? Ответ мотивируйте. Предложите метод расчета рК препарата по имеющимся данным. Экспериментально определите величину константы диссоциации препарата и сравните ее с расчетной.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятию «константа диссоциации». Каково ее практическое значение?
2. Какими методами экспериментально определяют константы диссоциации?
3. Опишите методику определения констант диссоциации методом потенциометрического титрования.

1.4.5. ПЛОТНОСТЬ

Плотность вещества является одной из главных величин, характеризующих его свойства. Плотность представляет собой количество массы вещества в объеме. Соответственно *удельный вес* — это отношение веса вещества к его объему. На практике, наряду с абсолютными величинами плотности (в $\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{г}/\text{м}^3$, $\text{г}/\text{л}$ и др.), удельного веса ($\text{Н}/\text{м}^3$, $\text{кгс}/\text{м}^3$ и др.), чаще, особенно для характеристики жидкостей, пользуются безразмерными величинами — *относительной плотностью* и *относительным удельным весом*. Эти величины представляют собой отношение плотности или удельного веса исследуемого вещества к плотности или удельному весу сравниваемого с ним вещества (обычно воды) при 4°C и 101,3 кПа (760 мм рт. ст.). Таким образом, численные значения относительной плотности и относительного удельного веса исследуемого вещества равны при постоянных условиях.

Относительную плотность как важнейшую физическую константу следует приводить наряду с температурой кипения. Плотность имеет важное значение для распознавания многих жидких изомеров, характеристики смесей, вычисления молярной рефракции и т. д.

Поскольку все тела изменяют свой объем в зависимости от температуры, то, естественно, и значения плотности будут колебаться при изменении температуры. Так, при понижении температуры плотность обычно увеличивается, а при повышении — уменьшается. Очень важно, чтобы взвешивание вещества и воды в том же объеме производилось при одной и той же температуре. Различие на 1°C при прочих равных условиях дает ошибку в величине относительной плотности, равную $0,02\text{--}0,1\%$. Стандартная температура, при которой рекомендуется определять плотность, — 20°C . Значение относительной плотности любого вещества, полученное при этой температуре, обозначается d_4^{20} . Если определение плотности проводят при другой температуре t , то относительную плотность d_4^t рассчитывают по формуле:

$$d_4^t = d_4^{20} - d_4^{20} \cdot (1 - D),$$

где d_4^t — относительная плотность жидкости при t , $^\circ\text{C}$;

D — плотность воды, г/см^3 , при t , $^\circ\text{C}$.

Измерение плотности жидкостей производят с помощью прибора *пикнометра* (рис. 1.97, а), позволяющего получать значения плотностей с точностью до четвертого знака. В повседневной практике чаще всего используют *ареометры* (рис. 1.97, б). Существуют целые наборы ареометров, рассчитанные для жидкостей с относительной плотностью меньше единицы. Они очень удобны, так как позволяют определять относительную плотность в широких интервалах. Очень удобны для работы ареометры с вмонтированными в них термометрами, что дает возможность одновременно с определением плотности измерять и температуру среды.

Помимо этих универсальных приборов существует целый ряд других, предназначенных для определения плотностей конкретных жидкостей или растворов. Для определения плотности молока служат *лактометры*. Для определения относительной плотности биологических жидкостей применяют *урометры*. Для определения содержания крепости спирта используют *спиртометры* (спиртомеры), показывающие содержание этилового спирта в градусах, то есть в процентах по объему. Плотность растворов щелочных и кислотных электролитов измеряют *денсиметрами*.

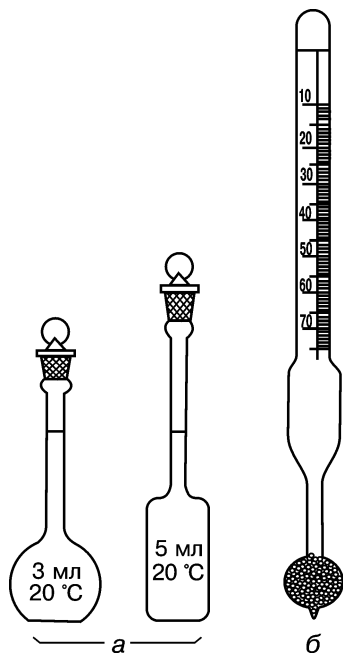


Рис. 1.97. Приборы для измерения плотности:

а — пикнометры; б — ареометр

Методика 1. Определение относительной плотности жидкостей при помощи пикнометров. Пикнометр предварительно моют ацетоном, спиртом и эфиром, после чего высушивают, продувая в него воздух резиновой грушей (груша имеет трубку с капилляром, который вводят в корпус пикнометра). Чистый и сухой пустой пикнометр взвешивают на аналитических весах. Затем определяют «водную константу» пикнометра, то есть массу в объеме пикнометра, приведенную к массе воды при 4 °С (температуре, соответствующей максимальной плотности воды). Для этого небольшое количество воды (дистиллированной) кипятят в стаканчике с целью удаления растворимого в ней воздуха в течение 10—15 мин. Охлажденной до 20 °С водой заполняют пикнометр на 3—5 мм выше метки, нанесенной на шейке. Пикнометр закрепляют в специальном держателе и погружают в стакан с водой так, чтобы уровень воды в шейке пикнометра был ниже уровня воды в термостатирующем стакане (рис. 1.98). В стакан, используемый в качестве термостата, опускают термометр и выдерживают в течение 20 мин при 20 °С. Температуру поддерживают, добавляя по мере надобности теплую воду или кусочки льда (можно использовать специальный стационарный прибор-термостат). Верхнюю часть шейки и шлиф пикнометра тщательно протирают кусочком фильтровальной бумаги. Затем пикнометр закрывают пробкой, вынимают из термостата, тщательно вытирают снаружи и через 20—25 мин взвешивают на аналитических весах. Для вычисления массы воды в объеме пикнометра при 4 °С составляют пропорцию:

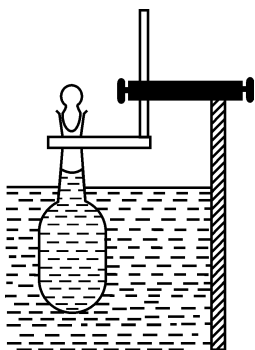


Рис. 1.98. Определение плотности жидкости с помощью пикнометра

Масса воды в объеме пикнометра при 20 °С (величина, полученная при взвешивании)

Масса 1 мл воды при 20 °С (0,998)

Масса воды в объеме пикнометра при 4 °С (x), «водная константа», искомая величина

Масса 1 мл воды при 4 °С (1,00)

«Водная константа» для данного пикнометра — величина постоянная. После определения водной константы пикнометр высушивают, наполняют исследуемым веществом и помещают на 15 мин в термостат. Затем производят взвешивание пикнометра с жидкостью на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Отношение массы вещества данного пикнометра к величине «водной константы» и есть относительная плотность данного вещества d_4^{20} при 20 °С:

$$d_4^{20} = \frac{w}{x},$$

где x — «водная константа» используемого пикнометра; w — масса вещества в объеме данного пикнометра при 20 °С.

Плотность жидкостей с небольшой вязкостью или очень вязких веществ удобнее определять ареометрами, при помощи специальных гидростатических весов Мора или гидростатических пикнометров. Существуют пикнометры-волюмомеры, предназначенные для определения относительной плотности порошкообразных твердых тел. В таких приборах для смачивания твердых веществ применяются бензин и керосин. По разности уровней названных растворителей до и после добавления вещества определяют объем взятой навески. Плотность твердого тела будет равна отношению взятой навески к найденному объему. При выборе растворителя нужно соблюдать основное условие — вещество в нем не должно растворяться.

Методика 2. Определение относительной плотности жидкостей с помощью ареометра. Ареометры (рис. 1.97, б) представляют собой стеклянные трубки с расширением книзу в виде шарика, заполненным дробью или специальной массой. В узкой верхней части ареометра имеется шкала с делениями. Наименьшие значения плотности нанесены на шкале вверху, а наибольшие — внизу, так как глубина погружения ареометра тем больше, чем меньше плотность.

Для определения относительной плотности исследуемую жидкость наливают в стеклянный цилиндр без носика и желательнее без делений, вместимостью от 250 до 500 мл. Размер цилиндра должен соответствовать размеру ареометра. Жидкость нельзя наливать в цилиндр до краев во избежание ее переливания при погружении прибора. Погружать ареометр следует осторожно, не касаясь стенок цилиндра и не выпуская из рук ареометра до тех пор, пока не убедитесь, что он плавает. При определении плотности ареометр должен находиться в центре цилиндра и не касаться дна. Отсчет по делениям шкалы ареометра производят по верхнему мениску жидкости. По окончании работы ареометр промывают в воде, вытирают насухо и убирают в специальный футляр. Ареометры изготавливаются из тонкого стекла, поэтому обращаться с ними следует очень осторожно.

Плотность веществ зависит от их структуры и молекулярной массы. Углеводороды обычно легче воды. Плотность алканов меньше плотности олефинов, а последние обладают меньшей плотностью, чем ацетиленовые углеводороды с тем же числом атомов углерода в молекуле. На величину плотности ненасыщенных углеводородов влияет и положение кратной связи. Перемещение двойной или тройной связи в среднюю часть молекулы влечет за собой увеличение плотности веществ. Введение в молекулы углеводоро-

дов функциональных групп, содержащих кислород, приводит к увеличению плотности, однако ее значение остается меньше единицы. Из всех органических соединений, содержащих кислород, наименьшая плотность у простых эфиров. Соединения, содержащие две и более функциональные группы, обычно тяжелее воды. Плотность, превышающая единицу, наблюдается еще и у насыщенных низкомолекулярных карбоновых кислот (например, у муравьиной и уксусной). Этот факт объясняется ассоциацией молекул этих веществ.

ПРАКТИКУМ

Задание 1. Определите плотность чистого жидкого соединения (трихлорметана, анилина, этилацетата и др.) с помощью пикнометра по методике 1. «Водную константу» пикнометра предварительно определяет лаборант.

Задание 2. Определите крепость этилового спирта с помощью спиртометра по методике 2.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие физические величины соответствуют терминам «плотность» и «удельный вес»?
2. Как изменяется плотность в зависимости от температуры?
3. С помощью каких приборов можно определить плотность веществ?
4. Как правильно определить плотность жидкости с помощью ареометра?

1.4.6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА

Молекулярная масса — сумма масс атомов, входящих в состав данной молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а. е. м.). Это одна из важнейших характеристик вещества, которая используется при исследовании в синтезе высокомолекулярных соединений, для установления строения, идентификации химических веществ, определения содержания отдельных нуклидов, теплоты реакции, молярной концентрации, электропроводности и других величин. Методы, используемые для установления молекулярной массы, зависят от свойств исследуемых веществ.

Для определения молекулярных масс летучих соединений основными методами являются: *масс-спектрометрия*, *хромато-масс-спектрометрия*, *газовая хроматография*. Перечисленные методы позволяют в большинстве случаев установить молекулярную массу с точностью до единицы. Газометрическое определение пригодно для веществ, которые не разлагаются при переходе в парообразное состояние.

Средние значения молекулярных масс полимеров устанавливаются с помощью *осмометрического*, *вискозиметрического*, *седимен-*

тационных методов, которые основаны на коллигативных свойствах разбавленных растворов и не применимы к веществам обычной молекулярной массы.

Метод *изотермической перегонки* растворителя нашел применение для определения молекулярной массы путем установления равновесия молярных концентраций двух веществ в сообщающихся сосудах за счет перегонки растворителя при определенной температуре (*изотермическая дистилляция*) или в замкнутом объеме (*изопестический метод*).

Среди множества различных методов, позволяющих определять молекулярную массу органических веществ, более широкое распространение получили эбулиоскопический, криоскопический и упрощенный криоскопический (Раста) методы. Они позволяют измерять свойства, зависящие только от числа частиц для жидкостей и растворов нелетучих и недиссоциирующих веществ.

В основу перечисленных методов положено применение закона Рауля, согласно которому понижение давления насыщенного пара над жидкостью при растворении в ней нелетучего вещества приводит к понижению температуры начала ее кристаллизации и повышению температуры начала ее кипения.

Эбулиоскопический метод заключается в измерении разности температур кипения чистого растворителя и раствора исследуемого вещества в том же растворителе. Для этого используют специальные термометры Бекмана, позволяющие отмечать изменения температуры с точностью $\pm 0,002$ — $0,003$ °С. Метод применим для исследования стойких веществ с молекулярной массой до 550. Для определения требуется 25—50 мг вещества, точность метода находится в пределах ± 15 %. Молекулярную массу вещества рассчитывают по следующей формуле:

$$M_x = \frac{E \cdot m_x \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta t_{\text{кип}}}, \quad (1.3)$$

где M_x — молекулярная масса исследуемого вещества; E — эбулиоскопическая постоянная растворителя — молярное повышение температуры кипения, которое определяется по стандартному растворенному веществу с точно известной молекулярной массой; m_x — масса растворенного вещества; m_0 — масса растворителя; $\Delta t_{\text{кип}}$ — повышение температуры кипения раствора.

Для наиболее часто употребляемых растворителей значения E приведены в табл. 1.11.

Более высокой точностью характеризуется *криоскопический метод* определения молекулярной массы. В его основу положено измерение с помощью термометра Бекмана изменения температуры плавления растворителя за счет растворения в нем исследуемого вещества. Для определения молекулярной массы до 1500—2000 берут навеску чистого растворителя m_0 и определяют его температу-

Криоскопические и эбулиоскопические постоянные веществ

Вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	K	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	E
Вода	0,00	1,85	100,00	0,51
Анилин	-5,96	5,87	184,30	3,69
Бензол	5,45	5,07	80,20	2,57
1,4-Диоксан	12,34	4,72	100,80	3,20
Диэтиловый эфир	-117,00	1,79	34,60	2,02
Камфора	178,40	39,80	204,00	6,09
Пиридин	-40,00	4,97	115,80	2,69
Уксусная кислота	16,65	3,90	118,50	3,07
Фенол	40,00	7,27	182,10	3,60
Трихлорметан	-63,20	4,90	61,12	3,80

ру замерзания. Затем, расплавив растворитель, в тот же сосуд помещают навеску определяемого вещества m_x и измеряют температуру начала кристаллизации. Навеску выбирают так, чтобы на 100 г растворителя приходилось 20—50 мг вещества. Измерения проводят в криоскопе (рис. 1.99), который снабжен термометром Бекмана (рис. 1.100).

Точность определения молекулярной массы описываемым методом составляет около $\pm 5\%$.

Понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества. Методом криоскопии молекулярную массу растворенного вещества (неэлектролита) M_x рассчитывают по формуле:

$$M_x = \frac{K \cdot m_x \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta t_{зам}}, \quad (1.4)$$

где K — криоскопическая постоянная (молекулярная депрессия), не зависящая от природы растворенного вещества и характеризующая понижение температуры плавления раствора, вызываемое 1 молем растворенного вещества;

$\Delta t_{зам}$ — депрессия, наблюдаемое понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя.

Для повышения точности измерения массы моля в криоскопическом методе используют растворители с достаточно высокими значениями K , которые приведены в табл. 1.11.

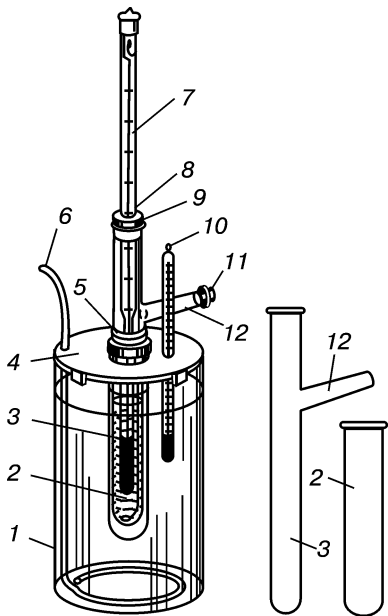


Рис. 1.99. Криоскоп:

1 — стакан; 2 — «рубашка»; 3 — пробирка; 4 — крышка; 5, 9, 11 — пробки; 6, 8 — мешалки; 7 — термометр Бекмана; 10 — термометр; 12 — боковой отросток

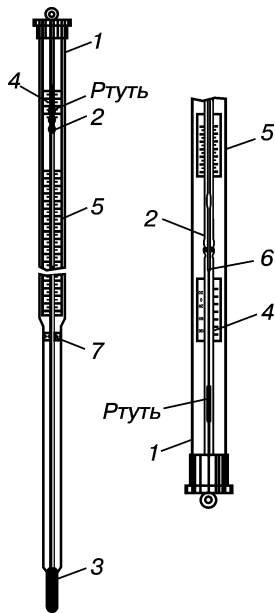


Рис. 1.100. Термометр Бекмана:

1 — дополнительный резервуар; 2 — капилляр; 3 — шарик термометра; 4 — вспомогательная шкала; 5 — основная шкала; 6 — конец капилляра, из которого вытекает ртуть; 7 — корковая прокладка

Методика 1. Перед работой настраивают термометр Бекмана при температуре 0°C (температура тающего льда).

Внимание! С термометром Бекмана обращаться с осторожностью, чтобы его не разбить. Уровень ртути в капилляре должен находиться в верхней части шкалы. Количество ртути в нижнем резервуаре в настроенном термометре должно оставаться постоянным, поэтому между измерениями термометр следует держать в вертикальном положении в сосуде со льдом, не встряхивать.

В стакан 1 помещают охлаждающую смесь, состоящую из небольшого количества воды, льда (или снега) и хлорида натрия (температура смеси от -5 до -7°C). Температуру во время опыта поддерживают постоянной, добавляя лед или натрия хлорид. Пробирку для замораживания 3 заполняют навеской m_0 дистиллированной воды так, чтобы нижний резервуар термометра Бекмана 7 был полностью погружен в воду.

Массу растворителя определяют по разности масс заполненной и пустой пробирок (трубки для замораживания). Затем воду охлаждают до температуры, близкой к замерзанию. Трубку для замораживания с термометром 7 и мешалкой 8 опускают в «рубашку»

ку» 2, которая находится в охлаждающей смеси. Растворитель перемешивают. После падения температура поднимается при появлении первых кристаллов. Отмечают максимальную температуру, которая соответствует температуре замерзания растворителя t_0 . Пробирку для замораживания 3 с термометром 7 извлекают из «рубашки» 2, кристаллы расплавляют, нагревая пробирку 3 рукой. Определение повторяют до получения воспроизводимых результатов (расхождения не должны превышать $\pm 0,005$ °С). Затем аналогично определяют температуру замерзания исследуемого раствора t_x .

Исследуемое вещество осторожно вносят в пробирку для замораживания 3 через боковой отросток 12, чтобы оно не попадало на стенки и термометр. Величину навески m_x подбирают такой, чтобы $\Delta t_{\text{зам}}$ составляла около 0,2 °С. Массу m_x определяют на аналитических весах по разности масс бюкса (или пробирки для взвешивания) до и после взятия из него навески. Определяют $\Delta t_{\text{зам}}$ и рассчитывают молекулярную массу по формуле (1.4).

Высокое значение криоскопической постоянной (молекулярной депрессии) камфоры ($E = 40$ °С · моль⁻¹) позволяет для определения молекулярной массы применять *упрощенный криоскопический метод Раста*. Он заключается в измерении понижения температуры плавления камфоры Δt при растворении в ней исследуемого вещества. Измерение проводят с помощью прибора для определения температуры плавления, который снабжен термометром с ценой деления 0,1 °С.

Метод применим для соединений, растворимых в расплавленной камфоре, стабильных до 190 °С и имеющих молекулярную массу до 300—400. Для анализа требуется 1—5 мг вещества. Точность определения составляет ± 5 —10 %.

Молекулярная масса (M_x) определяется по формуле:

$$M_x = 40 \cdot \frac{m_x \cdot 1000}{m_0 \cdot \Delta t_{\text{зам}}}, \quad (1.5)$$

где m_0 и m_x — масса камфоры и масса исследуемого вещества соответственно.

Неудобство простого и быстрого метода Раста — невозможность его применения для определения легко разлагающихся или летучих веществ из-за высокой температуры плавления растворителя. Чтобы устранить эти недостатки, вместо камфоры можно использовать другое вещество с высокой криоскопической постоянной: циклогексанол ($K = 38,28$, $t_{\text{пл}} = 22,45$ °С). Если растворение не сопровождается химическим взаимодействием с непредельными соединениями, применяют камфен ($K = 31,00$, $t_{\text{пл}} = 44$ °С).

Методика 2. В сухой чистой пробирке при осторожном нагревании сплавляют предварительно взвешенные на аналитических весах около 0,06—0,07 г исследуемого вещества и 0,6—0,7 г камфоры. Затем пробирку убирают из пламени и перемешивают расплав. После

охлаждения и затвердевания массу извлекают на предметное стекло, а затем тщательно измельчают в ступке. Капилляры диаметром около 2 мм набивают: один — размельченным сплавом, другой — пробой чистой камфоры. Затем их закрепляют резиновым кольцом к термометру таким образом, чтобы нижний конец капилляра находился на уровне середины ртутного резервуара термометра. Медленно нагревают прибор. Для определения температуры плавления сплава фиксируют момент исчезновения последнего кристалла с помощью лупы. Продолжают нагревание. Отмечают температуру плавления чистой камфоры. Определение повторяют несколько раз. Расхождения результатов наблюдения не должны превышать $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Молекулярную массу исследуемого вещества рассчитывают по формуле (1.5).

ПРАКТИКУМ

Задание 1. Рассчитайте молекулярную массу веществ, определив с помощью криоскопа по методике 1 понижение температуры замерзания воды после растворения в ней сахарозы, глюкозы, этилового спирта, глицерина, мочевины.

Задание 2. По методике 2 определите изменение температуры плавления сплава камфоры со следующими соединениями: 1) нафталин; 2) ацетаниlid; 3) бензофенон. О чем свидетельствуют различия в $\Delta t_{\text{пл}}$ для каждого вещества? Вычислите массу моля соединения. Рассчитайте относительную ошибку (Δ , %) по формуле

Сравните экспериментальные ($M_{\text{эксп}}$) и литературные ($M_{\text{ист}}$) данные.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какое значение для органических соединений имеет определение молекулярной массы?
2. Связаны ли методы определения молекулярной массы со свойствами органических соединений?
3. В чем заключается криоскопическое определение молекулярной массы?
4. Что такое эбулиоскопическая константа? Свойствами растворителя или растворенного вещества определяется ее величина?
5. Приведите уравнение для расчета массы моля неэлектролита упрощенным криоскопическим методом.

1.4.7. УДЕЛЬНОЕ (ОПТИЧЕСКОЕ) ВРАЩЕНИЕ

Оптической активностью, способностью вращать плоскость поляризации поляризованного луча света, обладают оптически активные вещества. Оптическая активность соединений обусловлена хиральностью их молекул и отсутствием элементов симметрии.

В зависимости от природы оптически активного соединения вращение плоскости поляризации может быть различным по направлению и углу вращения. Если плоскость поляризации вращается по часовой стрелке, направление вращения обозначают знаком «+», если против часовой стрелки — знаком «-». В первом случае вещество называют правовращающим, а во втором — левовращающим. Величину отклонения плоскости поляризации от начального положения, выраженную в угловых градусах, называют *углом вращения* и обозначают греческой буквой α .

Угол вращения зависит от природы и толщины оптически активного вещества, температуры, природы растворителя и длины волны света.

Для сравнительной оценки способности различных веществ вращать плоскость поляризации света вычисляют удельное вращение $[\alpha]_D^t$. *Удельное вращение* — это константа оптически активного вещества, вращение плоскости поляризации монохроматического света, вызванное слоем оптически активного вещества толщиной 1 дм при пересчете на содержание 1 г вещества в 1 мл объема:

$$[\alpha]_D^t = \frac{100\alpha}{l \cdot C},$$

где α — измеряемый угол вращения, град; D — длина волны монохроматического света; t — температура, при которой проводилось измерение; l — толщина слоя, дм; C — концентрация раствора, выраженная в граммах вещества на 100 мл раствора.

Обычно определение удельного вращения проводят при 20 °С и длине волны, соответствующей D -линии натрия ($\lambda = 589,3$ нм).

Для жидких веществ удельное вращение

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

где d — плотность жидкого вещества, г/мл.

Часто вместо удельного вращения рассчитывают *молярное вращение* $[M]_\lambda^t$ по следующей формуле:

$$[M]_\lambda^t = \frac{[\alpha]_D^t M}{100},$$

где M — молекулярная масса.

Измерение угла вращения производят с помощью *поляриметров* (рис. 1.101), которые позволяют получать результаты с точностью $\pm 0,02^\circ$.

Принцип работы поляриметра заключается в следующем: испускаемый от источника — натриевой лампы I — луч рассеянного света проходит через поляризатор Z (призмы Николя) и превращается в плоскополяризованный. Этот луч отличается от естественного тем, что колебания векторов электромагнитного поля происходят в одной плоскости, называемой плоскостью поляри-

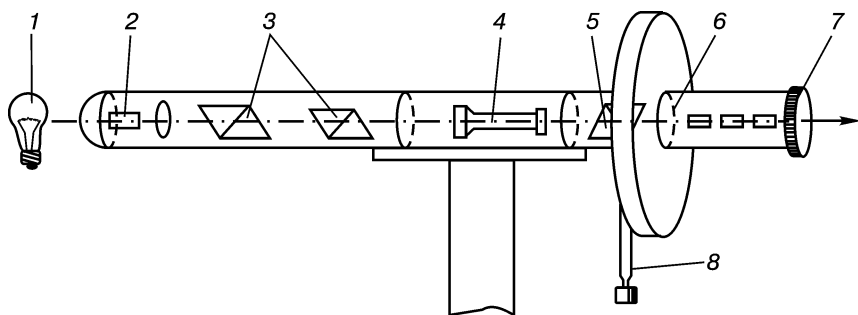


Рис. 1.101. Поляриметр:

1 — источник света; 2 — дихроматический фильтр; 3 — поляризующие призмы Николя (поляризатор); 4 — кювета с раствором вещества; 5 — анализирующая призма Николя (анализатор); 6 — шкала; 7 — окуляр; 8 — рукоятка управления анализатором

зации. На пути поляризованного луча помещают кювету с оптически активным веществом 4, способным вращать плоскость поляризации влево или вправо на определенный угол. Для того чтобы измерить угол поворота α , вмонтирована еще одна призма Николя — анализатор 5. Путем вращения его вправо или влево добиваются полного гашения проходящего луча света. Угол, на который был при этом повернут анализатор, представляет собой наблюдаемое оптическое вращение. Значение угла фиксируют по шкале 6.

Методика измерения. Сначала устанавливают нулевое положение призмы. Для этого в прибор помещают пустую кювету 4, если исследуют чистое жидкое вещество, или трубку, наполненную растворителем. Перед прибором устанавливают электрическую лампочку 1, если прибор имеет вмонтированный желтый светофильтр. Затем приводят призмы анализатора в положение, при котором оба поля зрения имеют равное освещение. Повторяют это три раза и из полученных показаний берут среднее значение, которое и принимают за нулевое положение призмы. После этого помещают трубку с исследуемым раствором или жидкостью и, как было указано выше, снимают показания поляриметра.

Приготовление раствора. Тщательно взвешенный образец массой 0,1—0,5 г растворяют в мерной колбе в 25 мл растворителя. Обычно в качестве растворителей используют воду, этанол, хлороформ. Раствор должен быть прозрачным, не содержать нерастворимых взвешенных частичек и, по возможности, бесцветным. Если получен непрозрачный раствор, его следует обязательно профильтровать через бумажный фильтр, первую порцию фильтрата отбросить, а второй заполнить поляриметрическую трубку и приступить к определению.

Заполнение поляриметрической трубки. Один конец поляриметрической кюветы 4 (рис. 1.101) завинчивают с помощью насадки. Трубку ставят вертикально и заполняют раствором до тех пор, пока над верхним концом трубки не образуется круглый мениск. На конец трубки надвигают стеклянную пластинку так, чтобы в трубке не оставалось пузырьков воздуха, а затем навинчивают латунную насадку.

Внимание! Между стеклянной пластинкой и латунной насадкой кладут резиновую прокладку. Ее нельзя помещать между концом стеклянной трубки и стеклянной прокладкой, поскольку будет нарушен контакт «стекло—стекло».

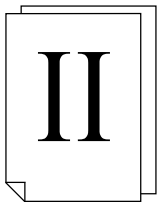
Заполненную раствором поляриметрическую трубку помещают в поляриметр и измеряют вращение, считывая показания шкалы. Проводят не менее трех измерений и полученные данные усредняют. Наблюдаемое вращение вычисляют как разность между полученным и нулевым значениями. Этот результат используют для расчета удельного вращения по одной из приведенных формул. Рассчитанные значения $[\alpha]_D^t$ сравнивают с литературными данными.

ПРАКТИКУМ

Задание. Определите удельное вращение в воде при 20 °С следующих веществ: глюкозы, *D*-рибозы, *L*-аскорбиновой кислоты, арбутина, мальтозы, сахарозы, гликогена, *D*-аскорбиновой кислоты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие органические вещества обладают оптической активностью?
2. Приведите уравнения расчета удельного вращения.
3. Опишите принцип работы поляриметра.



МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Существует два основных подхода к установлению строения органических соединений. Если исследуемое вещество было ранее изучено, для доказательства его структуры определяют физические константы и спектральные характеристики, которые сравнивают с литературными данными. Если же органическое соединение получено впервые, сначала его подвергают качественному и количественному элементному анализу, а затем определяют молекулярную массу.

На основании молекулярной массы и данных элементного анализа устанавливают молекулярную формулу (брутто-формулу) вещества. Наконец, определяют структуру углеродного скелета, природу и положение функциональных групп, устанавливают определенные фрагменты молекулы и расположение атомов в пространстве. Для этих целей используют химические и физические (инструментальные) методы. На основании полученных данных выводят структурную или стереохимическую формулу.

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Качественный элементный анализ органических соединений (обнаружение углерода, водорода, азота, серы, галогенов и фосфора).

2. Инфракрасная спектроскопия (колебательная спектроскопия):

— типы колебаний атомов в молекуле (валентные, деформационные);

— характеристические частоты основных функциональных групп.

3. Спектроскопия в ультрафиолетовом и видимом диапазонах (электронная спектроскопия):

— закон Бугера—Ламберта—Бера;

— типы электронных переходов и их энергия;

— основные параметры полос поглощения;

— смещение полос (батохромный и гипсохромный сдвиги) и обуславливающие их причины;

— изменение интенсивности полос (гипохромный и гиперхромный эффекты).

4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР):

- химические сдвиги сигналов ЯМР;
- спин-спиновое взаимодействие и мультиплетность;
- интегральные характеристики спектров ЯМР;
- протонный магнитный резонанс (ПМР).

5. Масс-спектрометрия:

- фрагментация молекул на ионы;
- молекулярный ион.

6. Дифракционные методы (электронография, рентгенография, нейтронография).

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

<i>Ауксохром</i>	<i>Полоса поглощения</i>
<i>Батохромный сдвиг</i>	<i>Протонный магнитный резонанс</i>
<i>Валентные колебания</i>	<i>Синглет</i>
<i>Внутренний стандарт</i>	<i>Спектр</i>
<i>Гиперхромный эффект</i>	<i>Спектрометр</i>
<i>Гипохромный эффект</i>	<i>Спектрофотометр</i>
<i>Гипсохромный сдвиг</i>	<i>Спин-спиновое взаимодействие</i>
<i>Деформационные колебания</i>	<i>Характеристическая частота</i>
<i>Длина волны</i>	<i>Химический сдвиг</i>
<i>Инфракрасная спектроскопия</i>	<i>Хромофор</i>
<i>Масс-спектрометрия</i>	<i>Частота</i>
<i>Минерализация</i>	<i>Электронная спектроскопия</i>
<i>Молекулярный ион</i>	<i>Ядерный магнитный резонанс</i>
<i>Мультиплет</i>	

II.1. КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Качественный элементный анализ — это совокупность методов, позволяющих установить, из каких элементов состоит органическое соединение. Для определения элементного состава органическое вещество предварительно путем окисления или минерализации (сплавлением со щелочными металлами) превращают в неорганические соединения, которые затем исследуют обычными аналитическими методами.

Обнаружение углерода и водорода. Метод основан на реакции окисления органического вещества порошком меди (II) оксида.

В результате окисления углерод, входящий в состав анализируемого вещества, образует углерода (IV) оксид, а водород — воду. Качественно углерод определяют по образованию белого осадка бария карбоната при взаимодействии углерода (IV) оксида с баритовой водой. Водород обнаруживают по образованию кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ синего цвета.

Методика выполнения. В пробирку 1 (рис. 2.1) помещают порошок меди (II) оксида на высоту 10 мм, добавляют равное количество органического вещества и тщательно перемешивают. В верхнюю часть пробирки 1 помещают небольшой комочек ваты, на который тонким слоем насыпают белый порошок безводного меди (II) сульфата. Пробирку 1 закрывают пробкой с газоотводной трубкой 2 так, чтобы один ее конец почти касался ваты, а второй — погружают в пробирку 3 с 1 мл баритовой воды. Осторожно нагревают в пламени горелки сначала верхний слой смеси вещества с меди (II) оксидом, затем — нижний. При наличии углерода наблюдают помутнение баритовой воды, обусловленное образованием осадка бария карбоната. После появления осадка пробирку 3 удаляют, а пробирку 1 продолжают нагревать до тех пор, пока пары воды не достигнут безводного меди (II) сульфата. В присутствии воды наблюдают изменение окраски кристаллов меди (II) сульфата вследствие образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

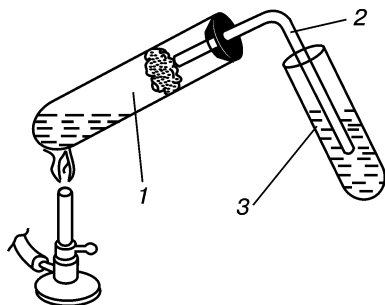
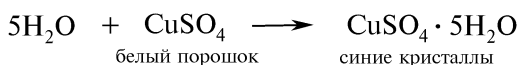
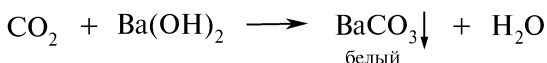
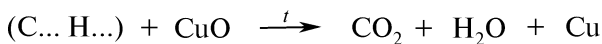


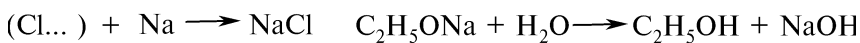
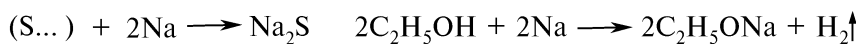
Рис. 2.1. Открытие углерода и водорода



Обнаружение азота, серы и галогенов. Метод основан на сплавлении органического вещества с металлическим натрием. При сплавлении азот переходит в натрия цианид, сера — в натрия сульфид, хлор, бром, йод — в соответствующие натрия галогениды.

Методика сплавления. А. Твердые вещества. Несколько крупинок исследуемого вещества (5–10 мг) помещают в сухую (внимание!) тугоплавкую пробирку и прибавляют небольшой кусочек (величиной с рисовое зернышко) металлического натрия. Смесь осторожно нагревают в пламени горелки, равномерно прогревая пробирку, до образования однородного сплава. Необходимо следить, чтобы натрий плавился вместе с веществом. При сплавлении происходит разложение вещества. Сплавление часто сопровождается небольшой вспышкой натрия и почернением содержимого пробирки от образующихся частичек угля. Пробирку охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 5–6 капель этилового спирта для устранения остатков металлического натрия. Убедившись, что

остаток натрия прореагировал (прекращается шипение при добавлении капли спирта), в пробирку приливают 1—1,5 мл воды и нагревают раствор до кипения. Водно-спиртовой раствор фильтруют и используют для обнаружения серы, азота и галогенов:

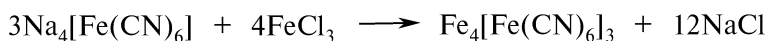
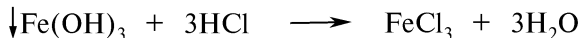
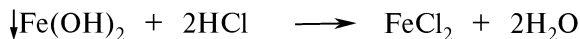
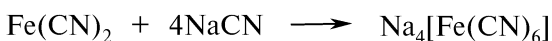
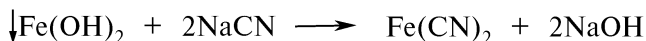
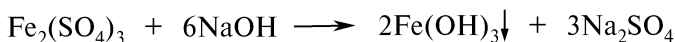
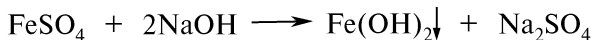


Б. Жидкие вещества. Тугоплавкую пробирку вертикально закрепляют на асбестовой сетке. В пробирку помещают металлический натрий и нагревают до расплавления. При появлении паров натрия по каплям вводят исследуемое вещество. Нагревание усиливают после обугливания вещества. После охлаждения содержимого пробирки до комнатной температуры его подвергают вышеприведенному анализу.

В. Легколетучие и возгоняющиеся вещества. Смесь натрия с испытуемым веществом покрывают слоем натронной извести толщиной около 1 см, а затем подвергают вышеприведенному анализу.

Обнаружение азота. Азот качественно обнаруживают по образованию берлинской лазури — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (синее окрашивание).

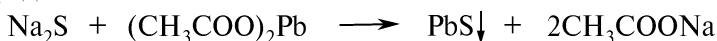
Методика определения. В пробирку помещают 5 капель фильтрата, полученного после сплавления вещества с натрием, и добавляют 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Появление малиново-красного окрашивания указывает на щелочную среду (если окраска не появилась, в пробирку добавляют 1—2 капли 5 %-ного водного раствора натрия гидроксида). При последующем добавлении 1—2 капель 10 %-ного водного раствора железа (II) сульфата, обычно содержащего примесь железа (III) сульфата, образуется грязно-зеленый осадок. Пипеткой наносят 1 каплю мутной жидкости из пробирки на кусочек фильтровальной бумаги. Как только капля впиталась бумагой, на нее наносят 1 каплю 5 %-ного раствора хлороводородной кислоты. При наличии азота появляется синее пятно берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$:



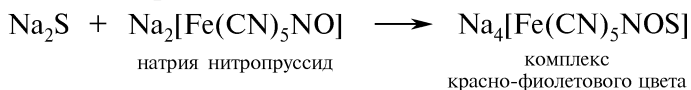
Обнаружение серы. Серу качественно обнаруживают по образованию темно-коричневого осадка свинца (II) сульфида, а также красно-фиолетового комплекса с раствором натрия нитропруссид.

Методика определения. Противоположные углы кусочка фильтровальной бумаги размером 3×3 см смачивают фильтратом, полученным при сплавлении вещества с металлическим натрием (рис. 2.2). На одно из мокрых пятен, отступая 3—4 мм от его границы, наносят каплю 1 %-ного раствора свинца (II) ацетата.

На границе соприкосновения появляется темно-коричневое окрашивание, обусловленное образованием свинца (II) сульфида:



На границу другого пятна наносят каплю раствора натрия нитропруссид. На границе «вытеков» появляется интенсивное красно-фиолетовое окрашивание, постепенно изменяющее цвет:



Обнаружение серы и азота при совместном присутствии. В ряде органических соединений, содержащих азот и серу, открытию азота мешает присутствие серы. В этом случае используют несколько видоизмененную методику определения азота и серы, основанную на том, что при нанесении на фильтровальную бумагу водного раствора, содержащего натрия сульфид и натрия цианид, последний распределяется по периферии мокрого пятна. Данная методика требует определенных навыков работы, что затрудняет ее применение.

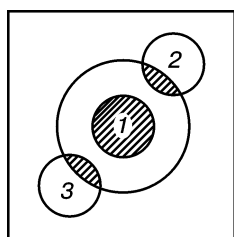


Рис. 2.3. Открытие азота и серы при совместном присутствии:

1 — капля раствора железа (II) сульфата; 2 — капля раствора свинца ацетата; 3 — капля раствора натрия нитропруссид

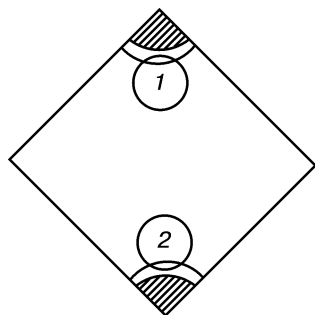


Рис. 2.2. Открытие серы капельным путем:

1 — капля раствора свинца (II) ацетата; 2 — капля раствора натрия нитропруссид

Методика определения. В центр фильтровальной бумаги размером 3×3 см по каплям наносят фильтрат до образования бесцветного мокрого пятна диаметром около 2 см. Затем в центр пятна (рис. 2.3) наносят 1 каплю 5 %-ного раствора железа (II) сульфата. После того как капля впитается, в центр наносят 1 каплю 5 %-ного раствора хлороводородной кислоты. При наличии азота появляется синее пятно берлинской лазури. Затем по перифе-

рии мокрого пятна наносят 1 каплю 1 %-ного раствора свинца (II) ацетата, а на противоположной стороне пятна — 1 каплю раствора натрия нитропруссиды $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Если присутствует сера, в первом случае на месте соприкосновения «вытеков» появится темно-коричневое пятно, во втором случае — пятно красно-фиолетового цвета. Уравнения реакций приведены выше.

Обнаружение галогенов. А. Проба Бейльштейна. Метод обнаружения атомов хлора, брома и йода в органических соединениях основан на способности меди (II) оксида при высокой температуре разлагать галогенсодержащие органические соединения с образованием меди (II) галогенидов:

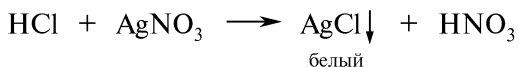
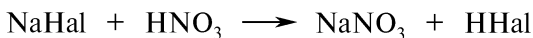


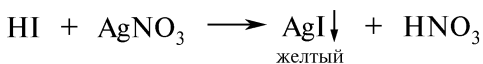
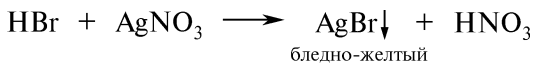
Анализируемую пробу наносят на конец предварительно прокаленной медной проволоки и нагревают в несветящемся пламени горелки. При наличии в пробе галогенов образующиеся меди (II) галогениды восстанавливаются до меди (I) галогенидов, которые, испаряясь, окрашивают пламя в сине-зеленый (CuCl , CuBr) или зеленый (CuI) цвет. Фторорганические соединения не окрашивают пламя, так, как меди (I) фторид нелетуч. Реакция неизбежна в связи с тем, что определению мешают нитрилы, мочевины, тиомочевина, отдельные производные пиридина, карбоновые кислоты, ацетилацетон и др. При наличии щелочных и щелочноземельных металлов пламя рассматривают через синий светофильтр.

Ион фтора обнаруживают по обесцвечиванию или желтому окрашиванию ализаринциркониевой индикаторной бумаги после подкисления пробы Лассена уксусной кислотой.

Б. Обнаружение галогенов с помощью нитрата серебра. Галогены обнаруживают в виде галогенид-ионов по образованию хлопьевидных осадков серебра галогенидов различного цвета: серебра хлорид — белый, темнеющий на свету осадок; серебра бромид — бледно-желтый; серебра йодид — осадок интенсивно-желтого цвета.

Методика определения. К 5—6 каплям фильтрата, полученного после сплавления органического вещества с натрием, добавляют 2—3 капли разбавленной азотной кислоты. Если вещество содержит серу и азот, раствор кипятят в течение 1—2 мин для удаления сероводорода и синильной кислоты, которые мешают определению галогенов. Затем прибавляют 1—2 капли 1 %-ного раствора серебра нитрата. Появление белого осадка свидетельствует о присутствии хлора, бледно-желтого — брома, желтого — йода:

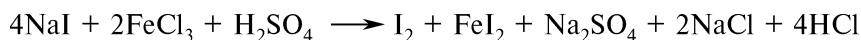
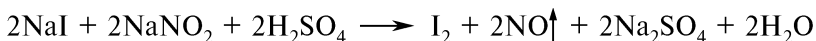




Если необходимо уточнить, присутствует бром или йод, надо осуществить следующие реакции:

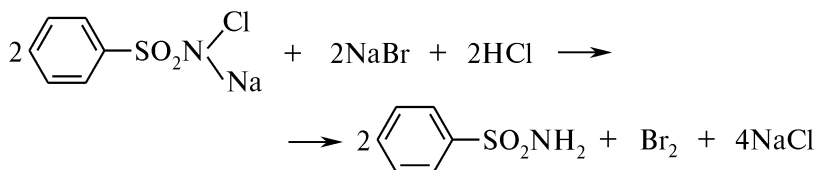
1. К 3—5 каплям фильтрата, полученного после сплавления вещества с натрием, добавляют 1—2 капли разбавленной серной кислоты, 1 каплю 5 %-ного раствора натрия нитрита или 1 %-ного раствора железа (III) хлорида и 1 мл хлороформа.

При взбалтывании в присутствии йода хлороформный слой окрашивается в фиолетовый цвет:



2. К 3—5 каплям фильтрата, полученного после сплавления вещества с натрием, добавляют 2—3 капли разведенной хлороводородной кислоты, 1—2 капли 5 %-ного раствора хлорамина и 1 мл хлороформа.

В присутствии брома хлороформный слой окрашивается в желто-бурый цвет:

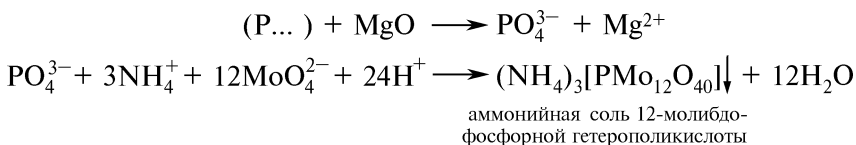


В. Открытие галогенов по методу Степанова. Основано на переводе ковалентносвязанного галогена в составе органического соединения в ионное состояние действием металлического натрия в спиртовом растворе (см. опыт 20).

Обнаружение фосфора. Один из методов обнаружения фосфора основан на окислении органического вещества магния оксидом. Органически связанный фосфор переходит в фосфат-ион, который затем обнаруживают реакцией с молибденовой жидкостью.

Методика определения. Несколько крупинок вещества (5—10 мг) смешивают с двойным количеством магния оксида и озоляют в фарфоровом тигле сначала при умеренном, а затем при сильном нагревании. После охлаждения золу растворяют в концентрированной азотной кислоте, 0,5 мл полученного раствора переносят в пробирку, добавляют 0,5 мл молибденовой жидкости и нагревают.

Появление желтого осадка аммония фосфомолибдата $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ указывает на присутствие в составе органического вещества фосфора:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие методы используются для минерализации органических соединений? Почему невозможно открытие химических элементов непосредственно в органических соединениях?
2. Какова особенность сплавления жидких веществ с металлическим натрием?
3. На чем основано открытие углерода и водорода в органических соединениях?
4. Какая особенность цианид-ионов положена в основу открытия азота в органических соединениях?
5. Напишите уравнения реакций, используемых для открытия сульфид-ионов в органическом веществе.
6. Какая качественная реакция используется для открытия галогенид-ионов? Возможно ли открытие галогенов непосредственно в органических соединениях?
7. Что такое проба Бейльштейна? Какова область ее применения?
8. Как открыть азот в органических соединениях в присутствии серы? Почему сера мешает открытию азота? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

II.2. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время производятся сравнительно недорогие и простые в использовании приборы для работы в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. После специальной подготовки студенты под контролем оператора снимают ИК-спектры и электронные спектры поглощения. Конструкции масс- и ЯМР-спектрометров сложнее, они значительно дороже и требуют от работающего специальных знаний и углубленной подготовки. По этой причине работу на этих приборах могут осуществлять только операторы, а студенты используют уже готовые спектрограммы.

Существует несколько типов спектрофотометров (СФ-4, СФ-4А, СФ-16, СФ-26, СФ-46), которые производятся в России для измерения электронных спектров поглощения.

Спектрофотометр СФ-46 — модель прибора нерегистрирующего типа (измерение пропускания исследуемого образца производится при фиксированной длине волны излучения). Его рабочий диапазон составляет 190—1100 нм. Прибор снабжен процессором, позволяю-

щим одновременно измерять оптическую плотность, определять концентрацию раствора и скорость изменения оптической плотности.

Автоматические (регистрирующие) спектрофотометры СФ-2М, СФ-10, СФ-14, СФ-18, производящие запись спектра на бланк в виде графика, предназначены для работы в видимой области (диапазон СФ-18 — 400—750 нм). Приборы СФ-8, СФ-20 — автоматические спектрофотометры для работы в ближней УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра (195—2500 нм).

Большое распространение в странах СНГ получили приборы фирмы «Carl Zeiss» (Германия): Specord UV-VIS, Specord M40 UV-VIS. Более совершенная модель — Specord M40 UV-VIS — работает под управлением процессора. Результаты измерений выдаются в числовом виде на цифровой индикатор или термopечать либо регистрируются в виде графика на самописце.

Среди спектрофотометров зарубежного производства также широко известны приборы фирм «Perkin Elmer» (США, Англия), «Philips» (рис.2.4), «Beckman» (США) и др.

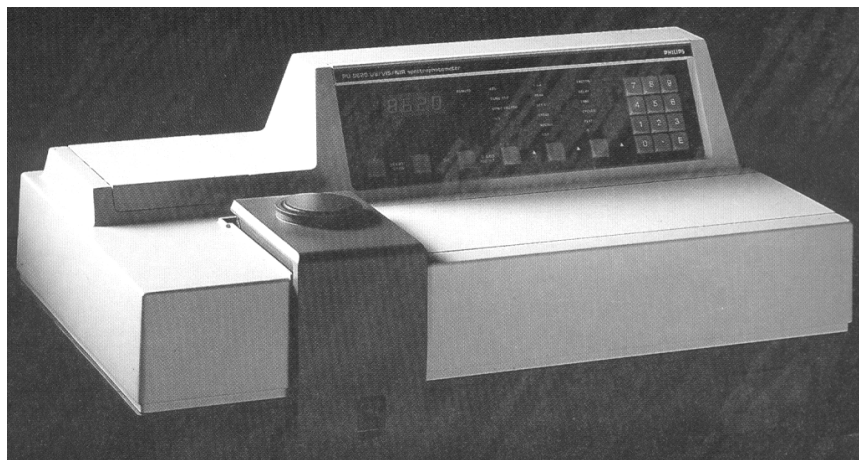


Рис. 2.4. Спектрофотометр фирмы «Philips» (США) PU 8620 UV/VIS/NIR

Управление работой этих приборов и обработка результатов измерений осуществляется с помощью мини-ЭВМ. Спектры выдаются на экран графического дисплея и на графopостроитель.

В наиболее совершенных моделях предусматривается возможность математической обработки спектральных данных на ЭВМ, что значительно повышает эффективность работы по расшифровке спектров.

Для инфракрасной области спектра в СССР производились ИК-спектрофотометр ИКС-29 и спектрометры МКС-31, ИСМ-1. В настоящее время используются приборы ИР-10, Specord IR-75, Specord M-80 (рис. 2.5) производства Германии, а также приборы

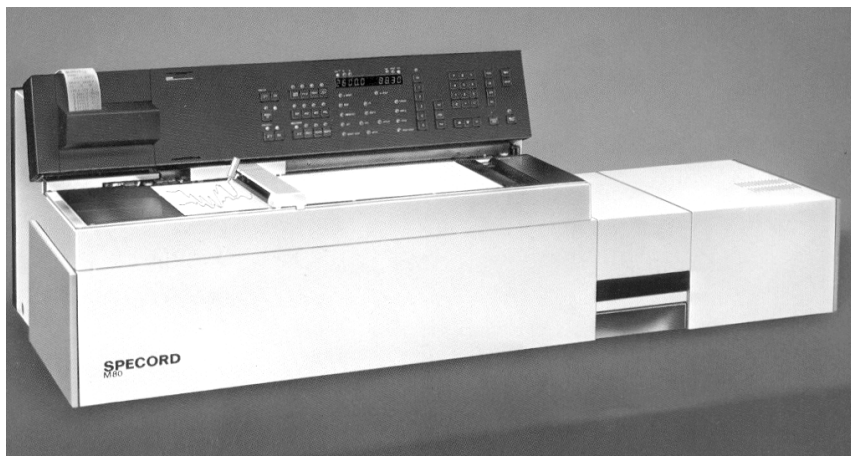


Рис. 2.5. Спектрофотометр фирмы «Carl Zeiss» (Германия) Specord M-80 таких фирм, как «Beckman», «Perkin Elmer» (США), «Shimadzu» и «Hitachi» (Япония).

Для нужд спектроскопии ЯМР разработаны различные модели приборов с рабочими частотами 40—600 МГц. Для получения качественных спектров необходимо, чтобы приборы имели мощные электромагниты или магниты постоянного тока с устройствами,

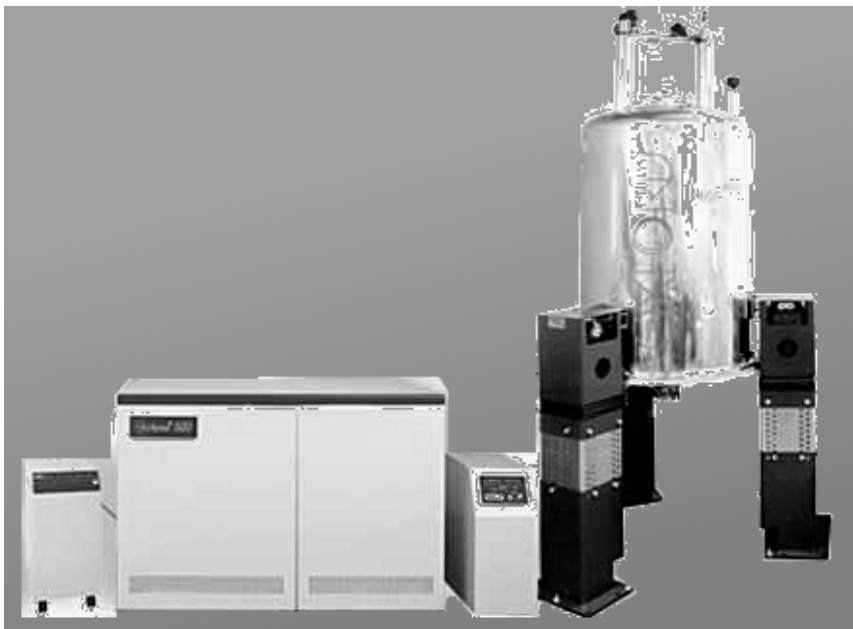


Рис. 2.6. ЯМР-спектрометр фирмы «Jeol» (США) Eclipse⁺



Рис. 2.7. Масс-спектрометр фирмы «Finnigan» (Великобритания) MAT900 XL

обеспечивающими высокую однородность и стабильность магнитного поля. Эти конструктивные особенности усложняют работу спектрометра и увеличивают его стоимость, поэтому ЯМР-спектроскопия — менее доступный метод, чем колебательная и электронная спектроскопия.

Среди ЯМР-спектрометров можно выделить модели фирм «Bruker», «Hitachi», «Varian» и «Jeol» (рис. 2.6).

В СНГ масс-спектрометры производят Сумской завод электронных микроскопов и Орловский завод научных приборов. Среди зарубежных фирм выпуском масс-спектрометров занимаются фирмы «Nermag», «Finnigan» и др.

За рубежом широко применяются масс-спектрометры, сочлененные с хроматографом — прибором, позволяющим автоматически разделять сложные смеси веществ. Эти приборы, называемые хроматомасс-спектрометрами (рис. 2.7), позволяют эффективно проводить анализ многокомпонентных смесей органических соединений.

Спектрофотометры СФ-26, СФ-46. Однолучевые спектрофотометры СФ-26 и СФ-46 предназначены для измерения пропускания и оптической плотности растворов и твердых веществ в диапазоне 186—1100 нм.

Спектрофотометр СФ-26 поставляется в двух вариантах комплектации: основном и дополнительном, включающем цифровой вольтметр Щ-1312, который предназначен для измерения пропускания и оптической плотности.

Оптическая схема. В основе отечественных однолучевых спектрофотометров от СФ-4 до СФ-26 лежит общая принципиальная оптическая схема (рис. 2.8), за исключением позиций 6—10 для СФ-26. Свет от источника 1 попадает на зеркальный конденсатор 2, затем

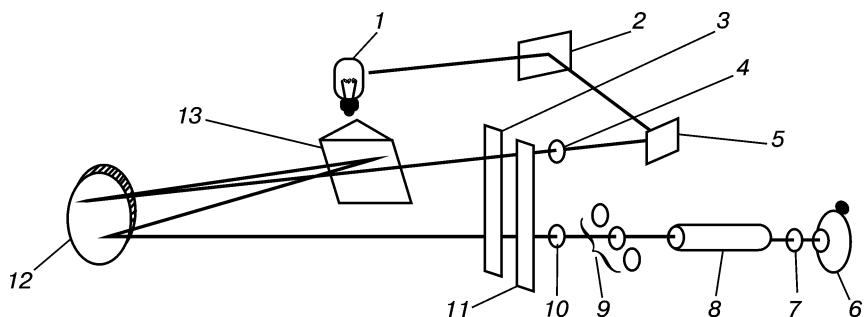


Рис. 2.8. Оптическая схема однолучевого спектрофотометра:

1 — источник света; 2 — зеркальный конденсатор; 3 — входная щель; 4, 7 — защитные пластинки; 5 — зеркало; 6 — фотоэлемент; 8 — кювета с исследуемым или стандартным раствором; 9 — фильтры; 10 — кварцевая линза; 11 — выходная щель; 12 — зеркальный объектив; 13 — кварцевая призма

на плоское зеркало 5. Зеркало отклоняет поток лучей на 90° и направляет его в щель 3, защищенную пластинкой 4.

Свет, прошедший через щель, далее попадает на диспергирующую призму 13, разлагающую его в спектр. Диспергированный поток направляется обратно на объектив, который фокусирует лучи в щель 11. Призма соединена с помощью специального механизма со шкалой длин волн. Поворачивая призму вращением соответствующей рукоятки на выходе монохроматора, получают монохроматический поток света заданной длины волны, который, пройдя щель 11, кварцевую линзу 10, фильтр 9, поглощающий рассе-

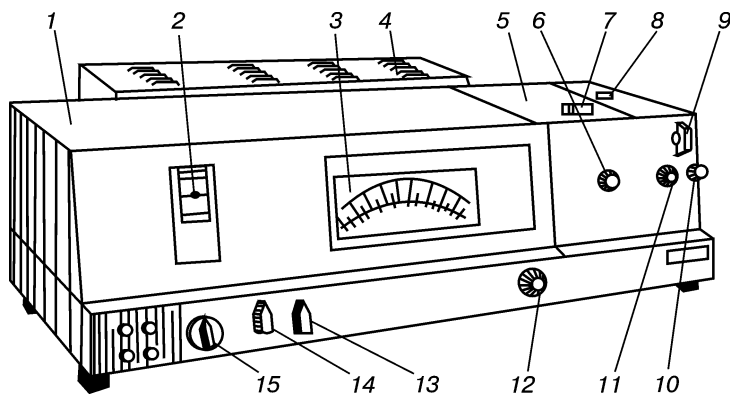


Рис. 2.9. Внешний вид спектрофотометра СФ-26:

1 — монохроматор; 2 — шкала длин волн; 3 — измерительный прибор; 4 — осветитель с источником излучения и стабилизатором; 5 — кюветное отделение; 6 — рукоятка перемещения каретки с кюветами; 7 — камера с фотоприемниками и усилителем; 8 — рукоятка переключения фотоприемников; 9 — рукоятка установки чувствительности; 10 — рукоятка установки на «0»; 11 — рукоятка шторки; 12 — рукоятка раскрытия входной и выходной щелей (щели открываются в пределах 0,01–2 мм); 13 — рукоятка «Отсчет»; 14 — рукоятка компенсации; 15 — рукоятка шкалы длин волн

янный свет, эталон (или образец) 8 и защитную пластинку 7, попадает на светочувствительный слой фотоэлемента 6.

В приборе СФ-26 (рис. 2.9) после линзы 10 (см. рис. 2.8) свет проходит через эталон (или образец), линзу и с помощью поворотного зеркала собирается на светочувствительном слое одного из фотоэлементов: сурьмяно-цезиевого (для измерений в области 186—650 нм) или кислородно-цезиевого (для измерений в области 600—1100 нм).

Источниками сплошного излучения, обеспечивающими широкий диапазон работы прибора, служат дейтериевая лампа (в области 186—350 нм) и лампа накаливания (в области 110—320 нм).

Устройство прибора СФ-26 и принцип измерений. Измерение пропускания (оптической плотности) исследуемого объекта производят относительно эталона, пропускание которого принимается за 100 %, а оптическая плотность — равной 0. Прибор СФ-26 может комплектоваться приставкой ПДО-5, позволяющей снимать спектры диффузного отражения твердых образцов.

Спектрофотометр СФ-46. Однолучевой спектрофотометр СФ-46 (рис. 2.10) со встроенной микропроцессорной системой предназначен для измерения пропускания (оптической плотности) жидких и твердых веществ в области 190—1100 нм. Диспергирующим элементом служит дифракционная решетка с переменным шагом и криволинейным штрихом. Источники и приемники излучения те же, что и в приборе СФ-26.

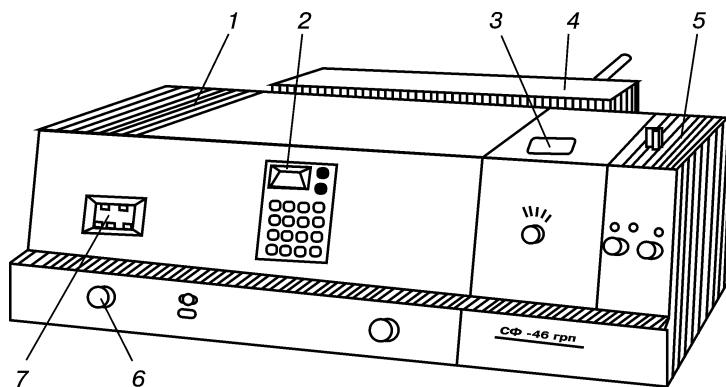


Рис. 2.10. Внешний вид спектрофотометра СФ-46:

1 — монохроматор; 2 — микропроцессорная система; 3 — кюветное отделение; 4 — осветитель; 5 — камера с фотоприемниками и усилителями; 6 — рукоятка вращения дифракционной решетки; 7 — шкала длин волн

Устройство прибора СФ-46 и принцип измерений. В спектрофотометре обеспечены следующие режимы работ: измерение пропускания T , оптической плотности A , концентрации C , скорости изменения оптической плотности $A/\Delta\tau$. Принцип измерений — общий для всех однолучевых спектрофотометров.

ПРАКТИКУМ

Измерение электронного спектра поглощения органического соединения на спектрофотометре СФ-46

Порядок работы. 1. Включают спектрофотометр и приступают к работе через 20—30 мин после того, как прибор прогреется.

2. Устанавливают в держатель от одного до трех исследуемых образцов, в четвертую позицию держателя может быть установлен контрольный образец. Помещают держатель на каретку в кюветное отделение.

3. Устанавливают требуемую длину волны, вращая рукоятку длин волн. Если при этом шкала повернется на большое значение, возвращают ее назад на 5—10 нм и снова подводят к требуемому делению.

4. Устанавливают в рабочее положение фотоэлемент и источник излучения, соответствующие выбранному спектральному диапазону измерения.

5. Перед каждым новым измерением, когда неизвестно выходное напряжение, устанавливают ширину щели 0,15 нм во избежание засвечивания фотоэлементов.

6. Снимают показания при плотно закрытой крышке кюветного отделения. Открывают крышку только в случае, если рукоятка переключателя шторки установлена в положение «ЗАКР».

Измерение коэффициента пропускания

Порядок работы. 1. Устанавливают рукоятку переключателя шторки в положение «ЗАКР».

2. Нажимают клавишу «Ш (0)». На фотометрическом табло должно высветиться значение сигнала в вольтах, пропорциональное значению темного тока фотоэлемента.

3. Устанавливают рукояткой регулирования темного тока «НУЛЬ» на фотометрическом табло числовое значение в диапазоне 0,05—0,1. Показания с табло снимают, нажимая на клавишу «Ш (0)» до появления значения, отличающегося от предыдущего не более чем на 0,001. Последнее показание заносится в память микропроцессорной системы (МПС) и остается там до следующего нажатия клавиши «Ш (0)».

4. Устанавливают на пути потока излучения контрольный образец с помощью рукоятки перемещения каретки. При отсутствии контрольного образца измерения проводятся относительно воздуха.

5. Устанавливают рукоятку переключения шторки в положение «ОТКР».

6. Нажимают клавишу «К (1)» и снимают показание с фотометрического табло. Слева на табло высвечивается индекс «1». Показание должно быть в пределах 0,5—5,0. Если оно меньше 0,5, увеличивают ширину щели; если больше 5,0, на табло высвечивается индекс «П». В этом случае уменьшают ширину щели и нажимают клавишу «К (1)» несколько раз до появления показания, отличающегося от предыдущего не более чем на 0,001.

7. Нажимают клавишу «τ (2)». При этом на фотометрическом табло должно появиться показание $100,0 \pm 0,1$, а слева — индекс «2». Если показание имеет другое значение, еще раз вводят значение сигнала сравнения, нажав клавишу «К (1)».

8. Нажимают клавишу «Ц/Р», при этом наблюдают свечение индикатора режима «Ц». Нажмите клавишу «τ (2)». Спектрофотометр переходит в циклический режим измерения, производит измерение образца каждые 5 с и высвечивает результат измерения.

9. Устанавливают поочередно на пути потока излучения измеряемые образцы, перемещая каретку рукояткой, и для каждого образца при появлении значения, отличающегося от предыдущего не более чем на 0,1, снимают показания с фотометрического табло.

10. При проведении непродолжительных измерений, в течение которых сила темнового тока не меняется, можно не вводить эту величину в память МПС при каждом измерении. В этом случае ко всем последующим измерениям, начиная со второго, приступают с операций п. 4.

Определение оптической плотности

Порядок работы. 1. Выполняют операции, указанные в п. 1—6 предыдущего измерения.

2. Нажимают клавишу «D (5)». На фотометрическом табло должно появиться показание $0,000 \pm 0,001$, а слева индекс «5».

3. Выполняют операции, указанные в п. 8—9 предыдущего измерения, и снимают показания с фотометрического табло.

4. Измеряют электронный спектр поглощения предложенного образца, строят график зависимости оптической плотности или коэффициента пропускания от длины волны. Делают выводы о поглощательной способности исследуемого вещества в различных областях ультрафиолетового и видимого света.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите виды электромагнитного излучения.

2. Какие процессы происходят в веществе при поглощении ультрафиолетового и видимого света? Как устроен УФ-спектрофотометр?

3. Какие процессы происходят в веществе при поглощении инфракрасного света? Опишите конструкцию ИК-спектрофотометра.

4. Что происходит с веществом при поглощении радиочастотного излучения? Объясните принцип действия ЯМР-спектрометра.

5. Чем отличается масс-спектрометрия от УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии? Какова конструкция масс-спектрометра?

6. Как принято изображать УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектры? Какие величины откладываются по оси абсцисс и какие — по оси ординат? Какими параметрами характеризуются сигналы спектра?

7. Чем отличаются ИК-спектры первичных, вторичных и третичных аминов? Какой из приведенных спектров соответствует *втор*-бутиламину, а какой — диэтиламину (рис. 2.11)? Сделайте отнесение возможно большего числа полос в ИК-спектрах. Соберите шаростержневые модели этих соединений и покажите, как происходят валентные и деформационные колебания.

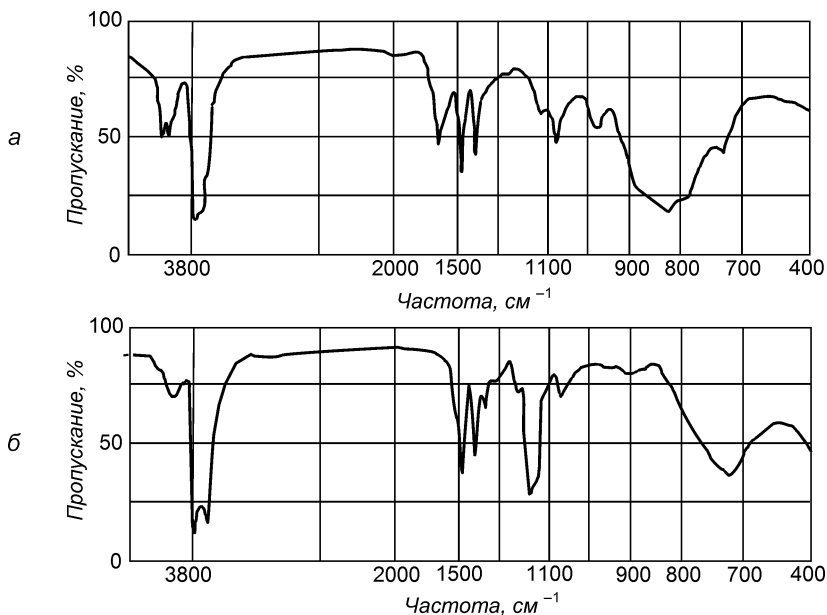


Рис. 2.11. ИК-спектры *втор*-бутиламина и диэтиламина

8. Определите строение соединения состава C_2H_6O по данным ИК-спектра (рис. 2.12).

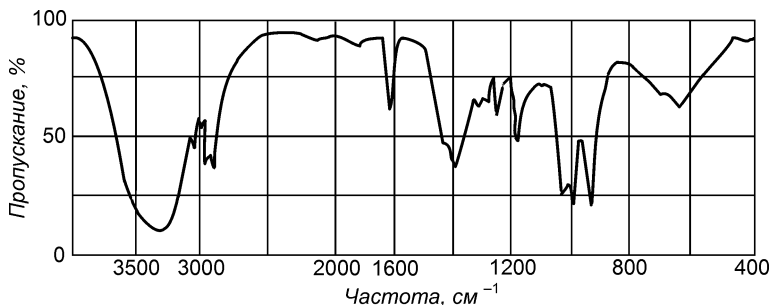


Рис. 2.12. ИК-спектр соединения состава C_2H_6O

9. Проведите отнесение характеристических частот пентана и 2-нитропропана. По каким полосам можно установить наличие в органическом веществе нитрогруппы (рис. 2.13)?

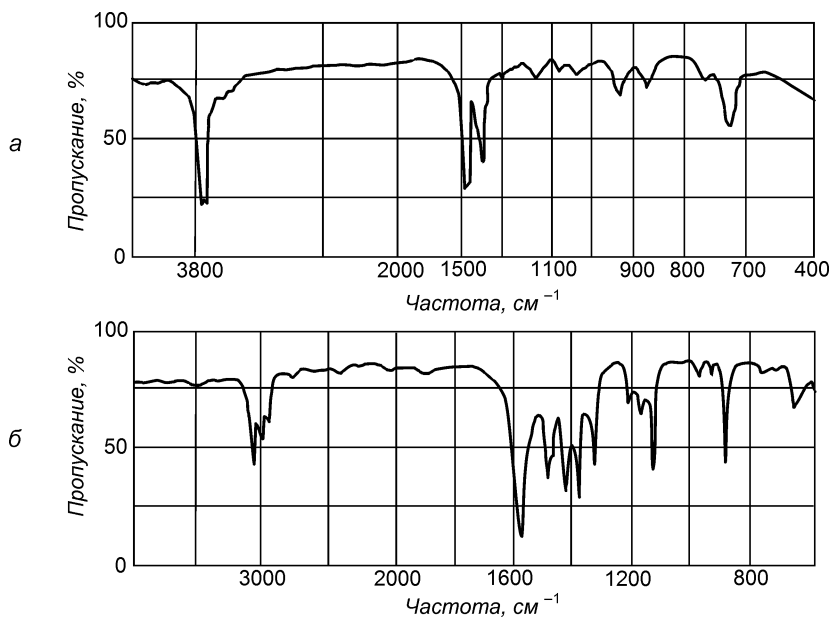


Рис. 2.13. ИК-спектры: пентана (а) и 2-нитропропана (б)

10. Определите, какой из приведенных спектров соответствует *n*-бутиловому спирту, а какой — диэтиловому эфиру (рис. 2.14).

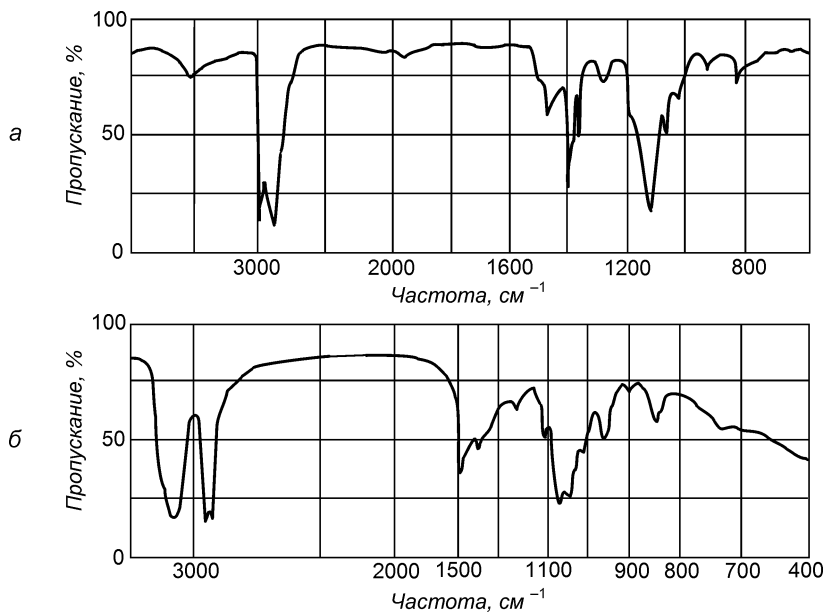


Рис. 2.14. ИК-спектры *n*-бутилового спирта и диэтилового эфира

11. Определите, какие из приведенных на рис. 2.15 спектров соответствуют этанолу, этаналу и уксусной кислоте.

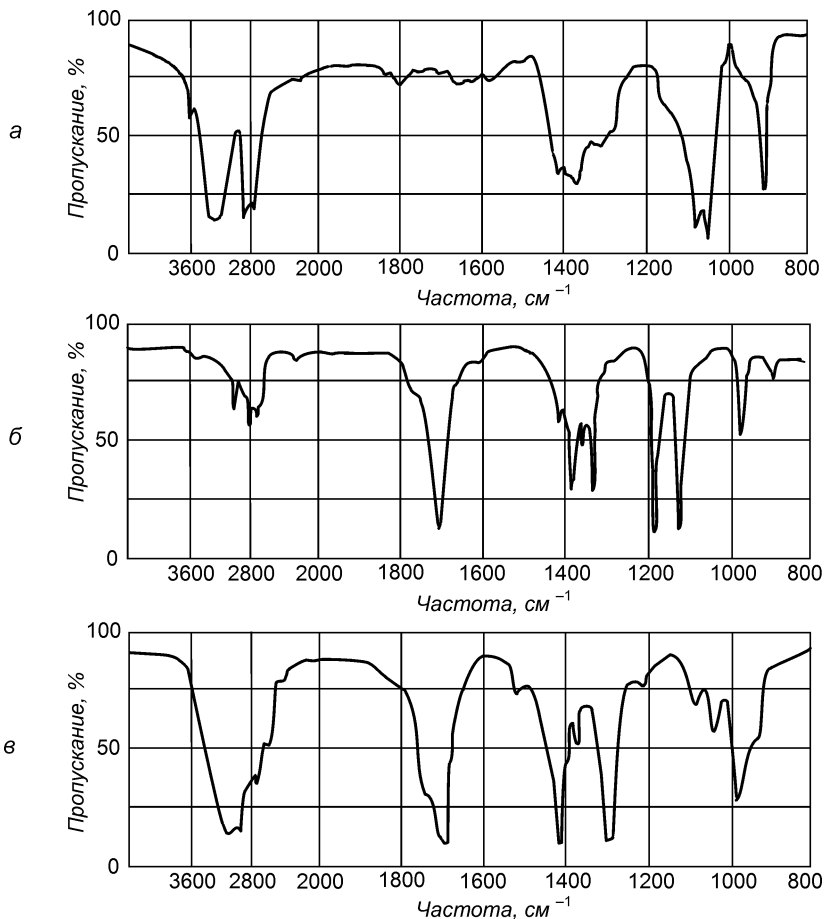
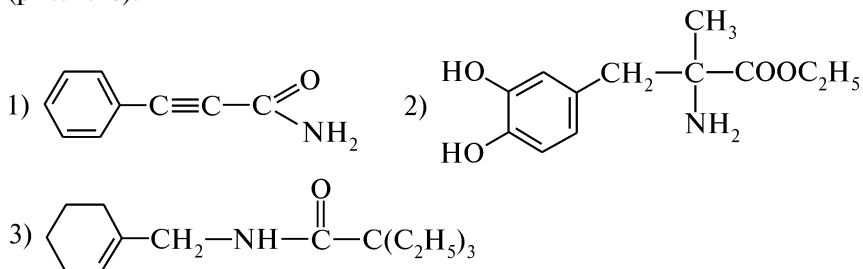


Рис. 2.15. ИК-спектры этанола, этанала и уксусной кислоты

12. Соотнесите данные ИК-спектров со структурами веществ (рис. 2.16):



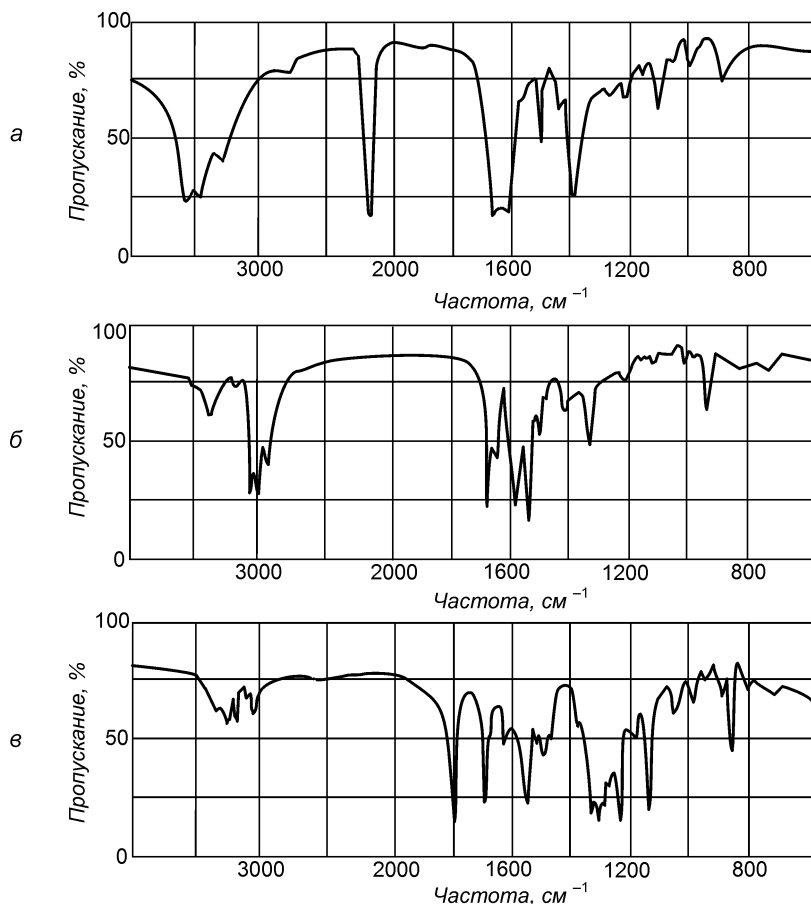


Рис. 2.16. ИК-спектры производных карбоновых кислот

13. В приведенном ИК-спектре этилбензола (рис. 2.17) укажите, какие характеристические полосы соответствуют колебаниям связей ароматического кольца и связей С—Н алифатического радикала.

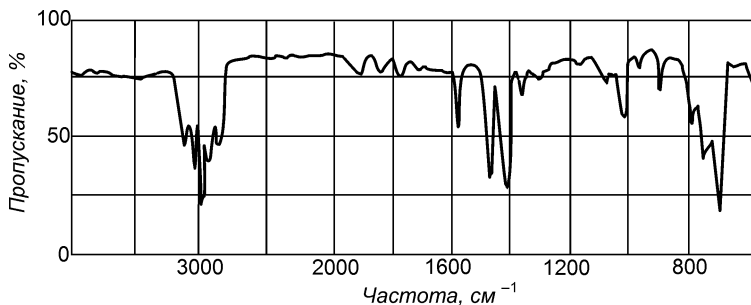


Рис. 2.17. ИК-спектр этилбензола

14. Какой из спектров, приведенных на рис. 2.18, соответствует метилбензоату, а какой — бензонитрилу? Укажите характеристические частоты сложноэфирной и нитрильной групп.

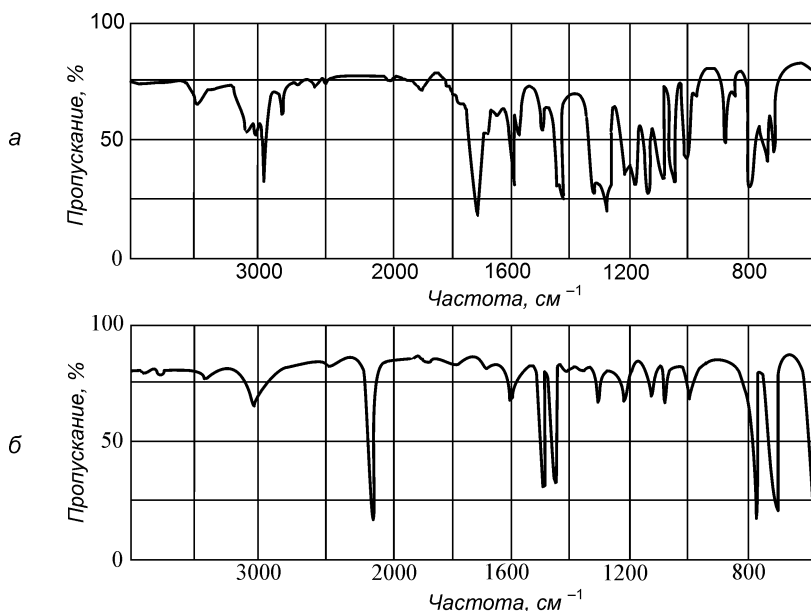


Рис. 2.18. ИК-спектры метилбензоата и бензонитрила

15. В какой области ИК-спектра находятся полосы поглощения, вызванные колебаниями атомов карбоксильной группы? Докажите, можно ли по ИК-спектру различить валентные колебания гидроксильной группы спирта и карбоновой кислоты, карбонильной группы кетона и кислоты.

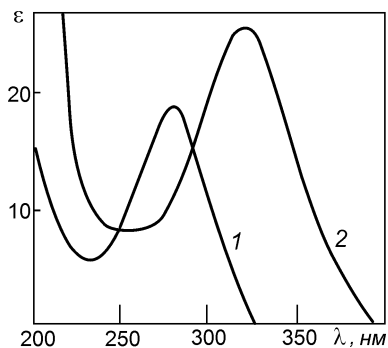


Рис. 2.19. УФ-спектры метилэтилкетона и винилметилкетона

ния гидроксильной группы спирта и карбоновой кислоты, карбонильной группы кетона и кислоты.

16. В УФ-спектрах этилена, пропилена, *цис*-бутена-2, *транс*-бутена-2 наблюдаются интенсивные полосы поглощения, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу при $\lambda_{\max} = 175, 177, 163, 173$ нм. Определите из приведенных соединений, какая полоса соответствует какому алкену.

17. Какова структурная формула соединения C_7H_9N , УФ-спектр которого мало отли-

чается от УФ-спектра бензола, а в ИК-спектре имеются полосы поглощения при 3370 и 3290 см^{-1} ?

18. Чем отличаются электронные спектры насыщенных и ненасыщенных соединений? Рассмотрите строение хромофоров в молекулах метилэтилкетона и винилметилкетона. Какой из приведенных спектров соответствует метилэтилкетону, а какой — винилметилкетону? По спектрам определите положение, интенсивность и полуширину полос поглощения (рис. 2.19).

19. Определите на рис. 2.20, какой спектр соответствует 1-фенилпентадиену-1,3, а какой — 1-фенилпропену-1.

20. Определите, какие спектры на рис. 2.21 соответствуют аллилбензолу, анилину и соли анилина. Объясните причину имеющих различия УФ-спектров соединений.

21. Какой из спектральных методов (УФ- или ИК-спектроскопия) более приемлем для различия следующих пар соединений: 1) *n*-этилфенол и этоксибензол; 2) *n*-метокситолуол и бензилметиловый эфир; 3) *n*-этилфенол и β -фенилэтанол; 4) *N*-метиланилин и ацетаниlid; 5) салициловая (*o*-гидроксibenзойная) и ацетилсалициловая кислоты; 6) диметилкетон и метилфенилкетон; 7) уксусная и бензойная кислоты; 8) анилин и его хлороводородная соль; 9) этилацетат и винулацетат?

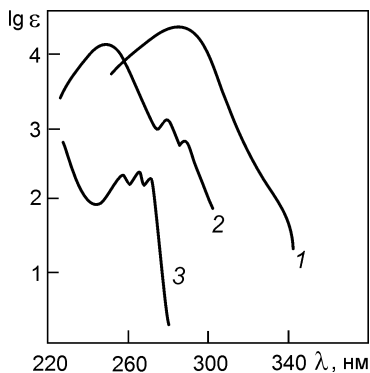


Рис. 2.21. УФ-спектры аллилбензола, анилина и соли анилина

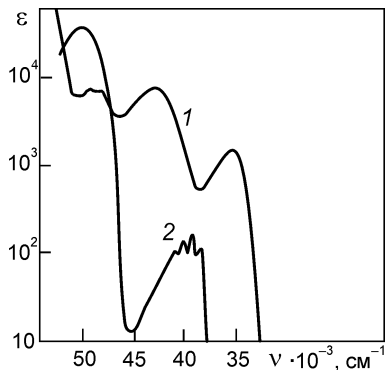


Рис. 2.20. УФ-спектры 1-фенилпентадиена-1,3 и 1-фенилпропена-1

22. На рис. 2.22. приведены ПМР-спектры метоксибензола, 1,4-диметоксибензола и 1-метокси-4-метилбензола. Какому соединению соответствует каждый из спектров?

23. Проведите отнесение сигналов спектра ПМР этила бромистого (рис. 2.23). Объясните расщепление резонансных сигналов. Какую информацию дает интегральная кривая?

24. Какое строение имеет соединение $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, если в спектре ПМР наблюдаются два синглета: $\delta_1 = 2,2$ м. д. и $\delta_2 = 4,0$ м. д.?

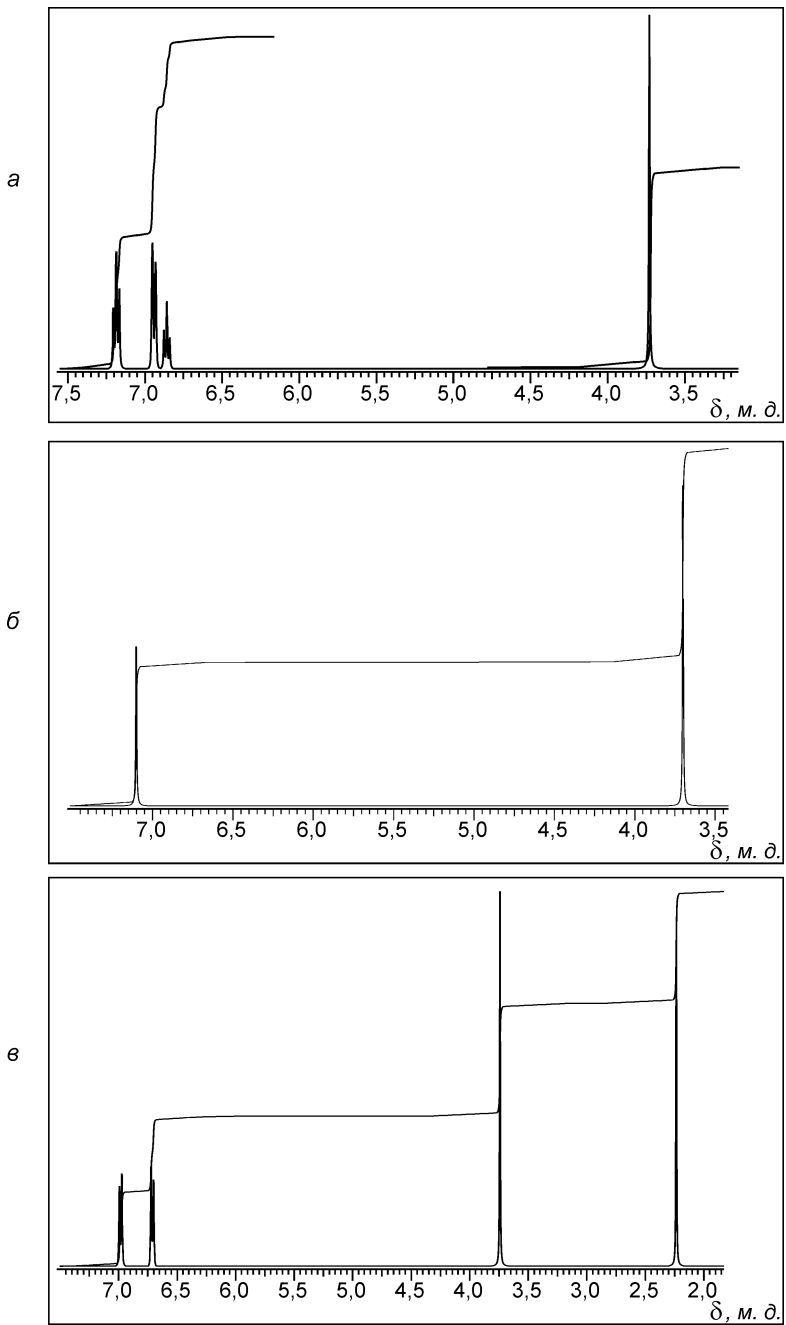


Рис. 2.22. ПМР-спектры метоксибензола, 1,4-диметоксибензола и 1-метокси-4-метилбензола

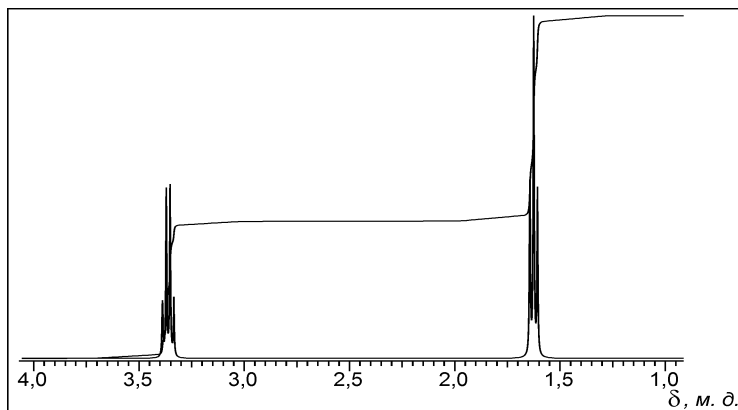


Рис. 2.23. ПМР-спектр бромистого этила

25. Установите строение соединения состава $C_4H_{10}O$, проанализировав приведенные ИК- и ПМР-спектры (рис. 2.24). Известно, что в ближней УФ-области вещество прозрачно.

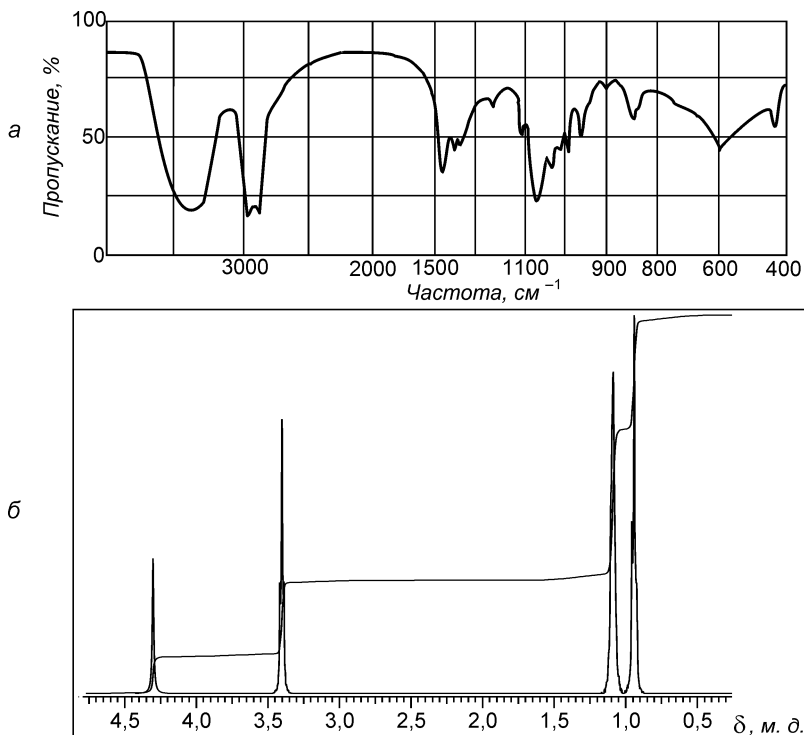


Рис. 2.24. Спектры соединения состава $C_4H_{10}O$:
а — ИК-спектр; б — ПМР-спектр

26. Определите, какие из приведенных на рис. 2.25 спектров соответствуют масляному, изомасляному альдегидам и пентанону-2.

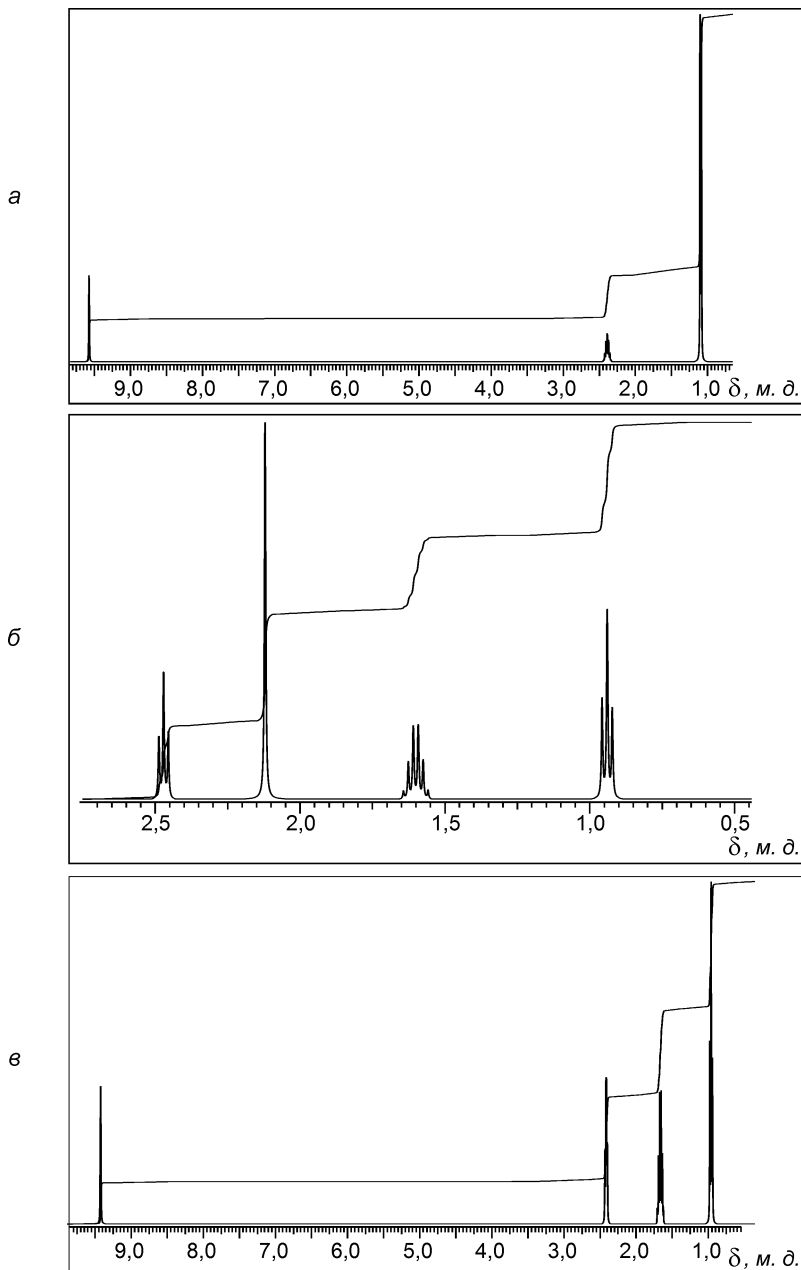


Рис. 2.25. ПМР-спектры масляного альдегида, изомасляного альдегида и пентанона-2

III

ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ, СВОЙСТВА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

III.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Предмет органической химии, ее значение и связь с фармацевтикой. Пути становления органической химии. Развитие теоретических представлений о строении органических соединений. Основные способы изображения органических молекул.

2. Классификация органических соединений по строению углеродной цепи и по природе функциональной группы. Основные функциональные группы и соответствующие классы органических соединений.

3. Номенклатурные системы: тривиальная, рациональная и международная (ИЮПАК). Основные принципы построения названий органических соединений по номенклатуре ИЮПАК (заместительная и радикало-функциональная номенклатура).

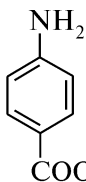
КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Алифатические соединения
Алициклические соединения
Атомы углерода: первичный, вторичный, третичный, четвертичный
Гетероатом
Гетероциклические соединения
Главная углеродная цепь
Гомологическая разность
Гомологический ряд
Заместитель
Заместительная номенклатура
Карбоциклические соединения

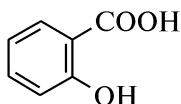
Локант
Международная номенклатура
Молекулярная (брутто-) формула
Радикало-функциональная номенклатура
Рациональная номенклатура
Родоначальная структура
Старшая функциональная группа
Структурная формула
Тривиальная номенклатура
Функциональная (характеристическая) группа

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

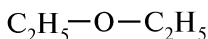
1. Назовите основные способы изображения органических молекул. Напишите структурные и сокращенные структурные формулы следующих соединений: 1) *n*-бутан; 2) циклопентан; 3) пропен; 4) бромбензол; 5) этанол; 6) уксусная кислота.



p-аминобензойная кислота



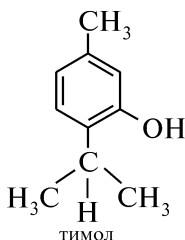
салициловая кислота



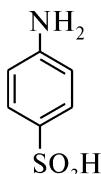
диэтиловый эфир



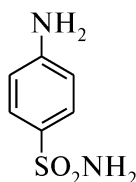
этиловый спирт



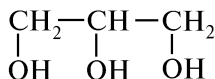
тимол



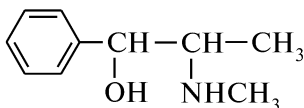
сульфаниловая кислота



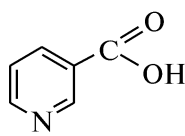
стрептоцид



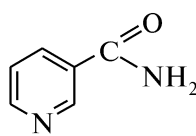
глицерин



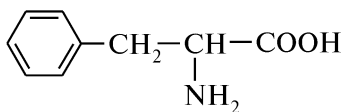
эфедрин



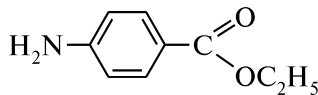
никотиновая кислота



никотинамид

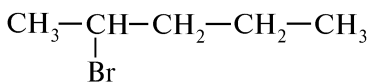


фенилаланин

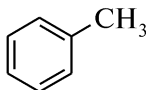


анестезин

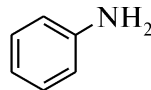
5. Укажите, какие из приведенных соединений относятся к классу углеводов, галогенопроизводных углеводов, спиртов, фенолов, тиоспиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сульфокислот, нитрозо-, нитросоединений, нитрилов и аминов:



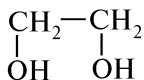
2-бромпентан



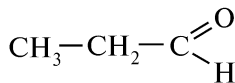
толуол



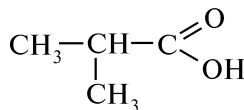
анилин



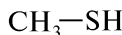
этиленгликоль



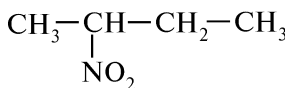
пропаналь



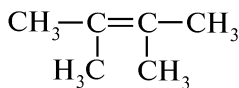
изомасляная кислота



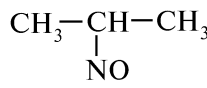
метантиол



2-нитробутан



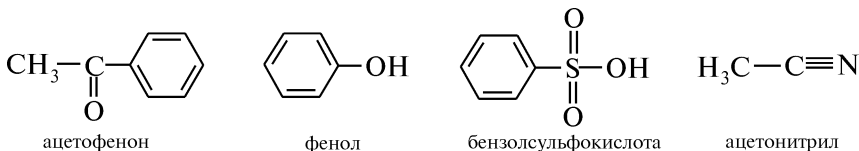
2,3-диметилбутен-2



2-нитропропан



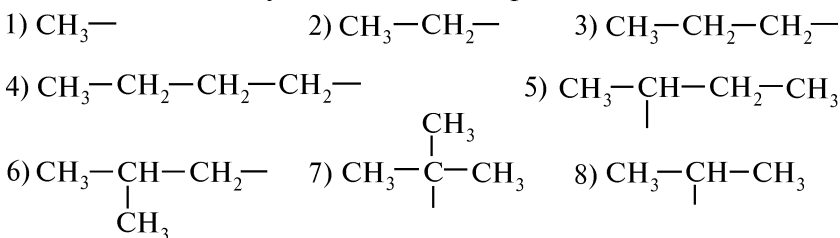
метан



6. Назовите основные номенклатурные системы органических соединений и укажите, по какой из них образованы названия следующих соединений: 1) *n*-гептан; 2) тетраметилметан; 3) этиловый спирт; 4) винный спирт; 5) глицерин; 6) уксусная кислота; 7) пентанол-2; 8) метиламин; 9) бутаналь; 10) толуол; 11) пропановая кислота. Напишите их структурные формулы.

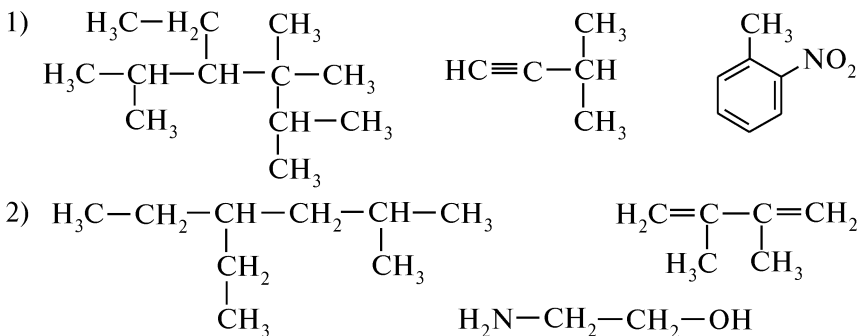
7. Напишите структурные формулы и укажите первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода в следующих соединениях: 1) 3-метилпентан; 2) 2,2,4,4-тетраметилгексан; 3) этилциклогексан; 4) 2-метил-2-фенилбутан.

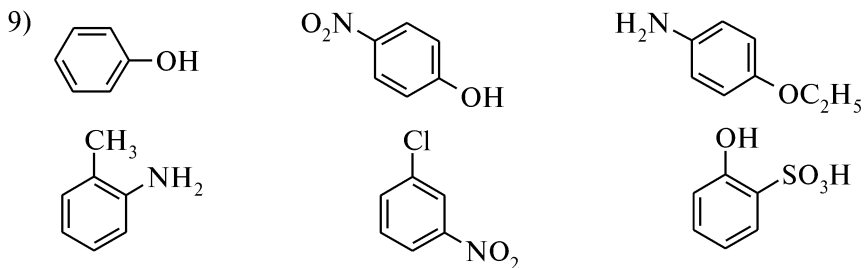
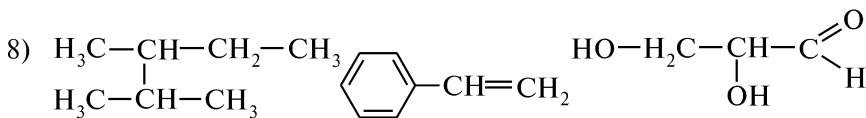
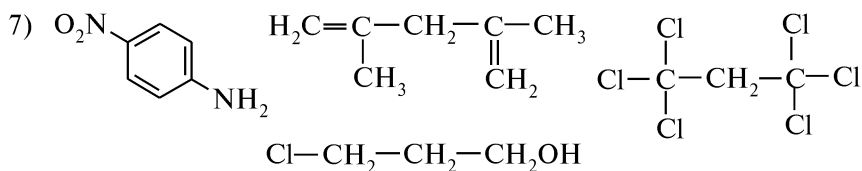
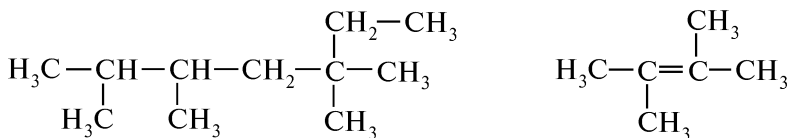
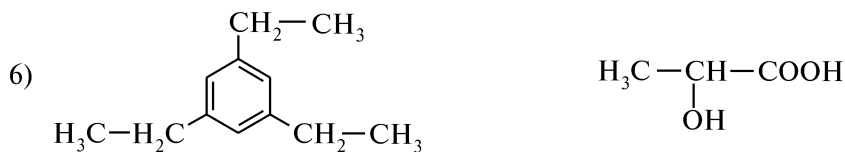
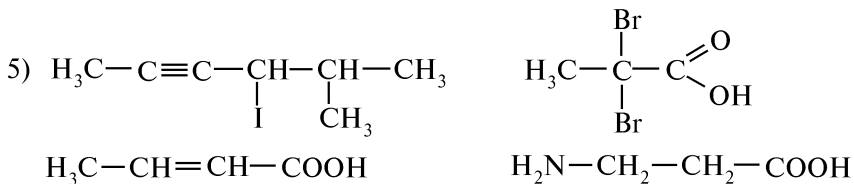
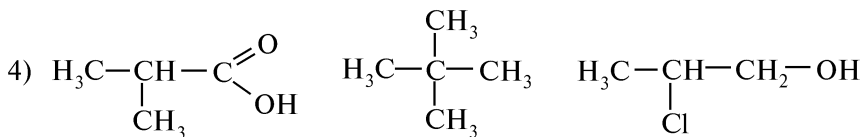
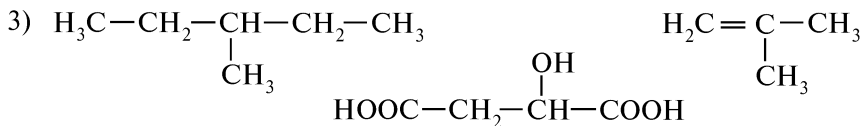
8. Назовите следующие алкильные радикалы:



9. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) 2,2,4-триметилпентан; 2) 2-хлорпропен; 3) 3-бромгексан; 4) 2-метил-3-хлор-3-этилгексан; 5) 2-метилбутен-2; 6) нитробензол; 7) 2-хлорпропановая кислота; 8) бензойная кислота; 9) 2-метилбутадиен-1,3; 10) 3-оксобутановая кислота; 11) пропандиовая кислота; 12) 3,4,4-триметилпентен-2; 13) 3,3-диметилбутин-1; 14) 2,3-дигидроксибутановая кислота; 15) 2-бром-4-нитрофенол; 16) *o*-метиланилин; 17) 2-метил-5-этилгептин-3; 18) метилдиизопропилметан; 19) пропандиол-1,2; 20) пропантиол-1; 21) этаналь; 22) пропанон; 23) анилин; 24) циклобутан.

10. Назовите соединения по заместительной номенклатуре ИЮПАК:





III.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова.
2. Типы химических связей в органических соединениях: ионная, ковалентная, координационная, семиполярная. Водородная связь. Характеристики химической связи.
3. Квантово-механические основы теории химической связи. Атомные орбитали. Характеристика ковалентной связи с позиций метода молекулярных орбиталей (МО). Связывающие, разрыхляющие и несвязывающие МО. Гибридизация атомных орбиталей.
4. Электронное строение двойной и тройной углерод-углеродных связей.
5. Индуктивный эффект.
6. Сопряженные системы с открытой и замкнутой цепью. Виды сопряжения ($\pi, \pi-$, $p, \pi-$ и $\sigma, \pi-$).
7. Мезомерный эффект.
8. Совместное проявление индуктивного и мезомерного эффектов заместителей. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители.
9. Способы изображения распределения электронной плотности в молекулах. Понятие о резонансе.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

<i>Атомная орбиталь (АО)</i>	<i>Простая связь</i>
<i>Вакантная орбиталь</i>	<i>Разрыхляющая молекулярная орбиталь</i>
<i>Водородная связь</i>	<i>Резонансная структура</i>
<i>Гибридизация атомных орбиталей</i>	<i>Сверхсопряжение (гиперконъюгация)</i>
<i>Делокализация электронов</i>	<i>Связывающая молекулярная орбиталь</i>
<i>Длина связи</i>	σ -Связь
<i>Донорно-акцепторная (координационная) связь</i>	π -Связь
<i>Индуктивный эффект</i>	<i>Семиполярная связь</i>
<i>Ионная связь</i>	<i>Сопряжение ($\pi, \pi-$, $p, \pi-$ и $\sigma, \pi-$)</i>
<i>Кратная связь</i>	<i>Сопряженная система</i>
<i>Мезомерный эффект</i>	<i>Электроноакцепторный заместитель</i>
<i>Направленность связи</i>	<i>Электронодонорный заместитель</i>
<i>Несвязывающая молекулярная орбиталь</i>	<i>Энергия связи</i>
<i>Поляризуемость связи</i>	
<i>Полярность связи</i>	

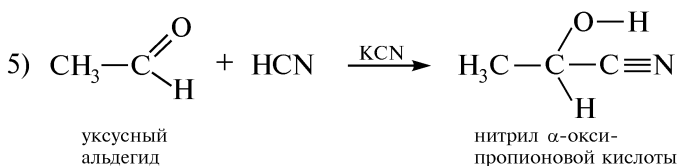
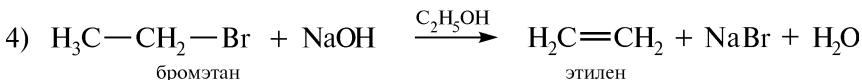
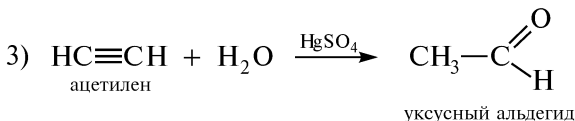
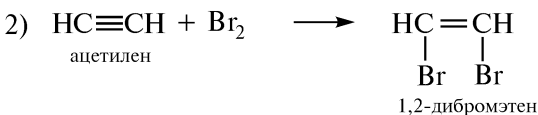
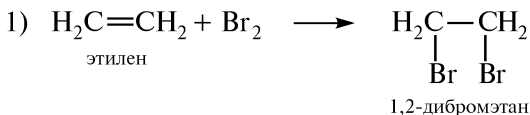
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Сформулируйте основные положения теории химического строения органических соединений А. М. Бутлерова.

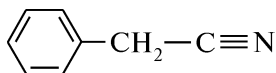
5. Приведите электронные формулы атомов углерода, азота и кислорода. Объясните, почему углерод в органических соединениях четырехвалентный.

6. Какие виды гибридизации возможны для атома углерода в органических соединениях? Изобразите атомно-орбитальные модели и охарактеризуйте углерод-углеродную связь (длина, энергия, поляризуемость, направленность) в молекулах этана, этилена и ацетилена. Как изменяется электроотрицательность атома углерода в зависимости от гибридизации? Ответ поясните.

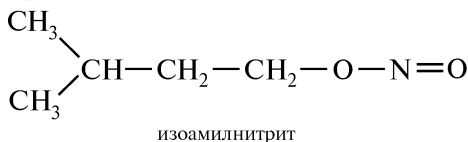
7. Определите гибридизацию атома углерода в исходных соединениях и конечных продуктах реакции:



8. Определите виды гибридизации атомов углерода в молекулах следующих соединений: 1) пентен-1-ин-4; 2) нитрил фенилуксусной кислоты

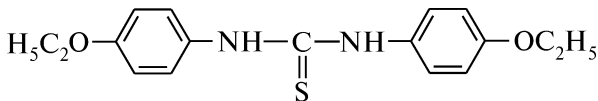


9. Определите вид гибридизации атомов углерода, азота, кислорода и серы в структурных формулах следующих лекарственных препаратов:

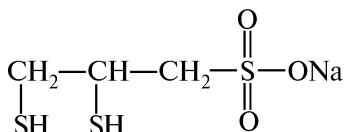




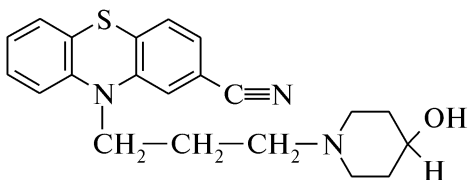
этиловый спирт



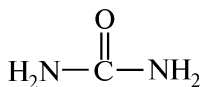
этоксид



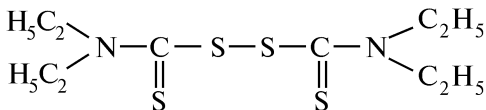
унитиол



перициазин

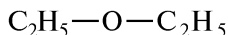


мочевина

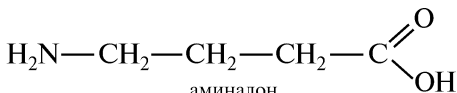


тетрарам

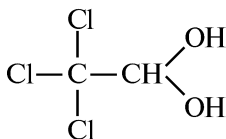
10. Покажите графически проявление индуктивного эффекта заместителей в молекулах следующих лекарственных препаратов, указав электронодонорные и электроноакцепторные заместители:



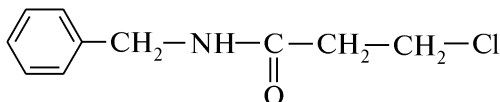
диэтиловый эфир



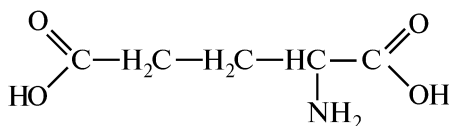
аминалон



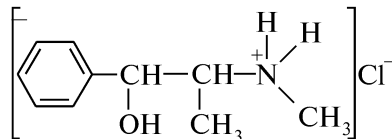
хлоральгидрат



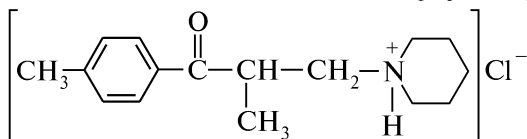
хлоракон



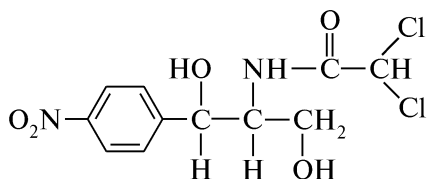
глутаминовая кислота



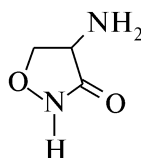
эфедрина гидрохлорид



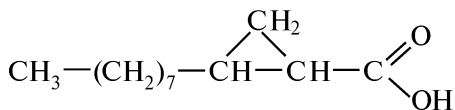
мидокалм



левомецетин

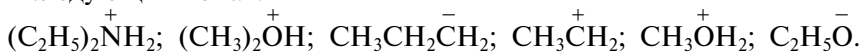


циклосерин



октицил

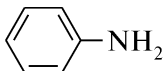
11. Укажите вид и знак электронных эффектов алкильных групп в следующих ионах:



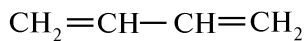
12. Определите виды сопряжения и покажите распределение электронной плотности в молекулах следующих соединений:



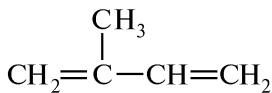
пропен



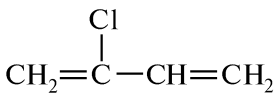
анилин



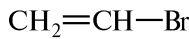
дивинил



изопрен



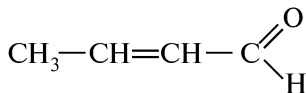
хлоропрен



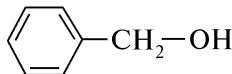
винилбромид



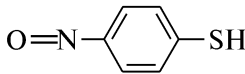
пентадиен-1,3



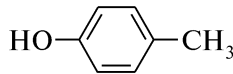
кротоновый альдегид



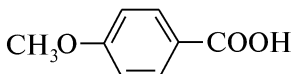
бензиловый спирт



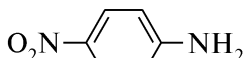
p-нитрозотиофенол



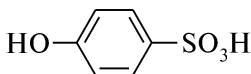
p-крезол



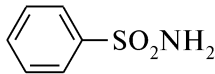
p-метоксибензойная кислота



p-нитроанилин

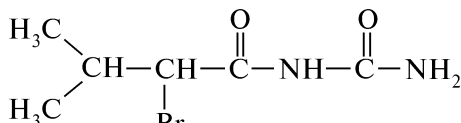


p-гидроксибензол-сульфокислота

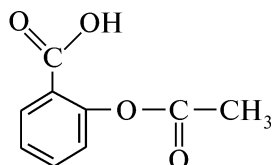


бензолсульфамид

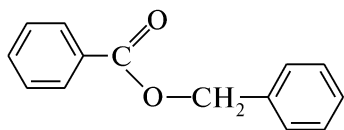
13. Покажите распределение электронной плотности в молекулах приведенных соединений:



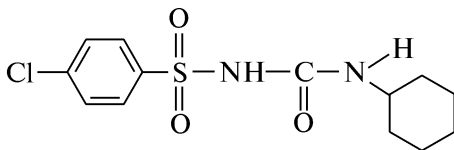
бромизовал



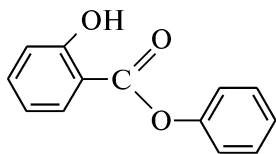
аспирин



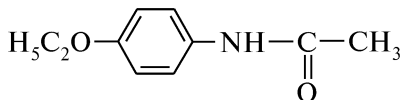
бензилбензоат



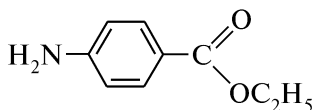
хлоцикламид



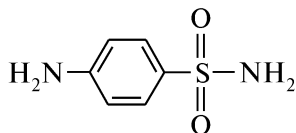
фенилсалицилат



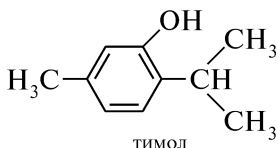
фенацетин



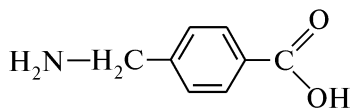
анестезин



стрептоцил



тимол



амбен

14. Что называют резонансными структурами? На примере фенола покажите делокализацию электронной плотности с помощью резонансных структур. Перечислите факторы, определяющие относительную устойчивость резонансных структур.

15. Дайте определение понятию «энергия резонанса». Что определяет ее значение?

III.3. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Пространственное строение молекул (конфигурация, конформация). Способы изображения пространственного строения молекул.
2. Структурная изомерия (изомерия углеродной цепи, изомерия положения, изомерия функциональной группы).
3. Стереосомерия (конформационная, конфигурационная).
4. Конфигурационная изомерия (оптическая, геометрическая).
 - 4.1. Оптическая изомерия. Оптическая активность. Плоскополяризованный луч света. Удельное вращение.
 - 4.2. Хиральность и ахиральность молекул. Асимметрический атом углерода.

- 4.3. Соединения с несколькими асимметрическими атомами углерода. Энантиомеры. Диастереомеры. Мезоформа.
- 4.4. Номенклатура оптических изомеров (*D,L*- и *R,S*-системы обозначения конфигурации). *Трео*-, *эритро*-изомеры.
- 4.5. Геометрическая изомерия. *Цис*-, *транс*- и *E,Z*-системы обозначения конфигурации изомеров.
5. Конформационная (поворотная) изомерия. Конформации как результат вращения вокруг σ -связи. Энергетическая характеристика различных конформаций. Торсионное напряжение. Энергетический барьер вращения.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Абсолютная конфигурация
Антиподы (энантиомеры)
Асимметрический (хиральный) атом углерода
Ахиральность (ахиральная молекула)
Геометрические изомеры
Диастереоизомеры
Изомерия
Изомерия положения
Изомерия углеродной цепи
Изомерия функциональной группы
Конфигурация
Конформация
Конформеры (поворотные изомеры)
Молекулярные модели
Оптическая активность

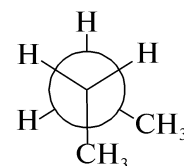
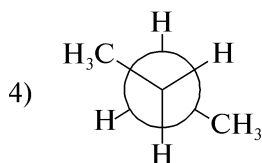
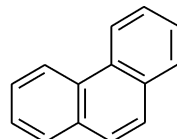
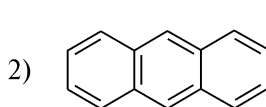
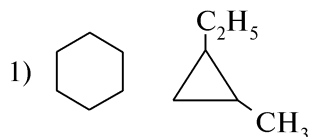
Оптические изомеры
Относительная конфигурация
Плоскополяризованный луч
Пространственные изомеры (стереоизомеры)
Прохиральность
Рацемат (рацемическая форма)
Стереоизомеры
Структурные изомеры
Таутомерия
Торсионное напряжение
Трео-изомер
Хиральность (хиральная молекула)
Хиральный центр
Энергетический барьер вращения
Эритро-изомер

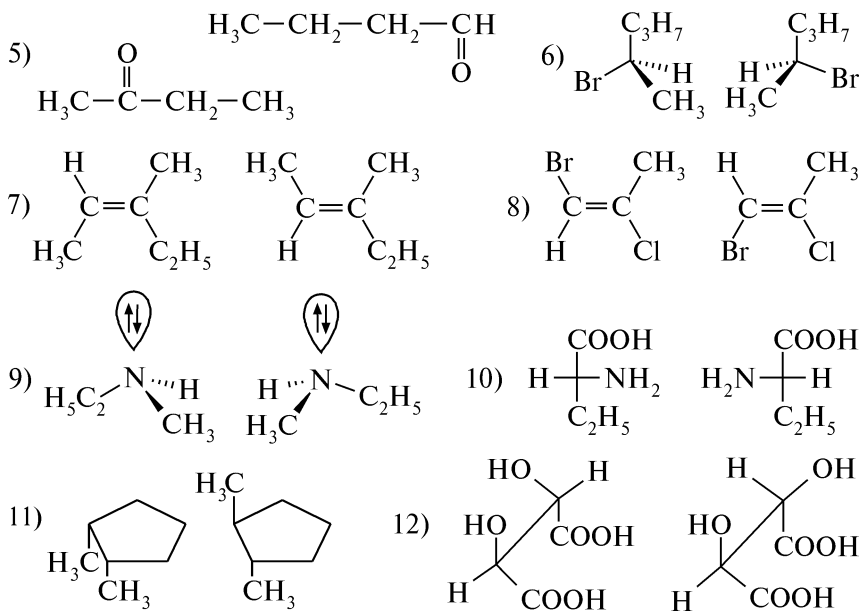
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Дайте определение понятий: «изомерия», «структурные изомеры», «стереоизомеры», «конформационные изомеры», «геометрические изомеры» и «оптические изомеры».

Какие существуют способы изображения пространственного строения молекул?

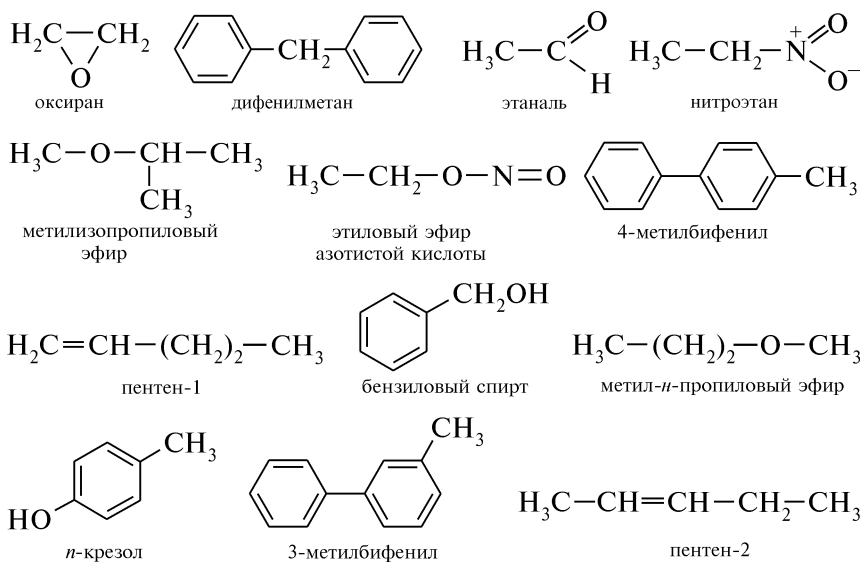
2. Определите вид изомерии в следующих парах соединений:





3. Напишите структурные формулы нижеприведенных соединений и определите, к какой группе структурных изомеров они относятся: 1) 1,2-диметилциклопропан, метилциклобутан, циклопентан; 2) этоксибензол, *o*-этилфенол; 3) пропанон, 2-пропенол-1; 4) бутен-1, бутен-2.

4. Среди приведенных далее соединений определите структурные изомеры (углеродной цепи, положения, функциональной группы):



5. Напишите структурные формулы и назовите изомеры состава C_6H_{14} .

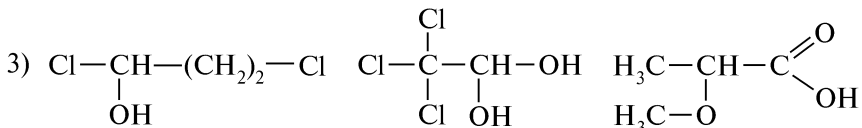
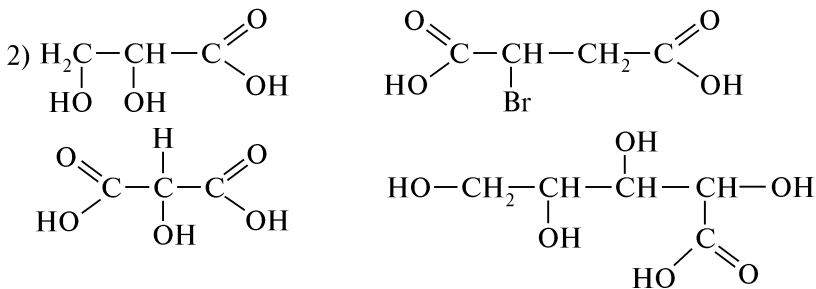
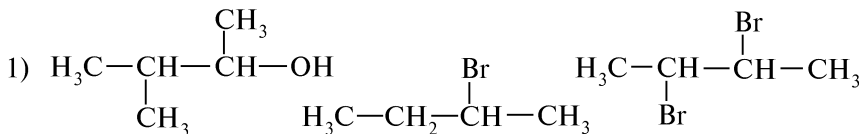
6. Дайте определение понятий «конфигурация» и «конформация». Объясните отличие этих понятий на примере 2-бромбутана.

7. Укажите, какие виды стереоизомерии характерны для следующих соединений: 1) $CH_3-CH_2-CH_3$; 2) $CH_3-CH=CH-C_2H_5$; 3) $CH_3-CH(OH)-COOH$; 4) $HOOC-CH=CH-COOH$.

8. Какие соединения называют оптически активными? Как устанавливают хиральность молекулы?

9. Какая константа характеризует оптическую активность вещества? Приведите формулу расчета данной константы.

10. Укажите центры хиральности в молекулах оптически активных соединений, рассчитайте количество оптических изомеров и напишите их проекционные формулы Фишера:



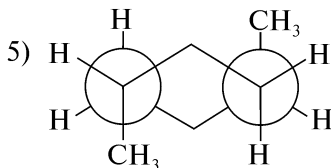
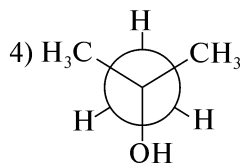
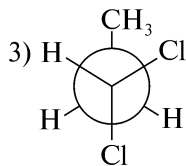
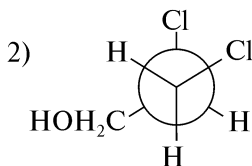
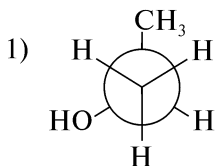
Отметьте пары энантиомеров, диастереомеров, мезоформу, *D*-, *L*-, *эритро*- и *трео*-изомеры.

11. Изобразите с помощью проекционных формул Фишера мезоформу и энантиомеры 3,4-диметилгексана.

12. Какие из приведенных соединений будут оптически активны: 1) *мезо*-2,3-дибромбутан; 2) (+)-2,3-дибромбутан; 3) *L*-винная кислота; 4) смесь 1 г *L*-винной и 1 г *D*-винной кислот? Ответ поясните.

13. Определите наличие центров хиральности в молекулах циклопропан-1,2-дикарбоновой, 2-этилциклопропан-1-карбоновой кислот, 1,3- и 1,4-дибромциклогексана. Существуют ли стереоизомеры этих соединений? Обладают ли они оптической активностью? Ответ поясните.

19. Назовите соединения, соответствующие приведенным формулам Ньюмена:



20. С помощью проекционных формул Ньюмена изобразите заторможенные и заторможенные конформации *n*-бутана, возникающие в результате вращения вокруг C_1-C_2 - и C_2-C_3 -связей. Укажите *анти*- и *гаш*-конформации.

21. Используя проекционные формулы Ньюмена, приведите конформационные изомеры: 1) 2-хлорэтанола; 2) 2-аминоэтанола; 3) 1,2-дибромэтана; 4) этиленгликоля. Укажите энергетически более стабильные конформеры.

22. Какие виды взаимодействия в молекуле влияют на устойчивость конформаций? Объясните, почему в молекуле этиленхлоргидрина $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ более стабильной является *гаш*-конформация.

III.4. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Электролитическая и протонная теория кислот и оснований. Определение понятий «кислота» и «основание» по теории Бренстеда—Лоури.

2. Типы органических кислот (СН-, NH-, OH- и SH-кислоты). Факторы, влияющие на силу кислот.

3. Типы органических оснований (аммониевые, оксониевые, сульфониевые, π -основания). Факторы, влияющие на силу оснований.

4. Электронная теория кислот и оснований (теория Льюиса).

5. Концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Аммониевые основания
Жесткие кислоты

Жесткие основания
Кислота

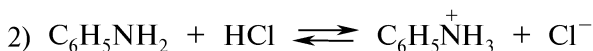
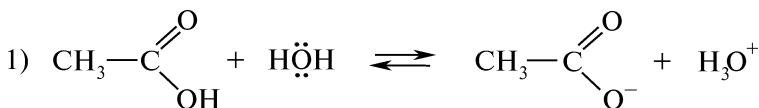
Кислотный центр
 СН-Кислоты
 NH-Кислоты
 OH-Кислоты
 SH-Кислоты
 Мягкие кислоты
 Мягкие основания
 Оксониевые основания
 Основания

π-Основания
 Основность
 Основной центр
 Протонная (протолитическая)
 теория
 Сульфониевые основания
 Электролитическая теория
 Электронная теория

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

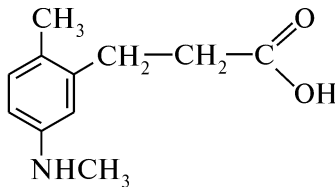
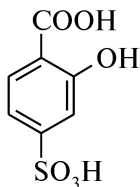
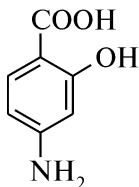
1. Дайте определение понятиям «кислота» и «основание» по теории Бренстеда—Лоури. Приведите примеры, где соединение, в зависимости от условий, проявляет кислотные или основные свойства.

2. В приведенных реакциях укажите сопряженные кислотно-основные пары:



Напишите формулы для расчета силы кислот и оснований.

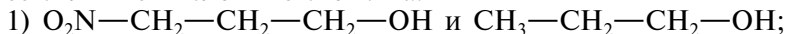
3. Определите кислотные и основные центры в следующих соединениях:



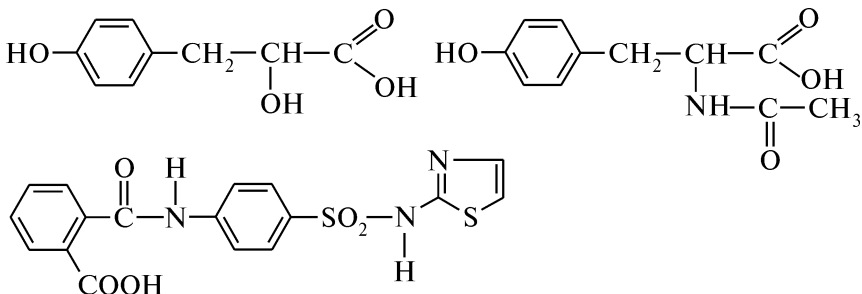
4. Исходя из значений pK_a , расположите соединения в порядке возрастания кислотности: бензойная кислота (4,21); *n*-аминобензойная кислота (4,85); *n*-нитробензойная кислота (3,4); *m*-нитробензойная кислота (3,49); *n*-метоксибензойная кислота (4,5); *n*-хлорбензойная кислота (4,0). Охарактеризуйте влияние заместителей на кислотные свойства кислот.

5. Расположите приведенные соединения в порядке убывания кислотности, указав кислотные центры: 1) этанол, этан, этанамин; 2) фенол, *n*-нитрофенол, *n*-аминофенол; 3) метанол, метантиол. Ответ поясните.

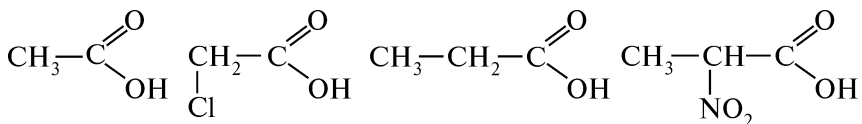
6. Какой спирт из каждой пары соединений будет проявлять более сильные кислотные свойства:



7. Укажите кислотные центры в молекулах приведенных соединений и расположите их в порядке убывания кислотности:



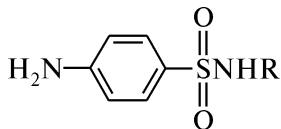
8. Расположите приведенные соединения в порядке убывания кислотных свойств, пояснив ответ распределением электронной плотности в молекулах:



9. Объясните, почему сила галоидозамещенных уксусных кислот общей формулы $X-CH_2COOH$ увеличивается в ряду $X = I < Br < Cl < F$, а для галоидобензойных кислот $X-C_6H_4-COOH$ наблюдается обратная зависимость.

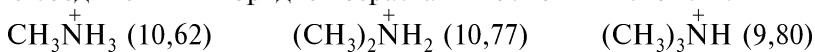
10. Объясните, почему в отличие от фенола 2,4-динитрофенол и 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) растворяются в водном растворе натрия гидрокарбоната. Напишите соответствующие уравнения реакций.

11. Объясните причину легкой растворимости в щелочах большинства сульфаниламидных препаратов общей формулы



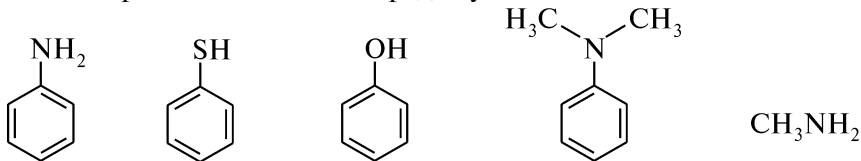
12. Исходя из значений pK_a , расположите соединения в порядке убывания основности: аммиак (9,25); ацетанилид (0,40); анилин (4,58); дифениламин (0,90); 4-нитроанилин (1,02). Охарактеризуйте влияние заместителей на основные свойства аминов.

13. Исходя из значений pK_{BH^+} сопряженной кислоты, расположите соединения в порядке возрастания основных свойств:



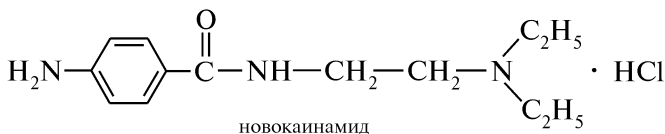
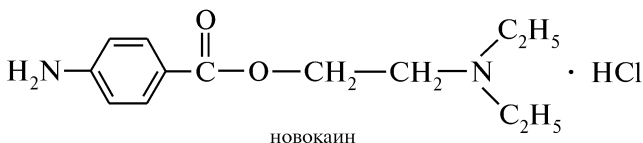
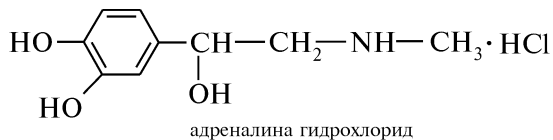
14. Сравните основные свойства следующих соединений: 1) диэтиловый эфир, диэтилсульфид, диэтиламин; 2) анилин, ацетанилид, циклогексиламин. Ответ поясните.

15. Укажите основные центры в молекулах приведенных соединений и расположите их в порядке убывания основности:



16. Расположите приведенные ариламины в порядке возрастания основности: 1) $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; 2) $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; 3) $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; 4) $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. Ответ поясните.

17. Укажите в молекулах приведенных соединений основные центры и определите центр протонирования:



18. Приведите примеры апротонных кислот Льюиса.

19. Приведите примеры жестких и мягких кислот и оснований.

III.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Энергетические условия протекания реакций.
2. Типы органических реакций (присоединения, замещения, отщепления, перегруппировки, окисления и восстановления).
3. Типы механизмов реакций: гомолитический (радикальный), гетеролитический (ионный), перициклический (молекулярный).
4. Промежуточные активные частицы: строение, влияние структурных особенностей на стабильность карбокатионов, карбанионов, свободных радикалов.
5. Электрофильные и нуклеофильные реагенты.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Активированный комплекс

Атакующий реагент

Гетеролитический (ионный) механизм

Гомолитический (радикальный) механизм

Карбанион

Карбокатион

Механизм реакции

Нуклеофил

Перегруппировка

Переходное состояние

Перициклический (молекулярный) механизм

Реакция восстановления

Реакция замещения

Реакция окисления

Реакция отщепления (элиминирования)

Реакция присоединения

Свободный радикал

Скоростопределяющая (лимитирующая) стадия реакции

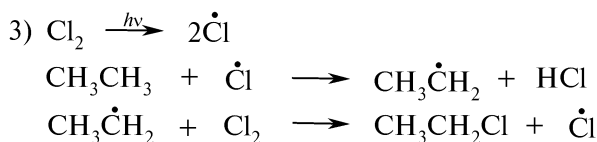
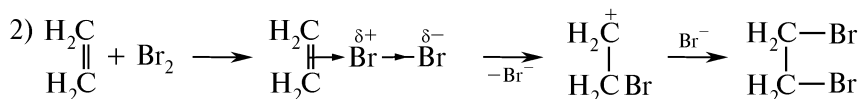
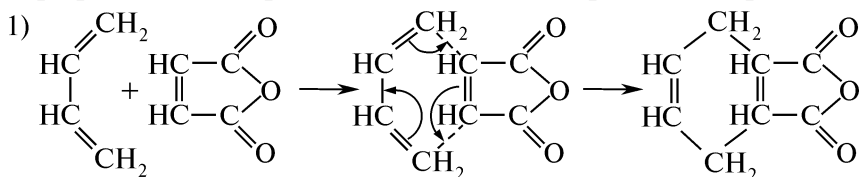
Субстрат

Электрофил

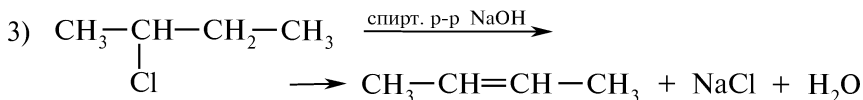
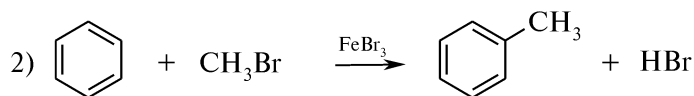
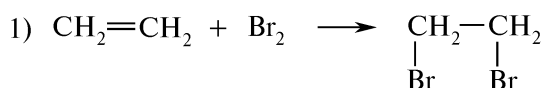
Энергия активации

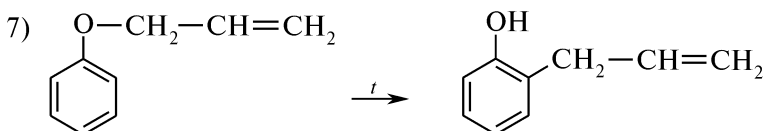
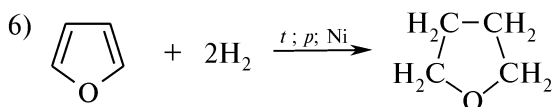
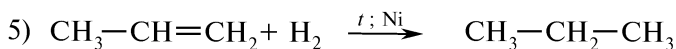
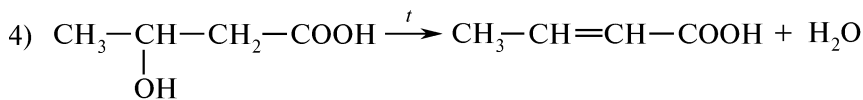
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите типы механизмов реакций в зависимости от способа разрыва связи. Определите тип механизма приведенных реакций:

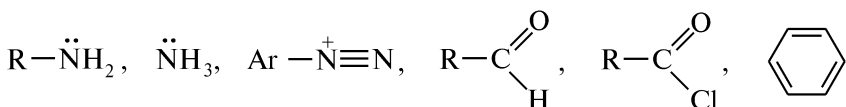


2. Назовите основные типы органических реакций. Определите тип приведенных реакций и обозначьте их символами:

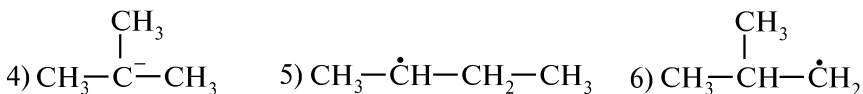
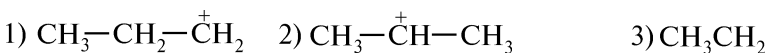




3. Дайте определение понятиям «нуклеофил» и «электрофил». Укажите, какие из приведенных молекул и частиц относятся к нуклеофильным, а какие — к электрофильным реагентам:

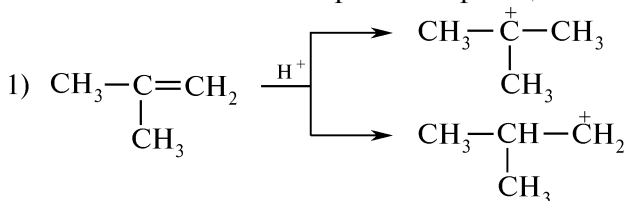


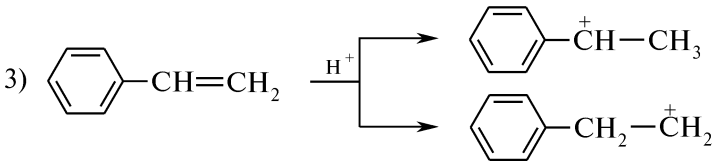
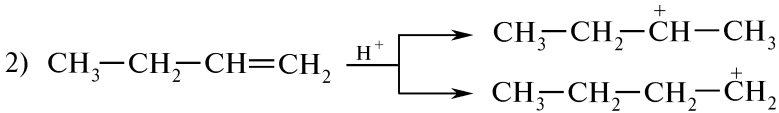
4. Назовите следующие карбокатионы, карбанионы и свободные радикалы:



Охарактеризуйте влияние алкильных групп на устойчивость приведенных промежуточных активных частиц.

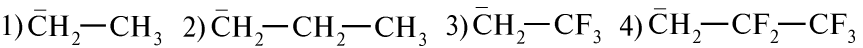
5. Известно, что устойчивость алкильных катионов убывает в ряду: третичный > вторичный > первичный. С учетом этого укажите в схемах основное направление реакции:





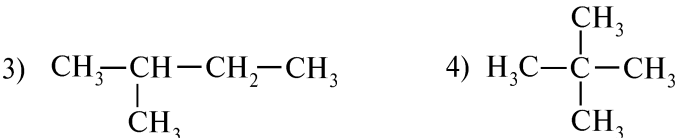
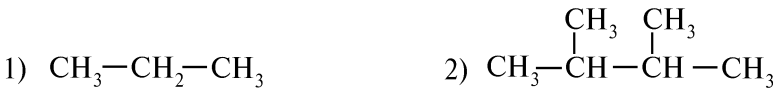
Какие еще факторы влияют на стабильность карбкатиона и направление реакции?

6. Как влияют на устойчивость карбанионов электронодонорные и электроноакцепторные заместители? Расположите приведенные карбанионы в ряд по уменьшению их стабильности:



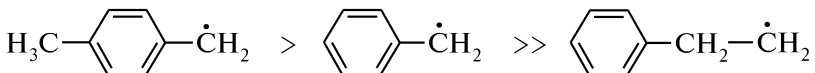
Ответ поясните.

7. Для предложенных соединений укажите, в каком порядке будет уменьшаться способность к гомолитическому разрыву связи С—Н:



Ответ поясните.

8. Устойчивость свободных радикалов изменяется в ряду:



Как можно объяснить такую зависимость?

9. Приведите электронное строение и расположите в порядке убывания стабильности пропильный, аллильный и бензильный радикалы. Ответ поясните.

III.6. АЛКАНЫ. ЦИКЛОАЛКАНЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Алканы.

1.1. Строение, номенклатура и изомерия алканов. Алкилы.

1.2. Природные источники и синтетические способы получения.

- 1.3. Физические и химические свойства алканов:
 — реакции радикального замещения (S_R);
 — окисление;
 — крекинг.
2. Циклоалканы.
- 2.1. Классификация, номенклатура и изомерия циклоалканов.
 2.2. Способы получения.
 2.3. Строение циклоалканов.
 2.4. Теория напряжения циклов Байера.
 2.5. Физические и химические свойства циклоалканов:
 — реакции присоединения (с раскрытием цикла);
 — реакции замещения (S_R).
3. Идентификация алканов и циклоалканов.
 4. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

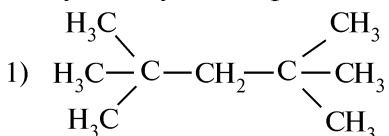
<i>Алканы</i>	<i>Реакция Вюрца</i>
<i>Гомологический ряд</i>	<i>Реакция Коновалова</i>
<i>Замещение радикальное (S_R)</i>	<i>Региоселективность</i>
<i>Инверсия цикла</i>	<i>Связь банановая (τ-связь)</i>
<i>Конформация</i>	<i>Спираны</i>
<i>Крекинг</i>	<i>Сульфохлорирование</i>
<i>Макроциклы</i>	<i>Углеводороды насыщенные (предельные)</i>
<i>Напряжение Байера (угловое)</i>	<i>Циклоалканы конденсированные</i>
<i>Напряжение Ван-дер-Ваальса</i>	<i>Циклоалканы мостиковые</i>
<i>Напряжение Питцера (торсионное)</i>	<i>Циклы малые</i>
<i>Напряжение трансаннулярное</i>	<i>Циклы обычные</i>
<i>Радикал свободный</i>	<i>Циклы средние</i>

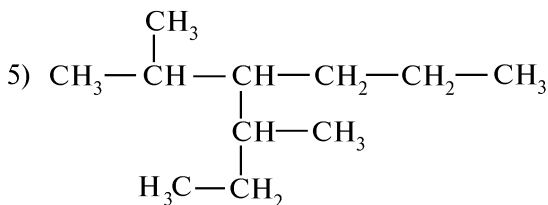
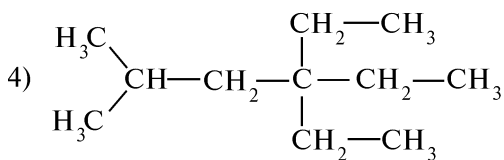
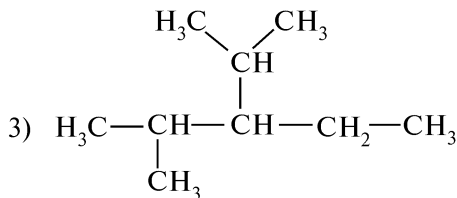
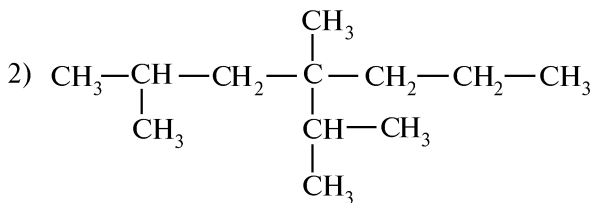
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих углеводородов и назовите их по рациональной номенклатуре: 1) 2-метил-4-этилгексан; 2) 2,2-диметилпропан; 3) 2,2,3-триметилбутан; 4) 2,6-диметил-3-этилгептан; 5) 2,2,4,4-тетраметилпентан; 6) 2,4-диметил-4-пропилгептан.

2. Напишите структурные формулы следующих углеводородов и назовите их по номенклатуре ИЮПАК: 1) диизопропил; 2) диизоамил; 3) триметилэтилметан; 4) метилдиэтилпропилметан; 5) *втор-бутил-трет-бутилметан*.

3. Назовите по систематической и рациональной номенклатуре следующие углеводороды:





4. Напишите структурные формулы следующих углеводородов и назовите их по систематической номенклатуре: 1) $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; 2) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$; 4) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$; 5) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$.

5. Напишите структурные формулы и назовите все возможные изомерные радикалы состава C_3H_7 и C_4H_9 .

6. Напишите формулы структурных изомеров состава C_6H_{14} , обозначьте первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода. Назовите соединения по систематической номенклатуре.

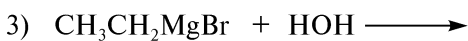
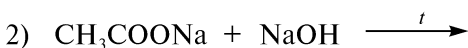
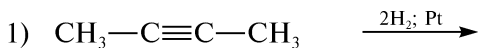
7. Соберите шаростержневые модели Кекуле изобутана, *n*-пентана и неопентана. Укажите первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода. Обоснуйте возможность свободного вращения относительно σ -углерод-углеродных связей. На примере *n*-пентана покажите зигзагообразную, нерегулярную и клешневидную конформации алканов.

8. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на смесь: 1) йодистого метила и йодистого изобутила; 2) йодистого этила и йодистого изопропила; 3) бромистого про-

пила и бромистого *втор*-бутила; 4) бромистого неопентила и бромистого этила? Назовите полученные продукты по номенклатуре ИЮПАК.

9. Приведите возможные способы получения изопентана и напишите схемы его нитрования и сульфохлорирования. Назовите продукты.

10. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся алканы:



11. Укажите, с какими из приведенных соединений будет реагировать 2-метилпропан: 1) конц. H_2SO_4 (н. у.); 2) Br_2 ($h\nu$); 3) Br_2 (в темноте); 4) $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ ($h\nu$); 5) разб. HNO_3 (t, p); 6) Br_2 (t). Напишите соответствующие уравнения реакций. Напишите механизмы бромирования, нитрования и сульфохлорирования 2-метилпропана.

12. Напишите схему окисления пропана под действием кислорода воздуха в присутствии катализатора (солей марганца, хрома, свинца или др.) при температуре 150—200 °С. Какое промышленное значение имеет данная реакция окисления алканов?

13. В чем сущность каталитического крекинга?

14. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения: 1) *n*-бутан \longrightarrow 3,4-диметилгексан; 2) алюминия карбид \longrightarrow 2-бромбутан; 3) $\text{CH}_3\text{COONa} \longrightarrow$ 2-нитропропан; 4) $\text{CH}_4 \longrightarrow$ *втор*-бутилсульfoxлорид. Назовите промежуточные продукты.

15. Напишите структурные формулы следующих соединений:

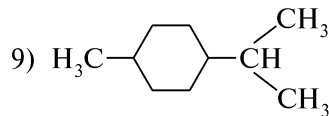
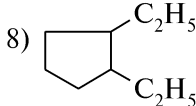
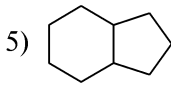
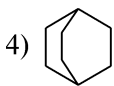
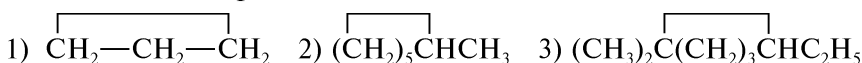
1) 1,1-диметилциклопропан; 2) 1,3-диметилциклопентан;

3) 1,1,2-триметилциклопентан; 4) 1,2-дициклопропилэтан;

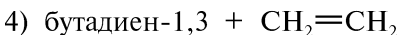
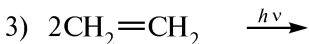
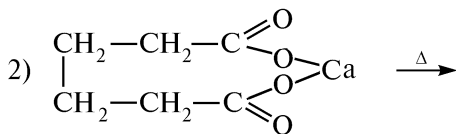
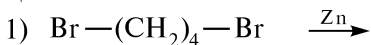
5) спиро[3,5]гептан; 6) бицикло[4,3,0]нонан;

7) бицикло[4,3,1]декан; 8) адамантан.

16. Назовите приведенные соединения:

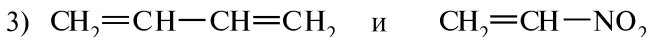
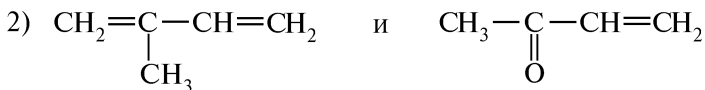
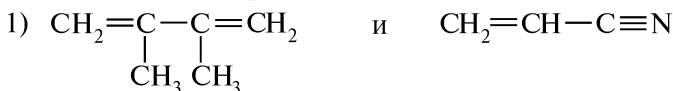


17. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся циклоалканы:



18. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить из соответствующих дигалогеналканов: 1) метилциклопропан; 2) 1,1-диметилциклопропан; 3) 1,2-диметилциклобутан. Назовите исходные соединения.

19. Напишите схемы реакции Дильса—Альдера, протекающих при взаимодействии приведенных соединений:



20. Предложите способ получения циклобутана на основе метана. Напишите соответствующие уравнения реакций.

21. Соберите шаростержневые модели Кекуле геометрических изомеров 1,2-диметилциклопропана.

22. Охарактеризуйте в сравнительном плане химические свойства алканов и циклоалканов. Напишите соответствующие уравнения реакций.

23. Укажите, с какими из приведенных соединений будет реагировать циклобутан: 1) H_2 , Pt (200 °C); 2) Br_2 ($h\nu$); 3) HBr ; 4) разб. HNO_3 (t , p). Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите продукты.

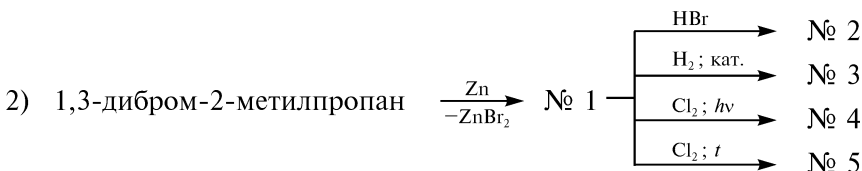
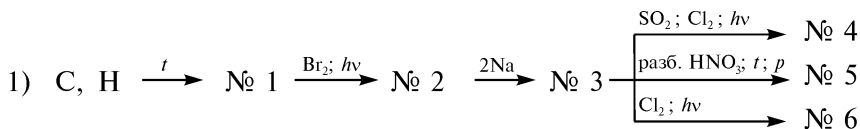
24. На примере циклопропана и циклогексана объясните общность и различие в реакционной способности циклоалканов. Напишите соответствующие уравнения реакций.

25. Расположите соединения в порядке уменьшения устойчивости циклов, указав виды напряжения: 1) циклобутан; 2) циклогексан; 3) циклопропан; 4) циклопентан. Используя шаростержневые модели Кекуле, покажите, в каких конформациях существуют приведенные циклоалканы.

26. Какие соединения образуются в результате бромирования 2,2,4-триметилпентана, метилциклопропана и циклогексана? Приведите схемы и укажите преимущественное направление реакций. Назовите продукты.

27. С помощью каких химических реакций можно различить следующие пары соединений: 1) пропан и циклопропан; 2) циклогексан и гексен-1? Напишите соответствующие уравнения реакций.

28. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения:



Назовите продукты.

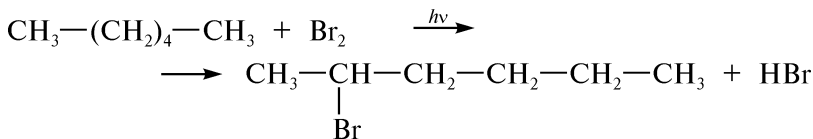
ПРАКТИКУМ

Опыт 1. Химические свойства алканов

На предметное стекло наносят на небольшом расстоянии друг от друга по 1 капле 1 %-ного раствора калия перманганата, концентрированной азотной и серной кислот. Каждую из капель осторожно смешивают с равным объемом вазелинового масла или петролейного эфира. Отмечают отношение предельных углеводородов к действию калия перманганата и концентрированных минеральных кислот.

Опыт 2. Бромирование алканов

В сухие пробирки помещают по 1 мл гексана или петролейного эфира, добавляют по каплям равное количество 5 %-ного раствора брома в тетрахлорметане до появления желтой окраски и перемешивают. Одну из пробирок накрывают колпаком из черной бумаги или ставят в темное место, другую — подвергают воздействию источника УФ-света (например, кварцевой лампы). Через 5 мин сравнивают окраску растворов в обеих пробирках. Отмечают обесцвечивание раствора в пробирке, подвергшейся воздействию УФ-света, и отсутствие видимых изменений в другой.



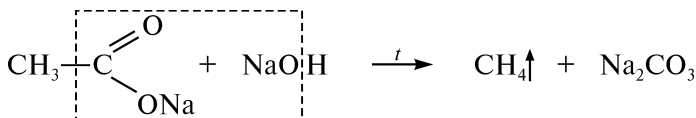
Выделение бромоводорода в ходе реакции обнаруживают при внесении в пробирку палочки, смоченной аммиаком. Наблюдают появление белого дыма:



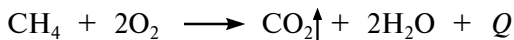
Синяя лакмусовая бумага, смоченная водой, в парах бромоводорода окрашивается в красный цвет.

Опыт 3. Получение и свойства метана

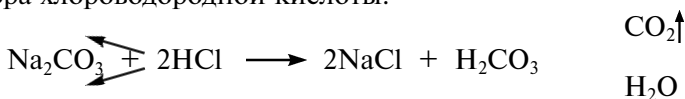
В сухую пробирку на высоту 10 мм помещают тщательно растертую в ступке смесь безводного натрия ацетата и натронной извести* в соотношении 1 : 2. Пробирку закрывают пробкой с газотводной трубкой, держат в горизонтальном положении и нагревают в пламени горелки. Выделяется газ — метан:



Конец газотводной трубки поочередно опускают в отдельные пробирки с бромной водой и слабо окрашенным раствором калия перманганата. В условиях опыта видимых изменений не наблюдается. Не прекращая нагревания, поджигают выделяющийся из газотводной трубки газ. Метан горит голубоватым пламенем:



При внесении в пламя горящего метана фарфоровой пластинки не появляется налет сажи, что свидетельствует о насыщенном характере углеводорода. Образующийся в ходе реакции натрия карбонат обнаруживают по выделению пузырьков углерода (IV) оксида при добавлении в остывшую пробирку нескольких капель 5 %-ного раствора хлороводородной кислоты:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Какой реакцией можно доказать, что парафины устойчивы к действию окислителей? В каких условиях возможно окисление парафинов? Приведите примеры реакций.
2. По какому механизму протекает реакция бромирования алканов? Напишите механизм бромирования гексана.
3. Образование каких изомеров возможно в результате галогенирования гексана? Ответ обоснуйте и напишите уравнения реакций.

* — это смесь безводного натрия ацетата и натронной извести. Натронная известь — это смесь оксида натрия и гидроксида натрия. Натронная известь — это смесь оксида натрия и гидроксида натрия. Натронная известь — это смесь оксида натрия и гидроксида натрия.

- Почему при получении метана целесообразно проводить сплавление солей карбоновых кислот с натронной известью?
- Объясните, почему при горении метана не образуется налет сажи.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для идентификации алканов и циклоалканов широко используют ИК-спектроскопию. Поглощение, вызываемое валентными колебаниями связей С—Н, наблюдается в высокочастотной области спектра при $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$.

ИК-спектры алканов и циклоалканов очень схожи. Особое положение занимает лишь циклопропан, в ИК-спектре которого имеют место колебания кольца в области $1050\text{--}1000\text{ см}^{-1}$.

Поглощение, вызываемое деформационными колебаниями связей С—Н, наблюдается в области более низких частот. Метильная и метиленовая группы поглощают примерно при $1480\text{--}1430\text{ см}^{-1}$, для изопропильной группы характерны две полосы (дублет) при $1385\text{--}1370\text{ см}^{-1}$; *трет*-бутильную группу обнаруживают по несимметричному дублету — полоса в области 1370 см^{-1} (интенсивная), 1395 см^{-1} (средней интенсивности).

Задание. Сравните приведенные ИК-спектры *n*-гексана и циклогексана (рис. 3.1). Что общего и в чем различия в спектрах приведенных соединений?

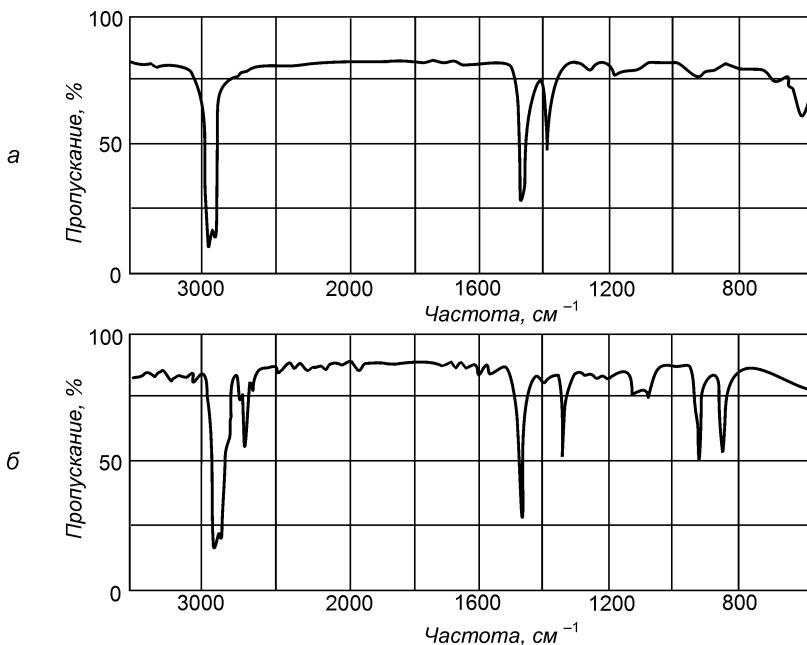


Рис. 3.1. ИК-спектр:

а — *n*-гексана; б — циклогексана

III.7. АЛКЕНЫ. АЛКАДИЕНЫ. АЛКИНЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Алкены.
 - 1.1. Строение, номенклатура и изомерия алкенов и радикалов ряда алкенов.
 - 1.2. Способы получения.
 - 1.3. Физические и химические свойства:
 - реакции электрофильного присоединения (A_E);
 - правило Марковникова и его электронная интерпретация;
 - реакции восстановления и окисления;
 - полимеризация алкенов;
 - аллильное галогенирование алкенов.
2. Алкадиены.
 - 2.1. Типы диенов. Строение и номенклатура.
 - 2.2. Способы получения сопряженных диенов.
 - 2.3. Химические свойства сопряженных диенов:
 - особенности реакций электрофильного присоединения (A_E) в ряду 1,3-диенов;
 - диеновый синтез (реакция Дильса—Альдера);
 - полимеризация 1,3-диенов.
 - 2.4. Натуральный и синтетический каучуки.
3. Алкины.
 - 3.1. Строение, номенклатура и изомерия алкинов.
 - 3.2. Способы получения.
 - 3.3. Физические и химические свойства:
 - реакции электрофильного присоединения (A_E). Реакция Кучерова;
 - реакции замещения (СН-кислотный характер алкинов);
 - окисление и восстановление;
 - димеризация и циклотримеризация алкинов.
4. Идентификация непредельных углеводородов.
5. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

<i>Алкадиены</i>	<i>Кумулированные двойные связи</i>
<i>Алкены</i>	<i>Мономер</i>
<i>Алкины</i>	<i>Озонид</i>
<i>Алены</i>	<i>Озонолиз</i>
<i>Бромоний-ион</i>	<i>Полимер</i>
<i>Галогеноний-ион</i>	<i>Полимеризация</i>
<i>Диенофил</i>	<i>Правило Марковникова</i>
<i>Изолированные двойные связи</i>	<i>Правило Эльтекова</i>
<i>π-Комплекс</i>	<i>Присоединение электрофильное</i>
<i>σ-Комплекс</i>	<i>Реакция Вагнера</i>

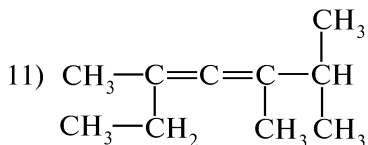
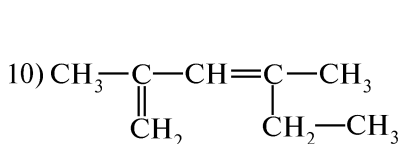
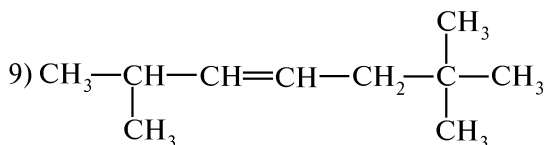
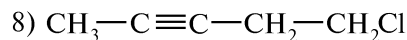
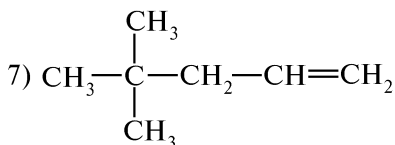
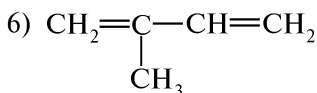
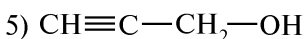
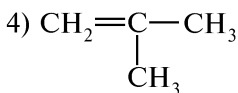
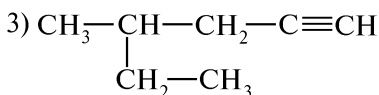
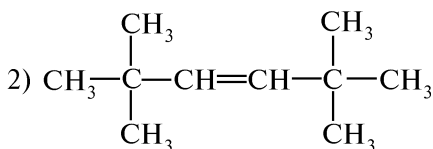
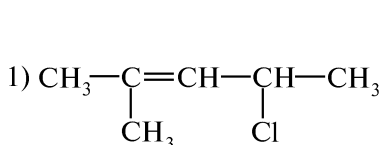
Реакция Дильса-Альдера
 Реакция Кучерова
 Сополимер
 Сополимеризация

Сопряженные двойные связи
 Степень полимеризации
 Циклоприсоединение

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 1) 2,3-диметилпентен-1; 2) изобутилацетилен; 3) 2,3-дихлорбутадиен-1,3; 4) 3-нитробутин-1; 5) хлористый аллил; 6) *сим*-диэтилэтилен; 7) *Z*-3-метилпентен-2; 8) *цис*-бутен-2; 9) *трет*-бутилэтилен; 10) 2,3,5-триметилгексен-2; 11) аллен; 12) *транс*-пентен-2; 13) 2,5-диметилгептин-3; 14) пентадиен-1,4; 15) метилэтилацетилен; 16) изопрен; 17) октадиен-1,5-ин-3.

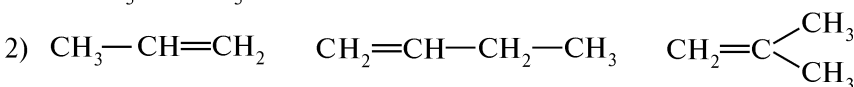
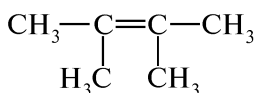
2. Назовите приведенные углеводороды по систематической номенклатуре:



3. Используя шаростержневые модели Кекуле, соберите молекулы возможных геометрических изомеров бутена-2 и пентена-2. Назовите изомеры по *цис*-, *транс*- и *E,Z*-номенклатуре.

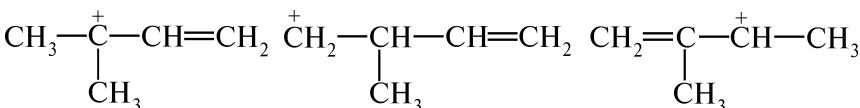
4. Какие соединения образуются при действии на пропен следующих реагентов: 1) Cl_2 (CCl_4); 2) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 3) Br_2 (CCl_4); 4) HBr ; 5) H_2O (H^+); 6) H_2 (Pd); 7) конц. H_2SO_4 ? Назовите полученные продукты. Приведите механизм реакций 3) и 5).

5. Расположите следующие алкены в ряд по увеличению скорости реакции электрофильного присоединения, распределив электронную плотность в молекулах:



Ответ поясните.

6. Расположите следующие карбокатионы в порядке их стабильности:



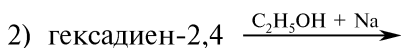
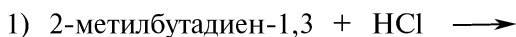
Ответ поясните.

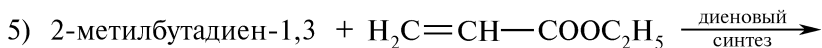
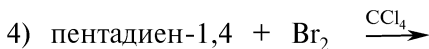
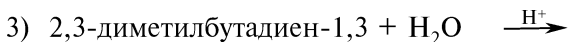
7. Напишите схемы гидратации следующих алкенов: 1) пропен; 2) 2-метилпропен; 3) 2-метилбутен-1. Укажите условия реакции. Расположите приведенные соединения в порядке возрастания реакционной способности в реакциях A_E . Ответ поясните.

8. Напишите структурную формулу этиленового углеводорода, озонлиз которого приводит к образованию смеси следующих продуктов: 1) метилэтилкетона и пропаналя; 2) ацетона и уксусного альдегида; 3) муравьиного и масляного альдегидов. Приведите соответствующие уравнения реакций.

9. В результате дегидратации двух изомерных спиртов состава $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ образуется один и тот же этиленовый углеводород. При энергичном окислении последнего получена смесь ацетона и валериановой кислоты. Напишите структурные формулы изомеров и соответствующие уравнения реакций.

10. Напишите уравнения реакций и назовите полученные соединения:





Приведите механизм реакции 4).

11. Напишите схему синтеза изопренового каучука стереорегулярного строения. Какова конфигурация макромолекулы?

12. Напишите схемы сополимеризации бутадиена-1,3 со следующими соединениями:

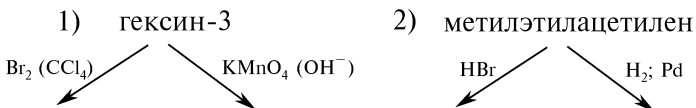
1) C₆H₅CH=CH₂ (стирол); 2) CH₂=CH—CN (акрилонитрил).

13. Какие возможные соединения образуются при действии на бутин-1 и бутин-2 следующих реагентов: 1) H₂, Ni; 2) Br₂; 3) 2Br₂; 4) H₂O (HgSO₄, конц. H₂SO₄); 5) [Ag(NH₃)₂]OH; 6) 2HCl; 7) NaNH₂, NH₃ (ж); 8) CH₃MgI? Назовите полученные продукты. Объясните направление реакций 4) и 6).

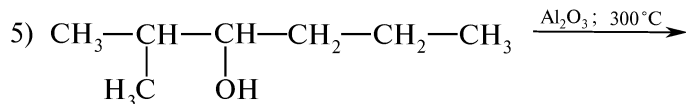
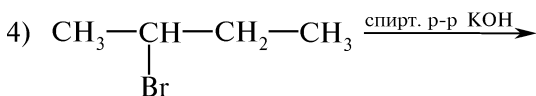
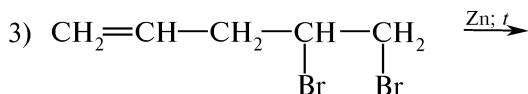
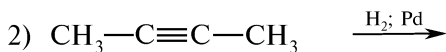
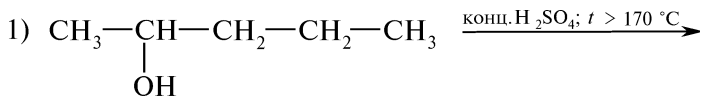
14. Объясните изменение кислотных свойств в ряду соединений: ацетилен (pK_a = 25) > этилен (pK_a = 36) > этан (pK_a > 40). Приведите примеры реакций, подтверждающие СН-кислотный характер алкинов.

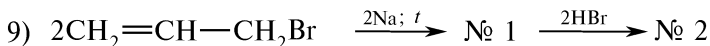
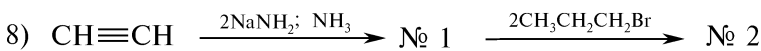
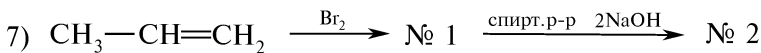
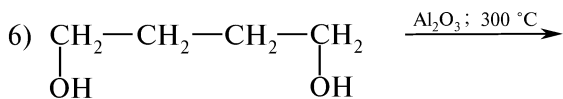
15. Напишите схемы реакции Кучерова для следующих соединений: 1) изопропилацетилен; 2) диметилацетилен; 3) метилэтилацетилен. Назовите полученные продукты.

16. Напишите уравнения реакций и назовите полученные продукты:



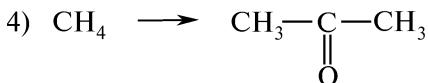
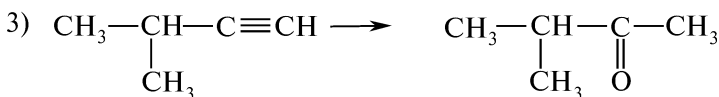
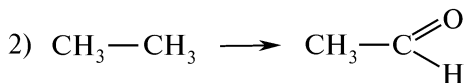
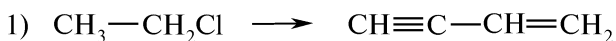
17. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся продукты:





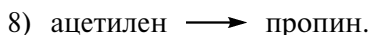
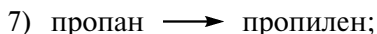
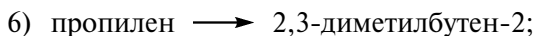
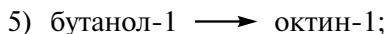
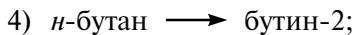
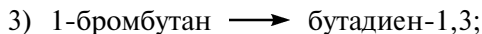
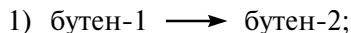
18. Предложите схемы синтеза следующих соединений: 1) 1,2-дибромпропена-1, пропандиола-1,2 и пропанола-1 из пропана; 2) 2-хлорпропена, 1,1,2,2-тетрахлорэтана и 1,3,5-триметилбензола из ацетилена. Назовите промежуточные продукты реакции.

19. Осуществите следующие превращения и укажите необходимые реагенты:



Назовите исходные соединения, промежуточные и конечные продукты.

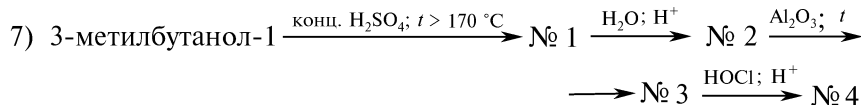
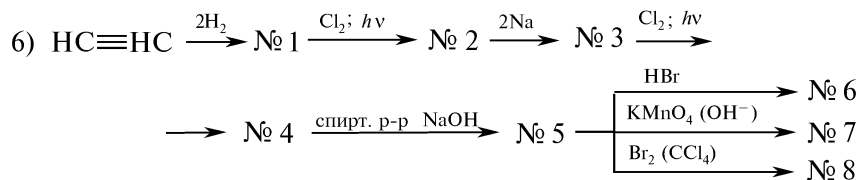
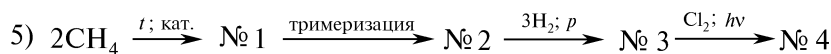
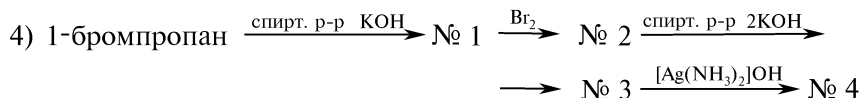
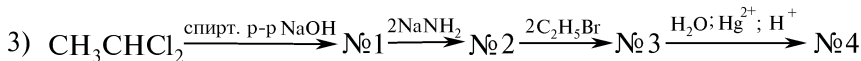
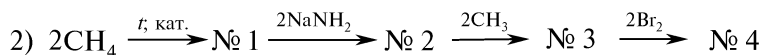
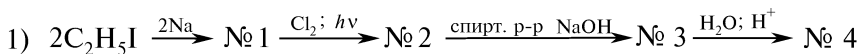
20. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения:



Назовите промежуточные продукты.

21. С помощью каких химических реакций можно различить следующие соединения: 1) гексен-1, гексен-2, гексен-3; 2) этан, этилен, ацетилен; 3) этилен, ацетилен, метилацетилен; 4) *n*-бутан, бутин-1, бутин-2? Напишите соответствующие уравнения реакций.

22. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения:



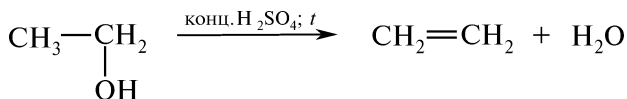
Назовите продукты.

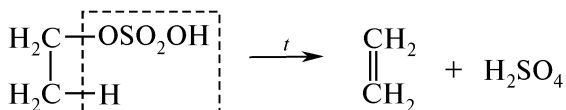
ПРАКТИКУМ

Опыт 4. Получение и свойства этилена

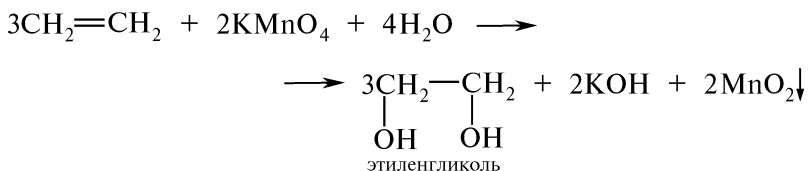
В сухую пробирку помещают 8—10 капель концентрированной серной кислоты, 5 капель этилового спирта и несколько крупинок алюминия оксида. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагревают в пламени горелки до начала равномерного выделения газа из реакционной смеси.

Нагревание этилового спирта с концентрированной серной кислотой сопровождается внутримолекулярной дегидратацией с образованием этилена:

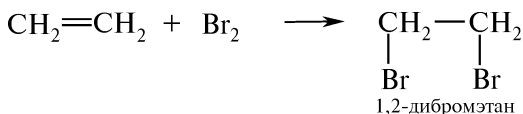




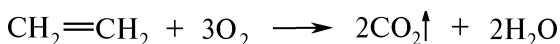
Конец газоотводной трубки поочередно опускают в предварительно подготовленные пробирки, содержащие водный раствор калия перманганата и раствор бромной воды*. При пропускании этилена через раствор перманганата калия бледно-розового цвета наблюдаются исчезновение первоначальной окраски раствора, а в случае избытка калия перманганата — появление хлопьевидного осадка бурого цвета — марганца (IV) оксида:



При пропускании этилена через бромную воду наблюдают быстрое обесцвечивание желто-бурой окраски раствора:



Продолжая нагревание, быстро поджигают газообразный этилен у конца газоотводной трубки. Этилен горит светящимся пламенем.



На внесенной в пламя этилена фарфоровой пластинке появляется черное пятно сажи, что свидетельствует о ненасыщенном характере изучаемого углеводорода.

Опыт 5. Получение и свойства ацетилена

Внимание! Опыт выполняют в вытяжном шкафу!

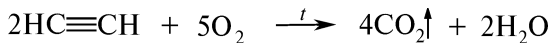
В пробирку помещают небольшой кусочек кальция карбида и добавляют несколько капель воды. Быстро начинает выделяться газ — ацетилен**:

* Для обнаружения жидких углеводородов используют 5 %-ный раствор брома в тетрахлоформе, для опытов с газообразными углеводородами более удобна бромная вода.

** Выделяется технический ацетилен с характерным запахом, обусловленным наличием ядовитых примесей, главным образом, фосфина PH_3 . Химически чистый ацетилен не имеет запаха.

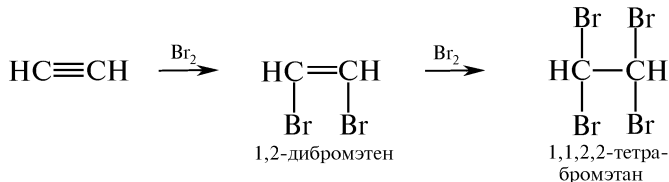


Газ поджигают у отверстия пробирки. Ацетилен горит светящимся, слегка коптящим пламенем, что подтверждает выраженный ненасыщенный характер:

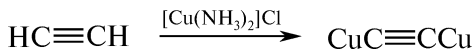


Если выделение газа прекращается, вновь добавляют несколько капель воды и быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой.

Конец газоотводной трубки поочередно опускают в предварительно подготовленные пробирки, содержащие водный раствор калия перманганата и раствор бромной воды. Наблюдается обесцвечивание растворов.



При поднесении к концу газоотводной трубки кусочка фильтровальной бумаги, смоченной бесцветным аммиачным раствором меди (I) хлорида, появляется красновато-коричневое окрашивание вследствие образования меди (I) ацетиленида:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Дайте определение понятию «бромная вода»?
2. Какими качественными реакциями можно доказать наличие кратных углерод-углеродных связей в ряду непредельных углеводородов?
3. Почему обесцвечивание раствора калия перманганата ацетиленом, в отличие от этилена, протекает медленнее?
4. Какую отличительную реакцию способны давать алкины с концевой тройной связью $\equiv\text{C}-\text{H}$? Напишите соответствующие уравнения реакций.
5. С помощью каких химических реакций можно различить следующие пары соединений: а) пропен и пропин; б) бутин-1 и бутин-2? Напишите соответствующие уравнения реакций.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для идентификации непредельных соединений широко применяется ИК-спектроскопия (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Характеристические полосы поглощения
в ИК-спектрах непредельных соединений**

Тип соединения	ν_{C-C} , см^{-1}	$\nu_{C=C}$, см^{-1}	$\nu_{C\equiv C}$, см^{-1}
$R-CH=CH_2$ (концевая винильная группа)	1860—1800 (неплоские) 1420 (плоские)	1645	—
$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ R \end{array}$ (концевая метиленовая группа)	1800—1750 (неплоские) 1415 (плоские)	1655	—
$\begin{array}{c} R & & R' \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$ (цис-)	1415 (плоские)	1660	—
$\begin{array}{c} R & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & R' \end{array}$ (транс-)	—	1675	—
$\begin{array}{c} R & & R'' \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ R & & H \end{array}$	—	1670	—
$\begin{array}{c} R & & R'' \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ R & & R''' \end{array}$	—	1670	—
Диены	—	1650—1600	—
$-C\equiv C-$	—	—	2140—2100 (концевое положение) 2260—2190 (центральное)

Ненасыщенные соединения обнаруживаются по наличию полосы поглощения в области выше 3000 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями C—H-связей.

С помощью ИК-спектроскопии можно не только определить наличие двойной связи (поглощение в области 1650 см^{-1}), но и отнести исследуемое соединение к *цис*- или *транс*-изомерам.

Наличие тройной связи в молекуле органического вещества с помощью ИК-спектров можно с уверенностью подтвердить, если она занимает концевое положение ($2140\text{--}2100\text{ см}^{-1}$) или молекула не обладает высокой симметрией ($2260\text{--}2190\text{ см}^{-1}$).

Для характеристики сопряженных систем удобными являются ультрафиолетовые спектры поглощения.

Задание. На рис. 3.2 приведены ИК-спектры *n*-гексана, гексена-1 и гексина-1. Установите, какому соединению соответствует каждый спектр.

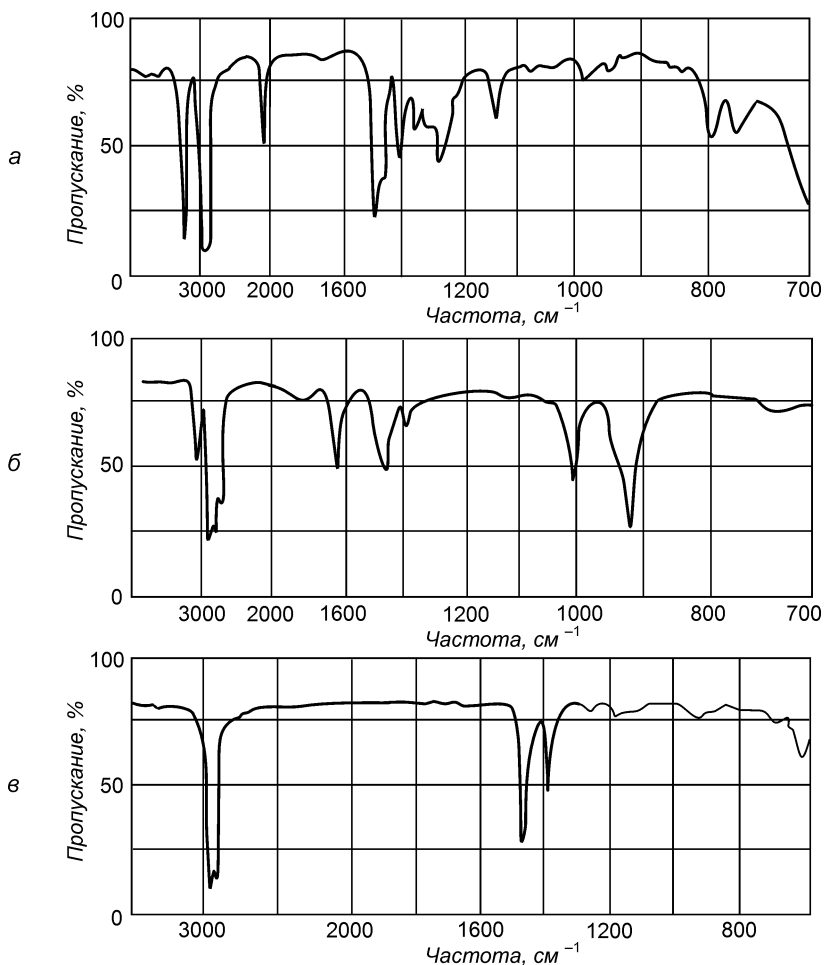


Рис. 3.2. ИК-спектры *n*-гексана, гексена-1 и гексина-1

III.8. ОДНОЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Электронное строение бензола. Ароматические свойства. Общие критерии ароматичности.
2. Номенклатура и изомерия одноядерных аренов.
3. Способы получения одноядерных аренов.
4. Физические и химические свойства:
 - реакции электрофильного замещения (S_E). Механизмы нитрования, галогенирования, алкилирования, ацилирования. Роль катализатора;
 - реакции присоединения и окисления;
 - галогенирование гомологов бензола с участием боковой цепи.
5. Влияние заместителей в бензольном кольце на направление и скорость реакций электрофильного замещения.
6. Согласованная и несогласованная ориентация в дизамещенных бензола.
7. Идентификация моноядерных аренов.
8. Отдельные представители, применение.

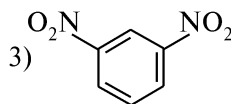
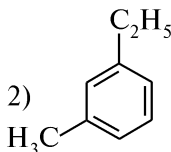
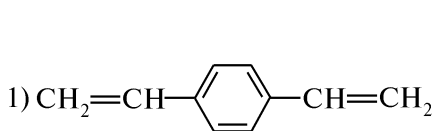
КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

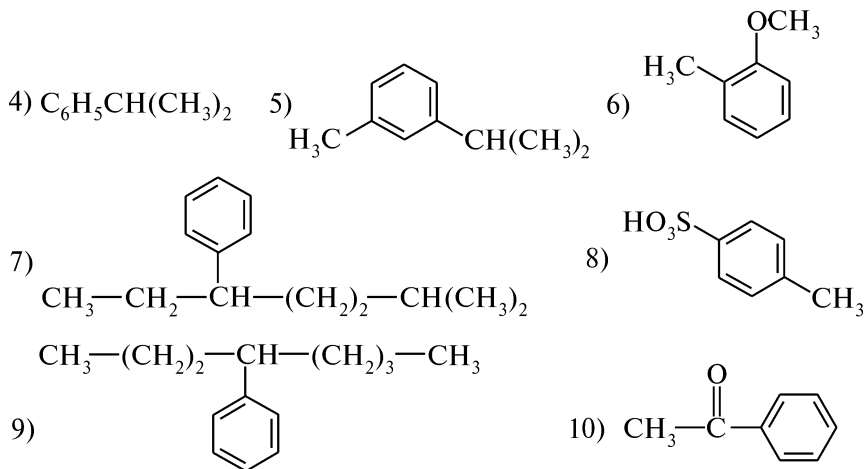
Алкилирование
Арены
Ароматичность
Ацилирование
Заместители I рода
Заместители II рода
Кислоты Льюиса
 π -Комплекс
 σ -Комплекс
Нитрование

Ориентант
Ориентация несогласованная
Ориентация согласованная
Переходное состояние
Правило Хюккеля
Реакция Вюрца—Фиттига
Реакция Фриделя—Крафтса
Сульфирование
Электроноакцептор
Электронодонор

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

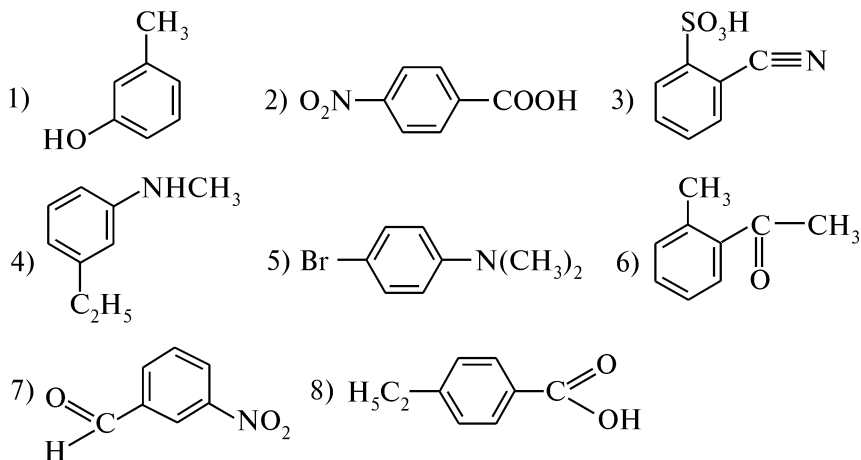
1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
1) *o*-ксилол; 2) *m*-хлорбензолсульфокислота; 3) *сим*-триэтилбензол; 4) кумол; 5) 4-бром-2-нитротолуол; 6) *m*-нитрохлорбензол; 7) мезитилен; 8) стирол; 9) *n*-диизопропилбензол; 10) аллилбензол.
2. Назовите приведенные соединения:





3. Исходя из бензола и других необходимых реагентов, предложите схемы синтеза следующих соединений: 1) *n*-хлорбензойная кислота; 2) 2,4-динитротолуол; 3) *m*-бромбензойная кислота; 4) 2-бром-2-фенилпропан; 5) *сим*-триметилбензол (мезитилен); 6) *n*-нитробензилхлорид.

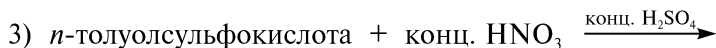
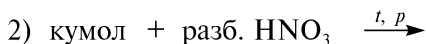
4. Определите положения, по которым преимущественно будут осуществляться реакции S_E следующих дизамещенных бензола:



5. Расположите следующие ароматические соединения в порядке возрастания реакционной способности в реакциях S_E : 1) $C_6H_5NH_2$; 2) C_6H_5OH ; 3) $C_6H_5NO_2$; 4) $C_6H_5CH_3$; 5) $C_6H_5N(CH_3)_2$; 6) $C_6H_5CH(CH_3)_2$. Ответ поясните.

6. Напишите уравнение реакции и назовите продукты нитрования следующих соединений:





Что такое нитрующая смесь и какова роль входящих в ее состав компонентов? Приведите механизм реакций 1) и 2).

7. Напишите уравнения реакций и назовите продукты сульфирования следующих соединений: 1) бензолсульфоокислота; 2) хлорбензол; 3) фенол; 4) нитробензол; 5) изопропилбензол. Приведите механизм получения соединения 5).

8. Сравните отношение к действию избытка хлора на толуол: 1) в присутствии катализатора FeCl_3 ; 2) при освещении или нагревании. Напишите соответствующие уравнения реакций и обозначьте их механизм.

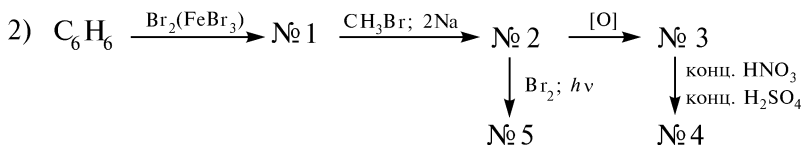
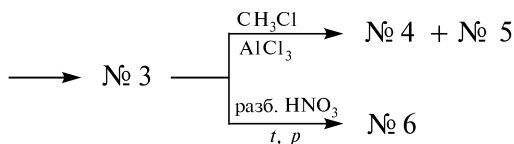
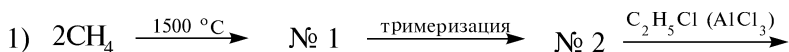
9. Расположите приведенные соединения в ряд по возрастанию скорости реакции бромирования (S_E): 1) *m*-динитробензол; 2) *m*-ксилол; 3) этилбензол; 4) бензол. Ответ поясните. Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите продукты. Приведите механизм реакции на примере соединения 3).

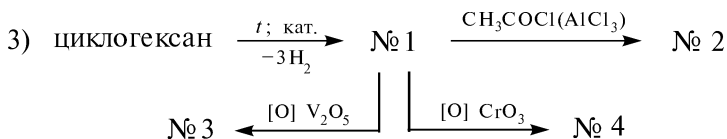
10. Напишите уравнения реакции Фриделя—Крафтса на основе бензола, используя в качестве электрофильных реагентов: 1) уксусный ангидрид; 2) этанол; 3) этилхлорид; 4) ацетилхлорид; 5) пропен. Укажите условия. Приведите механизм реакции на примере соединений 3) и 4).

11. Напишите уравнения реакций, позволяющих получить из бензола: 1) триозонид бензола; 2) гексахлорциклогексан; 3) *n*-хинон; 4) циклогексан; 5) малеиновый ангидрид.

12. С помощью каких химических реакций можно отличить толуол, бензол и стирол? Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите продукты.

13. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения:





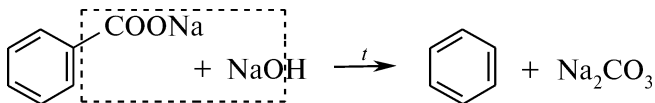
Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

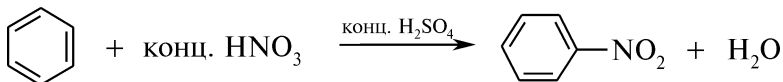
Внимание! Опыты выполняют в вытяжном шкафу!

Опыт 6. Получение бензола

В сухую пробирку на высоту около 5 мм помещают смесь равных количеств натрия бензоата и натронной извести ($\text{NaOH} + \text{CaO}$). Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с 2 каплями концентрированной азотной кислоты и 3 каплями концентрированной серной кислоты. Пробирку с исходными веществами располагают горизонтально и начинают нагревание верхней ее части (для предотвращения конденсации паров бензола), а затем — нижней:

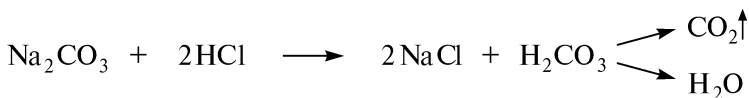


Через несколько минут в пробирке над слоем нитрующей смеси наблюдают появление темной капли нитробензола. Прекращают нагревание и удаляют газоотводную трубку. В пробирку с нитрующей смесью добавляют 8—10 капель воды и полученный раствор взбалтывают. Определяют наличие нитробензола по запаху. Ощущают запах горького миндаля (характерный запах ароматических мононитросоединений), подтверждающий образование нитробензола:



Открыв пробирку с исходными веществами, органолептически ощущают запах бензола*.

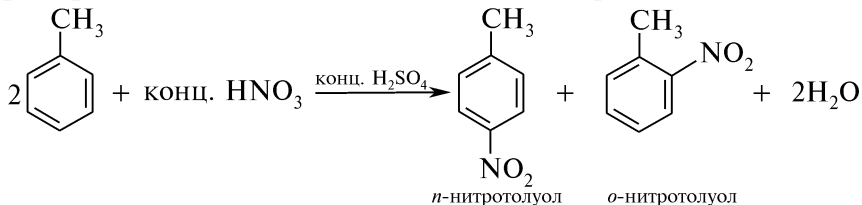
Для доказательства образования в ходе реакции натрия карбоната в пробирку после охлаждения смеси добавляют каплю концентрированной хлороводородной кислоты. Наблюдают выделение пузырьков углерода (IV) оксида:



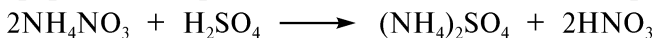
* Бензол обладает специфическим, но слабым запахом, поэтому его переводят в нитробензол, обладающий интенсивным запахом.

Опыт 7. Нитрование ароматических углеводородов

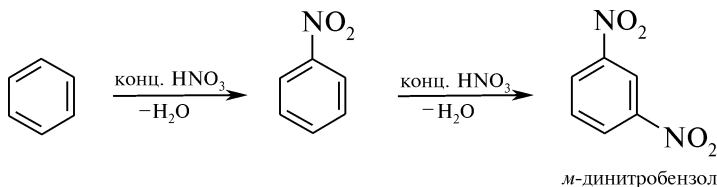
А. Нитрование толуола. В сухую пробирку помещают 3 капли концентрированной серной кислоты, 2 капли концентрированной азотной кислоты и 2 капли толуола. Содержимое пробирки нагревают в пламени горелки, а затем выливают в пробирку с 10 каплями воды. Наличие продуктов нитрования устанавливают по характерному запаху, напоминающему запах горького миндаля:



Б. Получение *m*-динитробензола (реакция Степанова). В сухую пробирку на высоту около 5 мм помещают аммония нитрат и 1 мл концентрированной серной кислоты. Реакционная смесь разогревается:

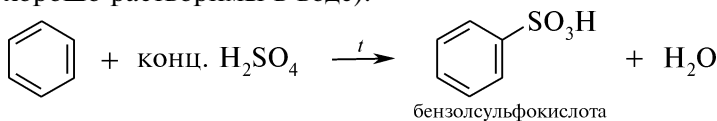


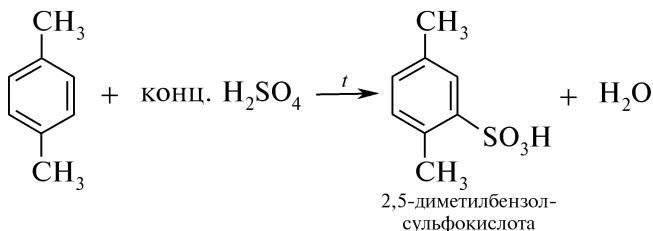
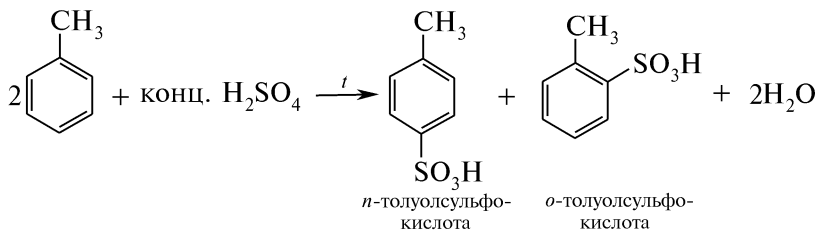
После охлаждения раствора в пробирку при интенсивном перемешивании добавляют 4 капли бензола. Иногда для растворения бензола требуется незначительное нагревание. Полученный раствор выливают в стакан с 10 мл холодной воды. Наблюдают выделение белого осадка *m*-динитробензола:



Опыт 8. Сульфирование бензола и его гомологов

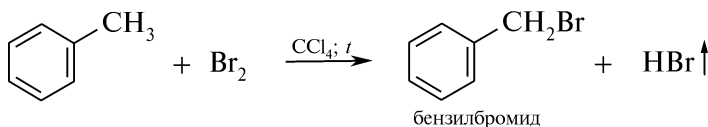
В три сухие пробирки отдельно помещают по 10 капель бензола, толуола и *n*-ксилола (*n*-диметилбензола), а затем приливают по 1 мл концентрированной серной кислоты. Пробирки закрывают пробками с воздушными холодильниками и нагревают на водяной бане (~60—80 °С) при частом и энергичном встряхивании. Наблюдают постепенное исчезновение эмульсии в пробирках и образование гомогенных растворов. После охлаждения реакционной массы содержащее пробирок выливают в стаканы с холодной водой. Наблюдают отсутствие органического слоя над водой, что свидетельствует о полном сульфировании углеводородов (сульфо кислоты хорошо растворимы в воде):



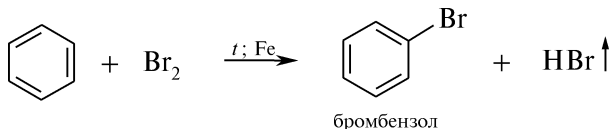


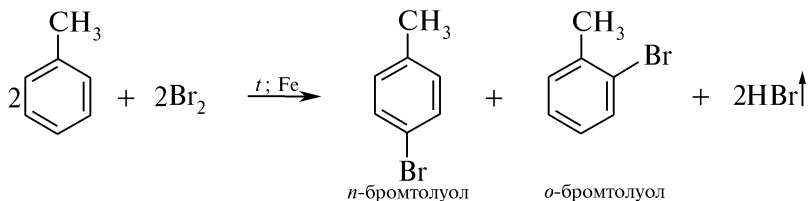
Опыт 9. Бромирование ароматических углеводородов

А. В две сухие пробирки отдельно помещают 10 капель бензола и 10 капель толуола. Затем в каждую из них приливают по 10 капель 1 %-ного раствора брома в тетрахлорметане. Пробирки закрывают пробками с воздушными холодильниками и нагревают на кипящей водяной бане. В одной из пробирок наблюдают обесцвечивание окраски брома и выделение дымящего на воздухе бромоводорода. При поднесении к отверстию пробирки красной лакмусовой бумаги, смоченной водой, появляется синяя окраска. В пробирке с бензолом видимых изменений не наблюдается:



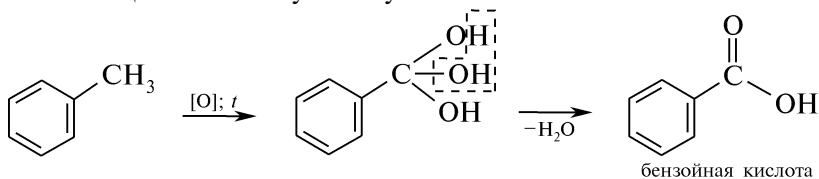
Б. В две сухие пробирки отдельно помещают 10 капель бензола и 10 капель толуола. Затем в каждую из них добавляют по 10 капель раствора брома в тетрахлорметане и железные опилки (на кончике шпателя). Пробирки закрывают пробками с газоотводными трубками и нагревают на водяной бане. Наблюдают обесцвечивание окраски брома и выделение бромоводорода. При поднесении к отверстию пробирки красной лакмусовой бумаги, смоченной водой, появляется синее окрашивание:





Опыт 10. Окисление боковых цепей гомологов бензола

В пробирку помещают 1 каплю 1 %-ного раствора калия перманганата, 5 капель воды, 1 каплю 5 %-ного раствора серной кислоты и 1 каплю толуола. Содержимое пробирки энергично всраживают и нагревают в пламени горелки. Наблюдают обесцвечивание розово-фиолетовой окраски раствора, что объясняется окислением боковой цепи в молекуле толуола:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Почему при нитровании аренов целесообразнее использовать нитрующую смесь? Можно ли использовать для этой цели разбавленную азотную кислоту? Напишите соответствующие уравнения реакций.
2. Сравните скорость сульфирования аренов, используемых в опыте 8. Ответ поясните. Приведите схему и механизм сульфирования толуола.
3. Сравните условия проведения бромирования аренов, позволяющие ввести атом галогена в ароматическое кольцо и в боковую цепь. Напишите соответствующие уравнения реакций и приведите механизмы.
4. Сравните отношение к действию окислителей бензола и его гомологов. Напишите соответствующие уравнения реакций. Почему бензол, несмотря на высокую степень ненасыщенности, не обесцвечивает бромную воду и раствор калия перманганата?

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для ароматических углеводородов в ИК-спектрах наблюдаются колебания связей $\text{C}=\text{C}$ в области $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Однако чаще рассматриваются полосы, возникающие в результате различных колебаний C—H -связей. Частоты этих колебаний зависят от гибридизации атома углерода: $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ — связи $\text{C}_{sp^3}\text{—H}$, $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ — связи $\text{C}_{sp^2}\text{—H}$ и 3300 см^{-1} — связи $\text{C}_{sp}\text{—H}$. Деформационные колебания ароматических колец проявляются в области $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$.

Применение ПМР-спектроскопии (рис. 3.3) для ароматических соединений позволяет обнаружить сигналы ароматических протонов в области $6,0\text{--}8,5\text{ м. д.}$

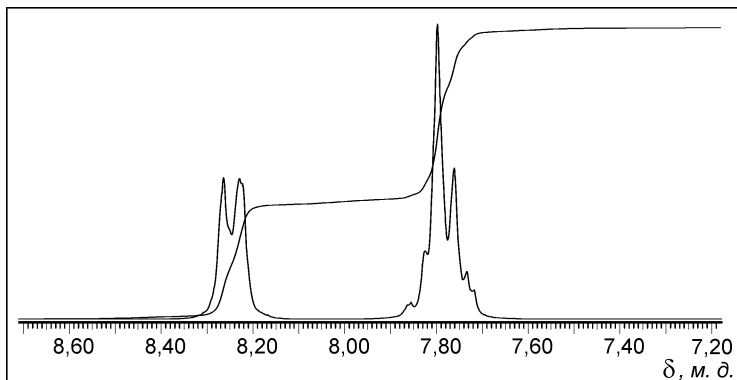


Рис. 3.3. ПМР-спектр нитробензола

Для идентификации ароматических углеводородов используют и электронные спектры поглощения, так как они имеют три характерные полосы. Для бензола полосы обнаруживаются при $\lambda_1 = 256$ нм ($\epsilon_1 = 200$), $\lambda_2 = 204$ нм ($\epsilon_2 = 8000$), $\lambda_3 = 183$ нм ($\epsilon_3 = 60\,000$) и обозначаются по номенклатуре Клара как α -, p -(пара) и β -полосы (рис. 3.4).

При переходе к полиядерным ароматическим системам наблюдаются батохромные сдвиги всех трех полос.

У монозамещенных производных бензола с электронодонорными и электроакцепторными группами полосы поглощения находятся в более длинноволновой области спектра, чем у бензола.

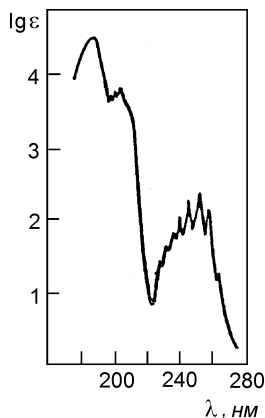


Рис. 3.4. УФ-спектр бензола

Задание 1. Укажите, какие полосы в ИК-спектре этилбензола (рис. 3.5) соответствуют колебаниям $C=C$ - и $C-H$ -связей ароматического кольца.

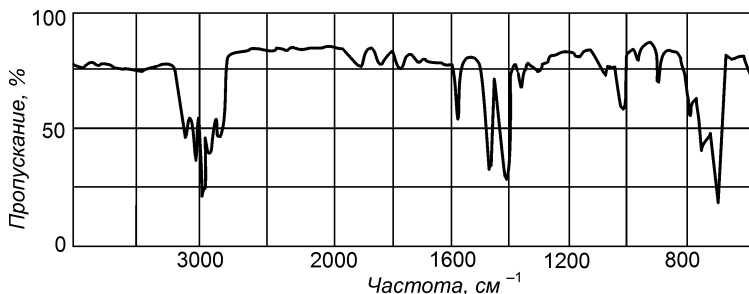


Рис. 3.5. ИК-спектр этилбензола

Задание 2. Охарактеризуйте поглощение бензола в УФ-области электромагнитного излучения. Какая полоса наиболее характеристична? Чем отличаются УФ-спектры толуола и стирола от УФ-спектра бензола?

III.9. МНОГОЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, номенклатура и изомерия многоядерных аренов.
2. Способы получения многоядерных аренов.
3. Многоядерные арены с конденсированными (аннелированными) бензольными циклами.
 - 3.1. Нафталин. Антрацен. Фенантрен. Электронное строение. Ароматичность.
 - 3.2. Физические и химические свойства:
 - реакции электрофильного замещения (S_E). Правила ориентации замещения в нафталиновом ядре;
 - реакции присоединения и окисления.
4. Многоядерные арены с изолированными бензольными кольцами.
 - 4.1. Бифенил. Строение. Атропоизомерия. Химические свойства.
 - 4.2. Дифенилметан. Трифенилметан. Строение катионов, анионов и свободных радикалов трифенилметанового ряда и факторы их стабилизации.
 - 4.3. Красители трифенилметанового ряда: бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый.
5. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

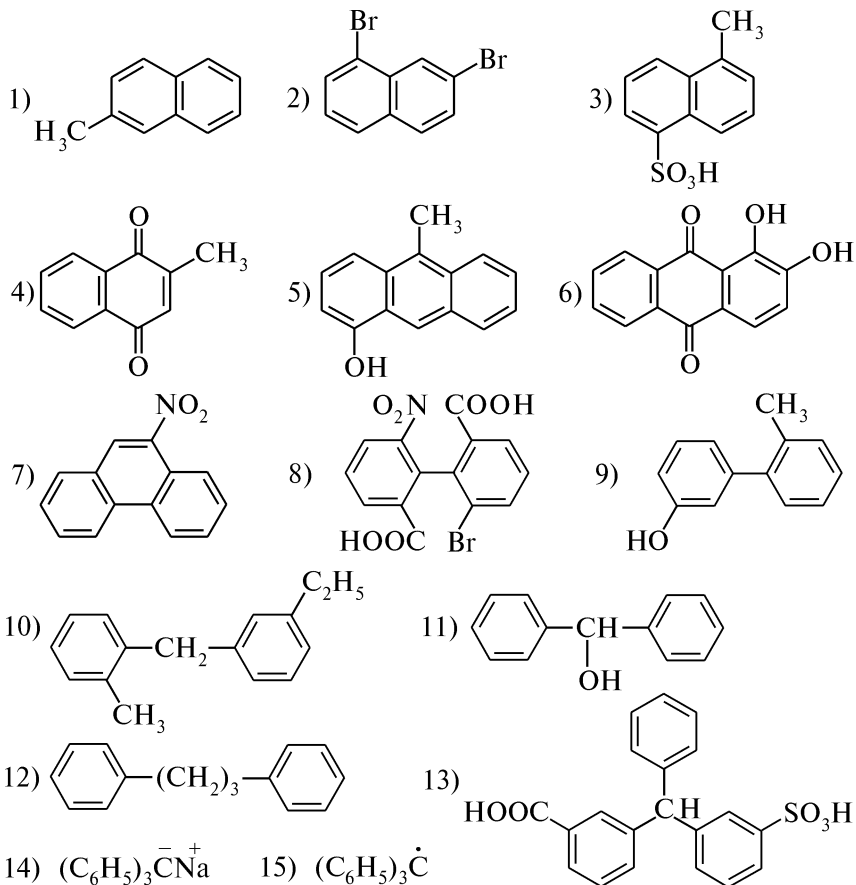
Ангулярное строение
Аннелированные циклы
Атропоизомерия
Ауксохром
Декалин

Карбинольное основание
Лейкооснование
Трифенилметил-анион
Трифенилметил-катион
Трифенилметил-радикал

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 - 1) *m*-диметилнафталин;
 - 2) *амфи*-диметоксинафталин;
 - 3) β -изопропилнафталин;
 - 4) α -нафтол;
 - 5) нафтионовая кислота;
 - 6) 9-йодантрацен;
 - 7) 9,10-дигидрофенантрен;
 - 8) 4,4'-дибром-2,2'-динитродифенил;
 - 9) 2,7-дихлордифенилметан;
 - 10) 4"-амино-3,3'-дигидрокси-трифенилметан;
 - 11) трифенилметил-катион;
 - 12) ализарин.

2. Назовите приведенные соединения:



3. Исходя из бензола и других необходимых реагентов, предложите схемы синтеза следующих соединений: 1) *перу*-динитронафталин; 2) 9-бромантрацен; 3) 4,4'-диметилдифенил; 4) бензофенон (дифенилкетон); 5) 3,3',3''-трихлортрифенилметан.

4. На примере нафталина объясните ароматический характер конденсированных аренов.

5. Сравните реакционную способность бензола и нафталина в реакциях электрофильного замещения, присоединения, окисления. Напишите соответствующие уравнения реакций.

6. Напишите уравнения реакций, позволяющих получить из нафталина: 1) 1,4-нафтохинон; 2) фталевый ангидрид; 3) декалин; 4) метил- α -нафтилкетон; 5) 1-метил-4-хлорнафталин; 6) 8-нитронафталин-2-сульфокислота.

7. Сравните реакционную способность в реакциях S_E следующих пар соединений: 1) нафталин и α -нитронафталин; 2) 2-ме-

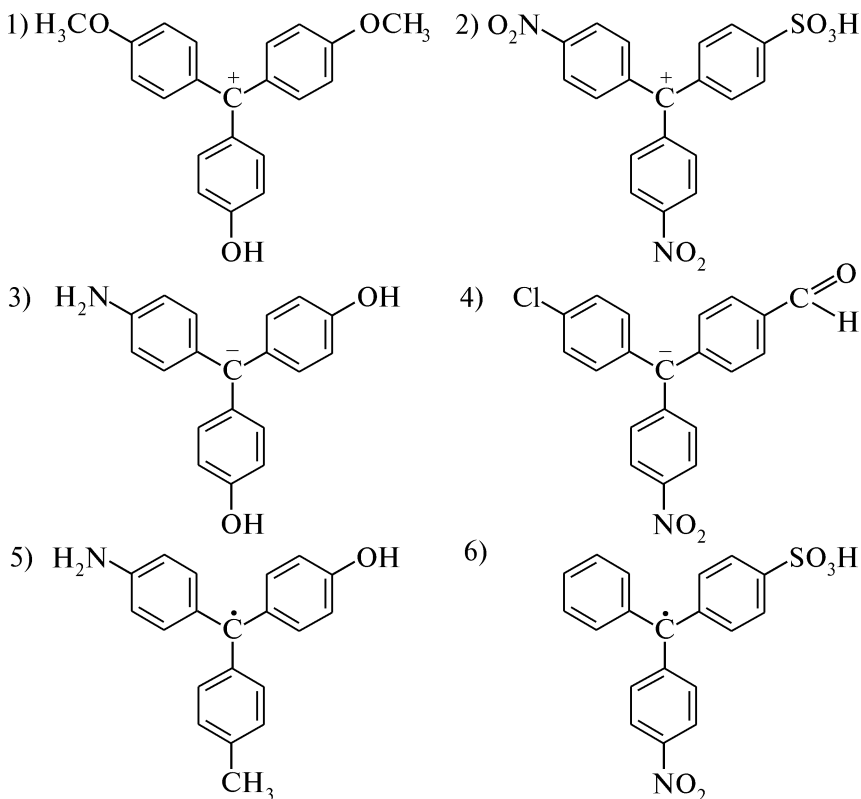
тилнафталин и α -нафталинсульфоокислота; 3) нафталин и антрацен; 4) антрацен и фенантрен. Ответ поясните.

8. В каком порядке следует вводить заместители в молекулу при получении следующих соединений: 1) 1-метил-4-нитронафталин; 2) 1-хлор-2-этилнафталин; 3) 1-бром-5-нитронафталин; 4) 5-нитронафталин-2-сульфоокислота? Напишите соответствующие уравнения реакций.

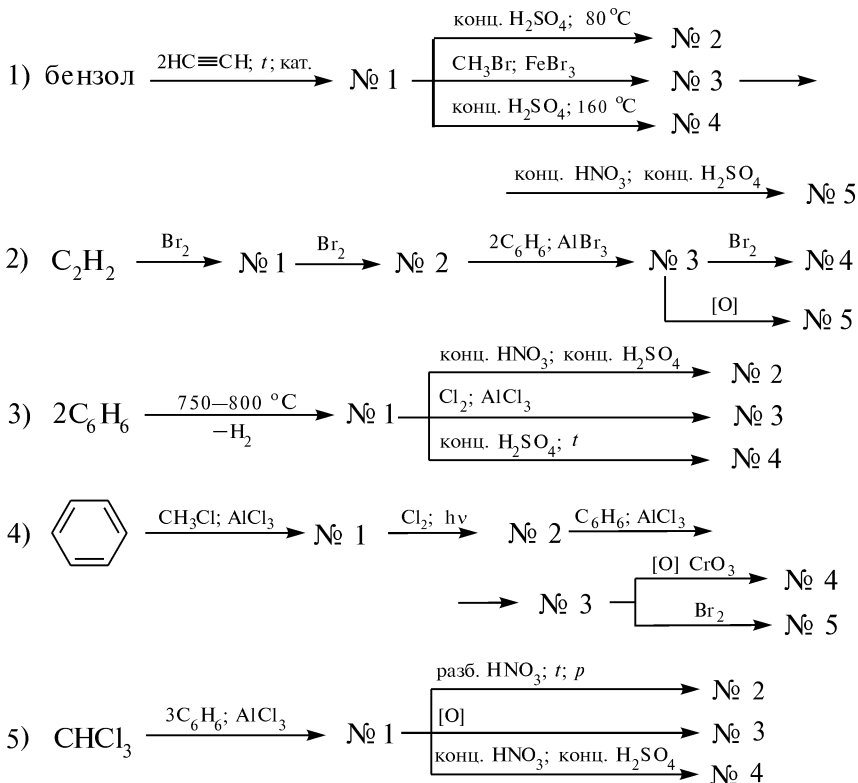
9. Охарактеризуйте пространственное строение бифенила. Почему 6,6'-динитродифеновая кислота, несмотря на отсутствие центров хиральности, обладает оптической активностью и существует в виде пары оптических антиподов?

10. Охарактеризуйте химические свойства дифенилметана и трифенилметана, указав сходство и различия в сравнении с метаном и бензолом. Приведите соответствующие уравнения реакций, позволяющие подтвердить подвижность атомов водорода метиленовой и метиновой групп в молекулах дифенилметана и трифенилметана.

11. Приведите строение катиона, аниона и радикала трифенилметанового ряда. Объясните причину их высокой устойчивости. Назовите соединения и укажите, как влияют заместители на их стабильность:



12. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения:



Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

Внимание! Опыты выполняют в вытяжном шкафу!

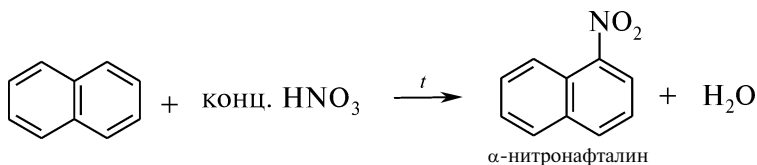
Опыт 11. Возгонка нафталина

В сухую пробирку на высоту около 3 мм помещают нафталин. Пробирку держат горизонтально и нагревают в пламени горелки. Наблюдают быстрое плавление кристаллической массы ($\sim 80^\circ\text{C}$). Расплавленный нафталин при последующем слабом нагревании образует кольцо, которое медленно перемещается по направлению к отверстию пробирки. После прекращения нагревания расплавленный нафталин застывает в виде сплошной кристаллической массы. Кристаллы возгона образуются из паров нафталина, минуя жидкое состояние. Отмечают характерный специфический запах нафталина.

Опыт 12. Нитрование нафталина

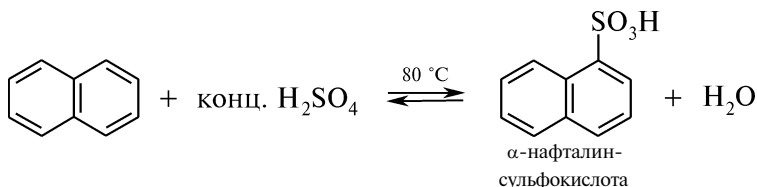
В сухую пробирку на кончике шпателя помещают нафталин и добавляют 10 капель концентрированной азотной кислоты. Содер-

жимое пробирки, часто встряхивая, нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин, а затем выливают в стакан с 10 мл холодной воды. Наблюдают выделение быстро твердеющего масла оранжевого цвета:

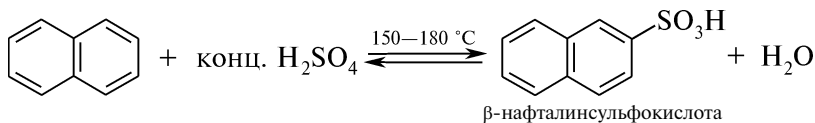


Опыт 13. Сульфирование нафталина

А. Получение α-нафталинсульфокислоты. В сухую пробирку на высоту около 5 мм помещают нафталин и добавляют 4 мл концентрированной серной кислоты, после чего при частом встряхивании нагревают на водяной бане (~80 °С). Нафталин частично затвердевает на стенках пробирки выше уровня жидкости, поэтому, осторожно прогревая эти места, его следует повторно расплавлять. После растворения содержимое пробирки выливают в стакан с 10 мл холодной воды и отмечают выделение кристаллов α-нафталинсульфокислоты:



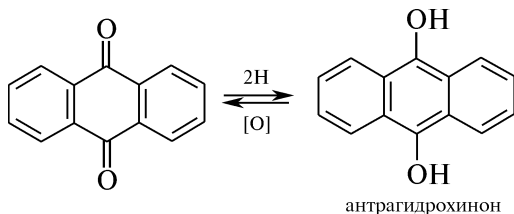
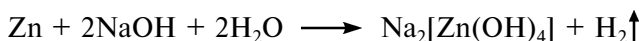
Б. Получение β-нафталинсульфокислоты. В сухую пробирку на высоту около 5 мм помещают нафталин и нагревают в пламени горелки до полного расплавления. После охлаждения к затвердевшему нафталину добавляют 10 капель концентрированной серной кислоты и осторожно при частом встряхивании нагревают в течение 1–2 мин до получения гомогенного раствора. После остывания пробирки к полученной густой темной жидкости добавляют 10 капель воды и вновь слегка нагревают раствор. При последующем охлаждении наблюдают выделение кристаллов β-нафталинсульфокислоты:



Опыт 14. Восстановление антрахинона

В пробирку помещают несколько кристаллов антрахинона, добавляют 10 капель воды и 3 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Смесь нагревают до кипения, видимых изменений не про-

исходит. Затем в пробирку вносят на кончике шпателя цинк (в порошке) и продолжают нагревание. Наблюдают появление темно-красного окрашивания. При встряхивании раствор обесцвечивается вследствие окисления кислородом воздуха:



Данная реакция является качественной на антрахинон.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Сравните ароматический характер следующих соединений: 1) антрацен; 2) нафталин; 3) бензол; 4) фенантрен. Ответ поясните.
2. Сравните скорость нитрования бензола и нафталина. Ответ поясните.
3. Напишите схему и механизм нитрования β -метилнафталина.
4. Какие реагенты могут быть использованы в реакции сульфирования аренов?
5. Сравните скорость сульфирования α -метилнафталина и α -нитронафталина. Напишите соответствующие уравнения реакций.
6. Напишите схему сульфирования нафталина. Как влияет температурный режим на ход сульфирования нафталина?
7. Приведите схему реакции, которая позволяет отличить антрацен от антрахинона.

III.10. НЕБЕНЗОИДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Электронное строение циклопропенильного катиона.
2. Электронное строение и ароматичность циклопентадиенил-аниона и циклопептатриенил-катиона (тропилий-иона). Химические свойства.
3. Азулен как представитель конденсированной системы циклопентадиенил-аниона и тропилий-катиона. Химические свойства.
4. Применение небензоидных ароматических структур.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Азулен
Металлоцены

Тропилий-катион
Ферроцен

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Приведите пример небензоидной карбоциклической структуры с ароматическими свойствами, замкнутая сопряженная система которой содержит $(4n + 2)$ π -электронов, где $n = 0$.

2. Почему ферроцен вступает в реакцию ацилирования легче, чем бензол? Напишите соответствующее уравнение реакции.

3. Объясните, почему пропилий бромид не подвергается ацилированию.

4. Напишите соответствующие уравнения реакций, протекающих при взаимодействии пропилий бромида со следующими реагентами: 1) NaNH_2 ; 2) CH_3ONa . Обладают ли ароматичностью полученные продукты?

5. Напишите схемы реакций, протекающих при взаимодействии азулена со следующими реагентами: 1) бромом в присутствии катализатора FeBr_3 ; 2) концентрированной азотной кислотой; 3) ацетилхлоридом в присутствии катализатора AlCl_3 . Назовите продукты.

III.11. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, номенклатура и изомерия галогенопроизводных углеводородов.

2. Способы получения галогенопроизводных углеводородов. Механизмы введения атома галогена в органические соединения (S_R , S_E , S_N , A_E).

3. Физические, химические свойства и факторы, определяющие реакционную способность галогенопроизводных углеводородов.

3.1. Галогеналканы:

— механизмы реакций нуклеофильного замещения (S_N) и элиминирования (E);

— условия, определяющие направленность и порядок реакции;

— правило Зайцева.

3.2. Ди- и полигалогенопроизводные углеводородов.

3.3. Ненасыщенные галогенопроизводные углеводородов. Химические свойства винил- и аллилгалогенидов.

3.4. Ароматические галогенопроизводные углеводородов:

— реакции нуклеофильного замещения (S_N);

— дезактивирующее и ориентирующее влияние галогена в реакциях S_E ;

— металлизирование.

4. Идентификация галогенопроизводных углеводородов.

5. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Амбидентность

Бимолекулярная реакция

Вицинальные дигалогеналканы

Геминальные дигалогеналканы

Металлирование

Мономолекулярная реакция

Нуклеофил

Правило Зайцева

Реактив Гриньяра

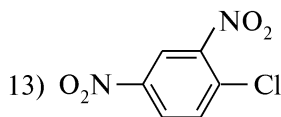
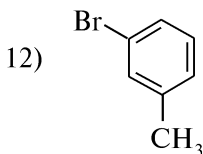
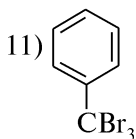
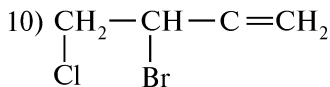
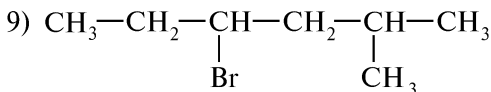
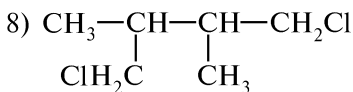
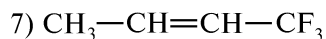
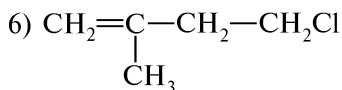
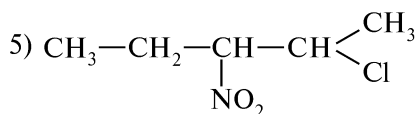
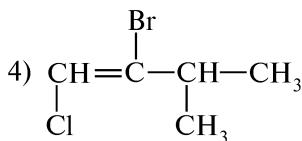
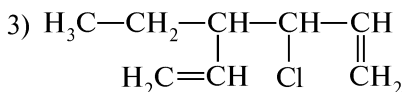
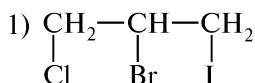
Электрофил

Элиминирование

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 1) 1-йод-2-хлорпропан; 2) 3-бром-2,2-диметилбутан; 3) бромформ;
 4) *цис*-1,2-дифторэтен; 5) *виц*-дибромэтан; 6) перфторэтан;
 7) бензилбромид; 8) *гем*-дихлорэтан; 9) аллилбромид;
 10) *п*-нитрохлорбензол; 11) йодистый тетраметилен; 12) хлористый винилиден;
 13) винилхлорид; 14) тетрабромметан.

2. Назовите приведенные соединения по заместительной номенклатуре:



8. Напишите схемы взаимодействия 1-бромбутана со следующими реагентами: 1) NaOH (H₂O); 2) NaOH (C₂H₅OH); 3) Mg; 4) AgNO₂; 5) NaCN; 6) C₂H₅ONa; 7) NaSH. Назовите продукты. Обозначьте механизм реакции 1) и укажите факторы, способствующие протеканию реакции нуклеофильного замещения (S_N1 и S_N2).

9. С какими из перечисленных галогеналканов реакция алколиза будет протекать по механизму S_N1: 1) бромэтан; 2) 1-бромпропан; 3) 2-бром-2-метилпропан; 4) 2-бромпентан; 5) 2-бром-2-фенилпропан? Напишите соответствующие уравнения реакций. Назовите продукты.

10. Какие из перечисленных соединений реагируют с водным раствором натрия гидроксида и аммиака в обычных условиях: 1) аллилхлорид; 2) изобутилбромид; 3) бромбензол; 4) хлористый винил; 5) *n*-нитрохлорбензол; 6) *трет*-бутилийодид? Напишите соответствующие уравнения реакций и обозначьте их механизмы.

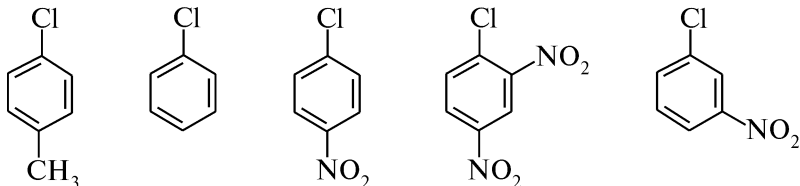
11. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии спиртового раствора калия гидроксида со следующими соединениями: 1) 2-бром-2-метилбутан; 2) 1-фенил-1-хлорэтан; 3) 2,2-дихлорбутан; 4) 2,3-дибромпентан; 5) йодистый аллил; 6) винилфторид. Укажите факторы, способствующие протеканию реакций элиминирования (E1 и E2).

12. Напишите уравнения и назовите продукты, образующиеся при гидробромировании следующих соединений: 1) 3,3,3-трибромпропен; 2) винилбромид; 3) аллилхлорид. Объясните направление реакций.

13. Приведите возможные схемы и назовите продукты взаимодействия бромистого бензила и *n*-бромтолуола со следующими реагентами: 1) NaOH (H₂O); 2) NaCN; 3) NH₃; 4) KCN. Укажите условия реакции.

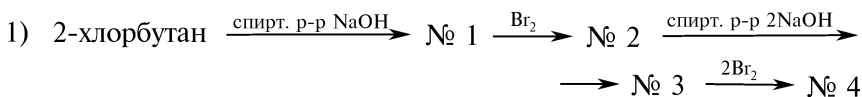
14. Сравните отношение хлорбензола и *n*-нитрохлорбензола к действию электрофильных и нуклеофильных реагентов.

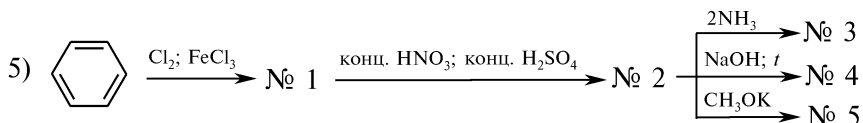
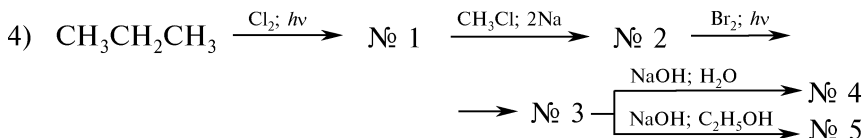
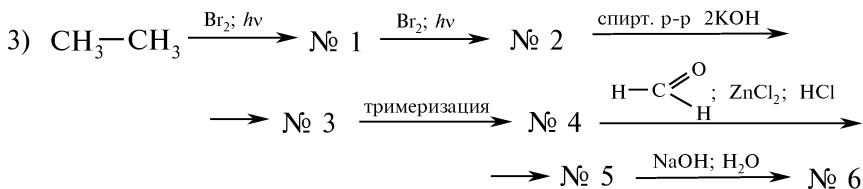
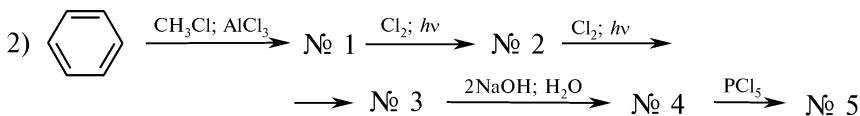
15. Назовите и расположите приведенные соединения в порядке возрастания подвижности атома хлора:



Ответ поясните.

16. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения:





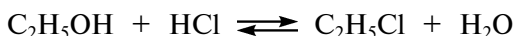
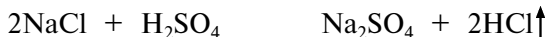
Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

Внимание! Опыты выполняют в вытяжном шкафу!

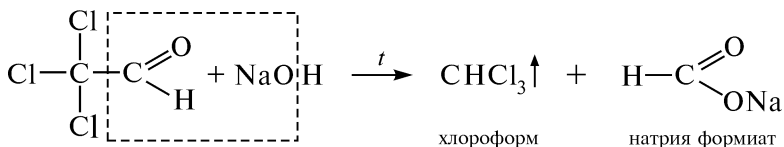
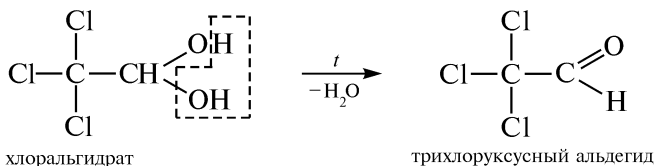
Опыт 15. Получение хлорэтана из этанола

В пробирку на высоту около 3 мм помещают натрия хлорид и добавляют 5 капель этанола. После смачивания соли этанолом приливают 4 капли концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагревают на слабом пламени горелки, избегая бурного выделения хлороводорода. Периодически отверстие пробирки подносят к пламени горелки. Выделяющийся хлорэтан загорается, образуя кольцо зеленого цвета (характерно для низших галогеналканов).



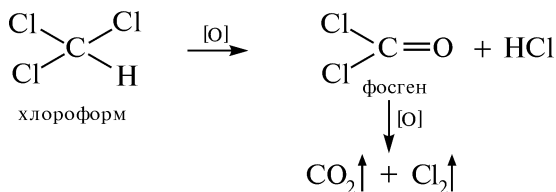
Опыт 16. Получение хлороформа из хлоральгидрата

В пробирку помещают несколько кристаллов хлоральгидрата и добавляют 6—8 капель 10 %-ного раствора натрия гидроксиды. Содержимое пробирки, помутневшее уже при комнатной температуре, слегка нагревают. Ощущают сладковатый запах выделившихся паров хлороформа ($t_{\text{кип}} = 62^\circ\text{C}$):



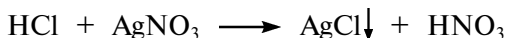
Опыт 17. Определение доброкачественности хлороформа

Хлороформ под действием света и кислорода воздуха постепенно окисляется с образованием хлороводорода и ядовитого фосгена, который при дальнейшем окислении разлагается до углерода (IV) оксида и свободного хлора:



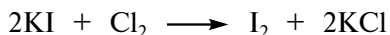
Параллельно для сравнения проводят опыты с очищенным хлороформом.

Для открытия хлороводорода в пробирку помещают 2 капли технического хлороформа, прибавляют 3 капли воды и 2 капли 1 %-ного раствора серебра нитрата. В пробирке с техническим хлороформом наблюдают появление мути белого цвета:



Данная проба косвенным образом свидетельствует о наличии фосгена в исследуемом растворе.

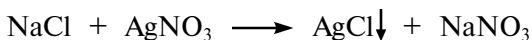
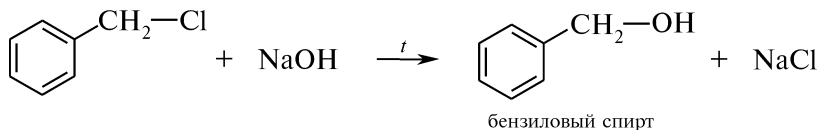
Для открытия хлора в пробирку помещают 3 капли технического хлороформа, прибавляют 5 капель воды и 1 каплю 10 %-ного раствора калия йодида. Содержимое пробирки перемешивают и при наличии свободного хлора в растворе наблюдают окрашивание нижнего хлороформного слоя в розовый цвет:



Отсутствие розовой окраски свидетельствует о том, что в растворе не содержится йод, а следовательно, и примесь хлора. Если окрашивание раствора слабое и появляется сомнение в наличии йода, добавляют 1 каплю крахмального клейстера. Наблюдают появление фиолетового окрашивания раствора.

Опыт 18. Гидролиз соединений, содержащих галогены в ароматическом ядре и боковой цепи

В одну пробирку помещают 2 капли хлорбензола, в другую — 2 капли бензилхлорида и прибавляют по 6—8 капель 5 %-ного раствора натрия гидроксида. Содержимое пробирок нагревают до кипения и добавляют по 2 капли 1 %-ного раствора серебра нитрата. В пробирке с бензилхлоридом наблюдают появление белого осадка:



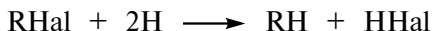
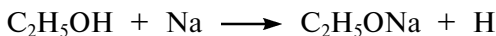
Остатки бензилхлорида (*слезоточив!*) и посуду, в которой он находился, обрабатывают раствором щелочи.

В пробирке с хлорбензолом видимых изменений не наблюдают.

Опыт 19. Проба Бейльштейна (см. II.1. Качественный элементный анализ органических соединений. Определение галогенов)

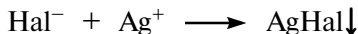
Опыт 20. Отщепление галогена действием металлического натрия в спиртовом растворе (метод Степанова)

В пробирку помещают 4 капли галогенопроизводного углеводорода, 2—3 мл этанола и кусочек металлического натрия (2×2 мм). Реакционная смесь начинает бурно «кипеть», после чего пробирку помещают в стакан с водой для охлаждения:



К отверстию пробирки подносят пламя горелки и по характерному хлопку, возникающему при воспламенении смеси водорода с воздухом, убеждаются в выделении водорода. В пробирке наблюдают образование осадка плохо растворимой в спирте галоидной соли или помутнение, иногда слегка желтоватое или бурое окрашивание раствора.

По окончании выделения пузырьков водорода проверяют, полностью ли прореагировал металлический натрий, для чего добавляют 3—5 капель этанола. Убедившись в отсутствии натрия, приливают 3—4 мл воды и подкисляют 20 %-ным раствором азотной кислоты до кислой среды по лакмусу. При последующем добавлении 1—2 капель 1 %-ного раствора серебра нитрата наблюдают появление обильного осадка серебра галогенида:



По цвету осадка можно судить о природе галогена: серебра хлорид — белый, серебра бромид — желтоватый, серебра йодид — желтый.

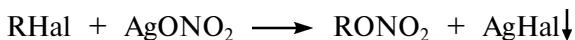
Быстрота и полнота отщепления атома галогена в этих условиях объясняется одновременным воздействием на галогенопроизводные углеводов натрия алкоголята и водорода в момент выделения:



Опыт 21. Отщепление галогена под действием спиртового раствора серебра нитрата

Опыт проводят параллельно с различными галогенопроизводными углеводородов, предварительно промытыми водой* для удаления возможных примесей.

В сухую пробирку помещают 1 мл 4 %-ного спиртового раствора серебра нитрата и 1 каплю исследуемого соединения. Если в течение 1—2 мин не выделяется осадок серебра галогенида, то содержимое пробирки нагревают до кипения. Осадки серебра галогенидов, в отличие от других возможных соединений, не растворяются при добавлении 2—3 капель 5 %-ного раствора азотной кислоты:



Количество выделившегося осадка характеризует относительную подвижность атома галогена в соединениях.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Какие химические методы позволяют обнаружить галоген в органических соединениях? Напишите соответствующие уравнения реакций.
2. Как изменяется подвижность галогена в ряду: первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные углеводородов? Ответ поясните.
3. Как влияет природа галогена на скорость его замещения? Ответ поясните. Напишите соответствующие уравнения реакций.
4. Какова роль концентрированной серной кислоты в реакции образования хлорэтана?
5. Напишите уравнения реакций окисления хлороформа. Как правильно надо хранить хлороформ?
6. Почему бензилхлорид в отличие от хлорбензола легко подвергается гидролизу? Ответ поясните. Объясните, почему остатки бензилхлорида и посуду, в которой он находился, после проведения реакции обрабатывают щелочью. Напишите соответствующие уравнения реакций.
7. Какие азотистые соединения не содержат галоген, но дают положительную пробу Бейльштейна?
8. Какая качественная реакция используется для открытия галогенид-ионов? Возможно ли открытие галогенов непосредственно в органических соединениях? Каким способом переводят галоген из ковалентносвязанного состояния в ионное? Напишите соответствующие уравнения реакций.

* *Методика промывания водой галогенопроизводных углеводородов:* 0,5 мл исследуемого соединения взбалтывают с 2—3 мл воды. После отстаивания сливают водный слой и действием 1 %-ного раствора серебра нитрата устанавливают наличие ионов галогена. В случае образования осадка образец повторно (1—2 раза) промывают новыми порциями воды.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для обнаружения галогена в органических соединениях может быть использована ИК-спектроскопия. Присутствие галогенов в молекуле исследуемых соединений приводит к появлению в ИК-спектрах полос умеренной интенсивности в областях поглощения, приведенных в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах галогенопроизводных углеводородов

Связь	Область поглощения валентных колебаний связи C—X (ν , см ⁻¹)
C—F	1250—960
C—Cl	830—500
C—Br	667—290
C—I	500—200

Если в молекуле имеется только одна связь галоген—углерод, то в спектре отмечается одна полоса поглощения. С увеличением числа связей наблюдается увеличение интенсивности и усложнение спектров в этой области.

ПМР-спектры дают представление об углеводородном радикале галогенопроизводного углеводорода, а также позволяют обнаружить природу галогена.

В ПМР-спектрах алифатических галогенопроизводных химических сдвиг протона, который находится при соседнем с галогеном атоме углерода, зависит от природы галогена и разветвления углеводной цепи (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Химические сдвиги галогенозамещенных алкильных групп

Галоген (X)	δ , м. д. (CCl ₄)		
	CH ₃ X	RCH ₂ X	R ₂ CHX
F	4,25	4,50	4,05
Cl	3,05	3,45	4,05
Br	2,70	3,40	4,10
I	2,15	3,15	4,25

В ПМР-спектрах хлор-, бром- и йодпроизводных ароматических углеводородов сигналы протонов смещены в слабое поле (то есть химические сдвиги ароматических протонов имеют значения большие, чем в ПМР-спектре бензола).

Наличие атома фтора в ароматическом кольце приводит к смещению сигналов протонов, которые находятся в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к атому галогена, в сильное поле.

Задание. Напишите структурную формулу соединения состава C₂H₃Cl₃, в ПМР-спектре которого наблюдаются два сигнала: $\delta_1 = 4,00$ м. д. (дублет) и $\delta_2 = 5,76$ м. д. (триплет).

III.12. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Понятие о нитросоединениях. Электронное строение нитрогруппы.
2. Классификация, номенклатура и изомерия нитросоединений.
3. Способы получения нитросоединений алифатического и ароматического ряда.
4. Физические и химические свойства нитроалканов и нитроаренов:
 - влияние нитрогруппы на реакционную способность углеводородного радикала;
 - нитро-*аци*-нитротаутомерия и образование солей;
 - взаимодействие с азотистой кислотой;
 - образование нитроалканолов;
 - реакции электрофильного и нуклеофильного замещения (S_E , S_N) в ряду нитроаренов;
 - восстановление нитросоединений.
5. Идентификация нитросоединений.
6. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Нитроалканолаы

Нитроалканы

Нитроарены

Нитро-аци-нитротаутомерия

Нитрование

Нитроловые кислоты

Нитроновые кислоты

Нитрующая смесь

Псевдонитролы

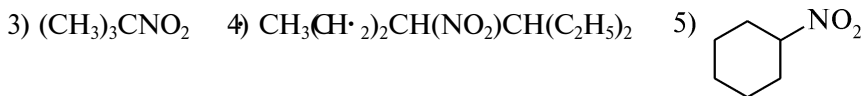
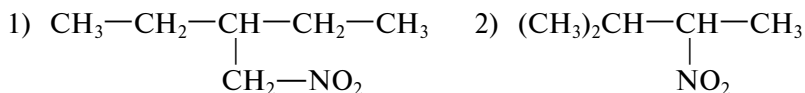
Реакция Зинина

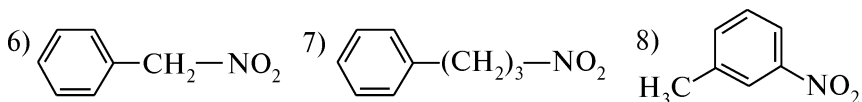
Семиполярная связь

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) 2-нитропропан; 2) 2-метил-2-нитробутан; 3) *m*-динитробензол; 4) *n*-нитрохлорбензол; 5) метилнитроловая кислота; 6) фенилнитрометан; 7) 2,4,6-тринитротолуол; 8) 1-нитро-2-фенилэтан. Укажите среди приведенных структур первичные, вторичные и третичные нитросоединения.

2. Назовите приведенные соединения по заместительной номенклатуре:





3. Напишите структурные формулы и назовите по номенклатуре ИЮПАК возможные изомеры нитробутана. Укажите, какие из приведенных соединений будут оптически активными, и изобразите их с помощью проекционных формул Фишера.

4. Напишите схемы получения следующих соединений: 1) 2-нитробутана из *n*-бутана; 2) 1-нитропропана из 1-бромпропана; 3) 2,4,6-тринитротолуола из бензола; 4) фенилнитрометана из бензола. Укажите условия реакций.

5. Укажите, для каких из приведенных соединений характерна нитро-*аци*-нитротавтомерия: 1) 1-нитропропан; 2) 2-нитробутан; 3) 2-метил-2-нитробутан; 4) фенилнитрометан; 5) *n*-нитротолуол. Ответ поясните. Напишите соответствующие таутомерные превращения.

6. Какими химическими реакциями можно отличить первичные, вторичные и третичные нитросоединения? Напишите соответствующие уравнения реакций.

7. Предложите схемы реакций, с помощью которых можно отличить: 1) 1-нитропропан и 2-нитропропан; 2) нитробензол и фенилнитрометан; 3) 2-метил-2-нитропропан и 1-нитро-2-фенилэтан.

8. Укажите, какие из приведенных соединений будут растворяться в водном растворе натрия гидроксида: 1) 2-метил-3-нитропентан; 2) 1-нитро-4-этилгептан; 3) 2,2-диметил-3-нитрогексан; 4) *n*-нитротолуол. Ответ поясните. Напишите соответствующие уравнения реакций.

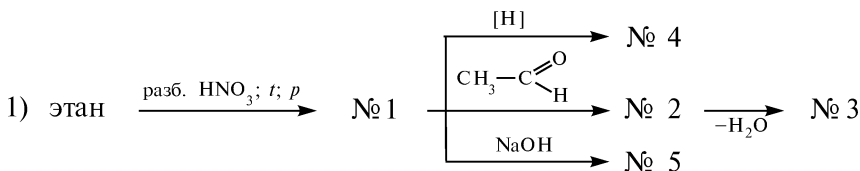
9. Напишите схемы и назовите продукты взаимодействия нитробензола со следующими реагентами: 1) Fe, HCl; 2) конц. H₂SO₄, *t*; 3) KOH, *t*. Объясните направление реакции 3).

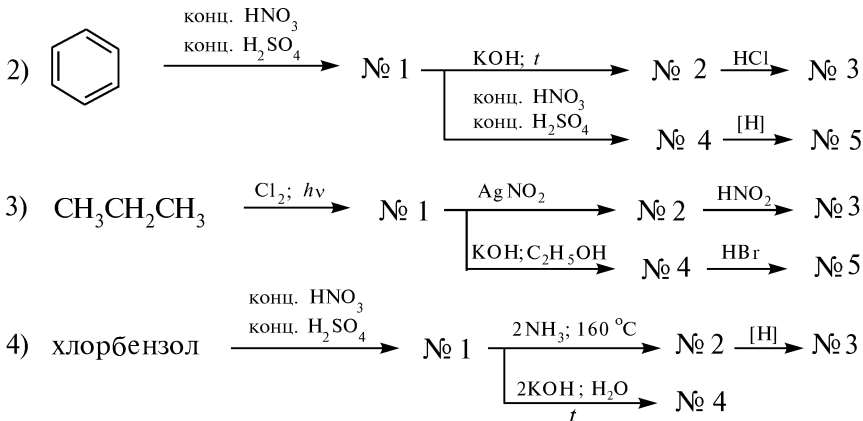
10. Объясните, почему нитробензол, в отличие от бензола, не алкилируется в условиях реакции Фриделя—Краффта.

11. Приведите схему реакции Зинина на примере 4-нитротолуола в: 1) щелочной среде; 2) кислой среде. Назовите промежуточные и конечный продукты.

12. Приведите ряд последовательных реакций, позволяющих получить из бензола: 1) азобензол; 2) 1,3,5-тринитробензол; 3) 2-нитро-2-фенилпропан. Назовите промежуточные продукты.

13. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения:





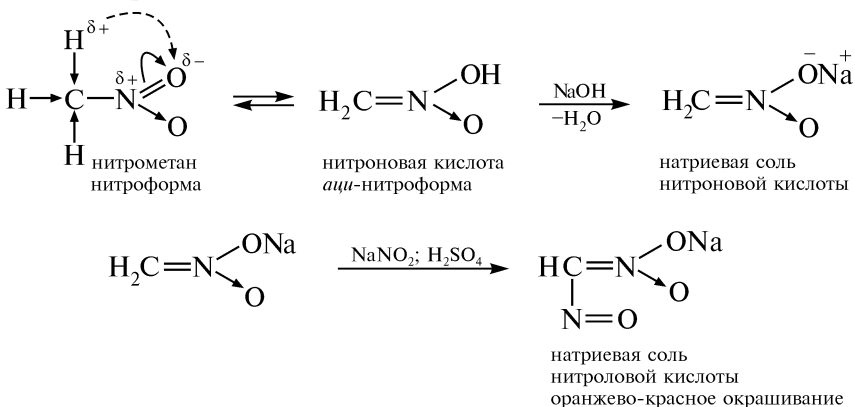
Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

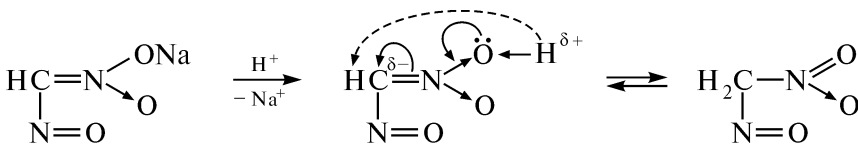
Внимание! Опыты выполняют в вытяжном шкафу!

Опыт 22. Взаимодействие нитросоединений с азотистой кислотой

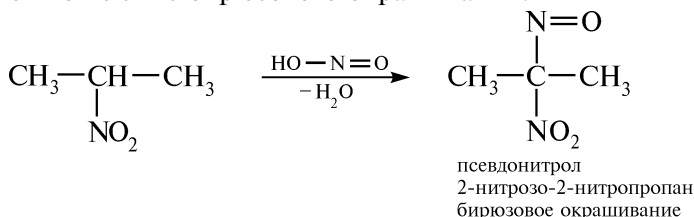
A. В пробирку помещают 3–4 капли нитрометана и 1,5 мл 5 %-ного раствора натрия гидроксида. Пробирку с исходными веществами охлаждают, а затем приливают 1 мл 10 %-ного раствора натрия нитрита. По капельно добавляют 5 %-ный раствор серной кислоты и наблюдают появление оранжево-красного окрашивания, которое постепенно исчезает:



Свободная нитроловая кислота в нейтральных и кислых растворах бесцветна:



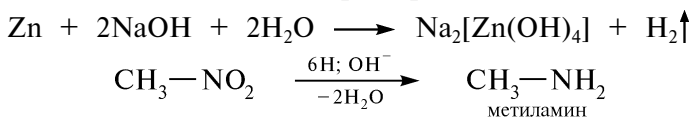
Б. В пробирку помещают 10 капель 2-нитропропана, 3 мл 2,5 %-ного водно-спиртового раствора калия гидроксида и 0,5 г натрия нитрита. Содержимое пробирки перемешивают и осторожно по капельно добавляют 20 %-ный раствор серной кислоты. Наблюдают появление бирюзового окрашивания:



Данная реакция позволяет идентифицировать первичные, вторичные и третичные нитросоединения.

Опыт 23. Восстановление нитрометана

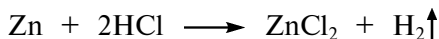
В пробирку помещают 3—4 капли нитрометана, добавляют 1—2 мл 30 %-ного раствора натрия гидроксида и вносят небольшой кусочек гранулированного цинка. Содержимое пробирки нагревают. Отмечают появление характерного запаха метиламина:



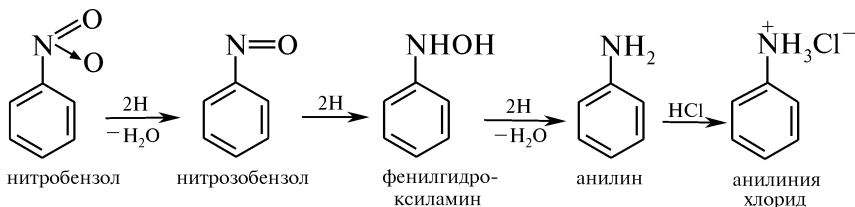
Красная лакмусовая бумага, смоченная водой, в парах метиламина окрашивается в синий цвет.

Опыт 24. Восстановление ароматических нитросоединений

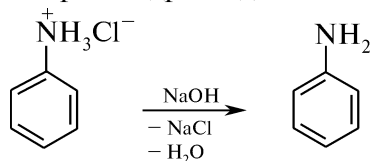
А. Восстановление нитроаренов в кислой среде. В пробирку помещают 1 каплю нитробензола, прибавляют 3 капли концентрированной хлороводородной кислоты и кусочек (2×2 мм) гранулированного цинка. Содержимое пробирки постоянно встряхивают и наблюдают выделение пузырьков газа — водорода:



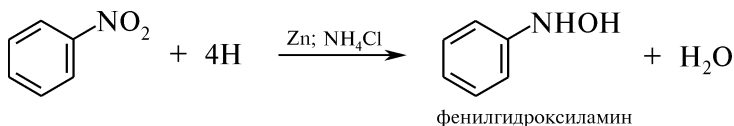
Нитробензол должен хорошо перемешиваться пузырьками газа. Если выделение пузырьков газа замедляется, содержимое пробирки слегка подогревают в пламени горелки. Реакцию проводят до полного растворения цинка, иногда целесообразно добавить дополнительно 1—2 капли 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты:



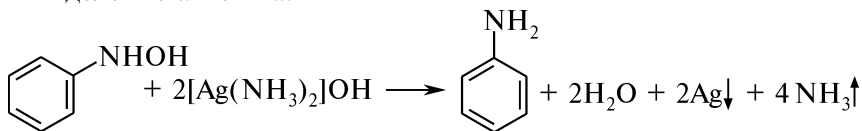
Свободное основание анилина выделяют при подщелачивании 5 %-ным раствором натрия гидроксида:



Б. Восстановление нитроаренов в щелочной среде. В пробирку помещают 0,5 мл нитробензола, 10 мл 50 %-ного этанола, 0,5 г аммония хлорида и 0,5 г цинковой пыли. Смесь взбалтывают и нагревают до кипения, а после охлаждения — фильтруют:



К полученному фильтрату добавляют 3—4 капли аммиачного раствора серебра оксида. Если реакция не идет на холоду, то раствор слегка нагревают. Наблюдают образование на стенках пробирки тонкого слоя серебра (реакция «серебряного зеркала») и выделение анилина:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Напишите соответствующие уравнения реакций, позволяющие отличить первичные, вторичные и третичные нитросоединения.
2. Для каких нитросоединений характерна нитро-*аци*-нитротаутомерия?
3. Какие промежуточные продукты образуются при восстановлении нитробензола в зависимости от pH среды?
4. Напишите схемы реакции нитрования толуола, протекающие в условиях радикального и электрофильного замещения.
5. Расположите в ряд по возрастанию активности в реакции нитрования следующие соединения: 1) нитробензол, толуол, бензол; 2) фенол, хлорбензол, этилбензол. Ответ поясните.

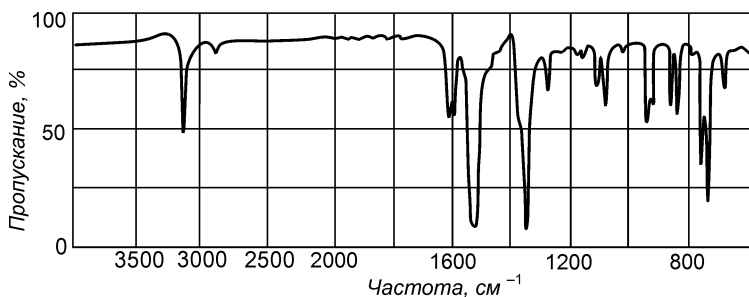
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для идентификации нитросоединений используется ИК-спектроскопия. Характеристические полосы поглощения нитрогруппы приведены в табл. 3.4.

Задание. На ИК-спектре *m*-динитробензола (рис. 3.6) укажите полосы, связанные с колебаниями атомов нитрогруппы. Являются ли эти полосы характеристическими?

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах нитросоединений

Соединения	Частоты, см ⁻¹	Интенсивность	Валентные колебания
R—NO ₂	1565—1530	Сильная	Асимметричные
	1385—1340	Средняя	Симметричные
$\begin{array}{c} >C=C-NO_2 \\ \end{array}$	1530—1510	Сильная	Асимметричные
	1360—1335	Средняя	Симметричные
ArNO ₂	1550—1510	Сильная	Асимметричные
	1365—1335	Средняя	Симметричные

Рис. 3.6. ИК-спектр *m*-динитробензола (КВr)

III.13. АМИНЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, номенклатура и изомерия аминов.
2. Способы получения алифатических и ароматических аминов.
3. Физические и химические свойства аминов:
 - кислотно-основные свойства;
 - нуклеофильный характер аминогруппы;
 - алкилирование, ацилирование и N-галогенирование;
 - изонитрильная проба;
 - влияние аминогруппы на реакции электрофильного замещения (S_E) в ароматическом ядре (галогенирование, нитрование, сульфирование);
 - образование азометинов;
 - отношение аминов к действию окислителей.
4. Диамины. Получение и свойства.
5. Идентификация аминов.
6. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Азометины (имины, основания Шиффа)
Аминолиз
Амины алифатические
Амины алициклические
Амины ароматические
Амины смешанные
Амины первичные, вторичные, третичные
Изонитрилы

Нуклеофильность
N-Оксиды
Основность
Сольватация
Сульфаниламидные препараты
Хинолимины
Четвертичные аммониевые основания
Четвертичные аммониевые соли

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы соединений, указав первичные, вторичные и третичные амины: 1) метилэтиламин; 2) пентанамин-2; 3) изобутиламин; 4) тетраметилендиамин; 5) циклогексиламин; 6) N-этилпропанамин-2; 7) N-метиланилин; 8) *n*-толуидин; 9) 2,4-диметиланилин; 10) N,N-диметил-*n*-толуидин; 11) *n*-анизидин; 12) *o*-фенилендиамин; 13) бензиламин; 14) β-фенилэтиламин; 15) ди-*o*-толиламин; 16) *m*-фенетидин; 17) бензидин. Какие из этих соединений являются алифатическими, ароматическими и смешанными аминами?

2. Назовите по заместительной и радикало-функциональной номенклатуре следующие соединения:

- 1) $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$ 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 3) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$ 5) $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5$

3. Напишите схемы получения: 1) *n*-пропиламина из *n*-пропилбромида, пропанола-1, 1-нитропропана, пропена, нитрила пропионовой кислоты, амида масляной кислоты; 2) анилина из нитробензола, хлорбензола, бензамида, фенилгидроксиламина. Укажите условия реакций.

4. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе промышленных методов получения метиламина, анилина, *o*- и *n*-толуидинов.

5. Предложите схемы получения: 1) этиламина и этилпропиламина из этилена; 2) тетраметиламмония бромида из метанола; 3) бензиламина из толуола; 4) N,N-диметиланилина из бензола; 5) *n*-толуидина из амида *n*-толуиловой кислоты; 6) *o*-, *m*- и *n*-нитроанилина из бензола; 7) 2,4-динитроанилина из бромбензола; 8) 4-нитрозо-N,N-диэтиланилина из анилина; 9) триметилфениламмония бромида из бензола; 10) сульфаниловой кислоты из бензола; 11) *n*-пропиламина из фталимида.

6. На примере метиламина приведите схему химического процесса, протекающего при растворении аминов в воде. Какие свойства проявляет метиламин? Дайте определение понятиям: «осно-

вание», «кислота», «сопряженное основание», «сопряженная кислота». Что называют константой основности и по какой формуле ее рассчитывают? Что означает pK_B и pK_{BH^+} ?

7. Расположите приведенные соединения в порядке увеличения основности (в скобках приведены значения pK_{BH^+}): 1) CH_3NH_2 (3,38); 2) NH_3 (4,79); 3) $(CH_3)_3N$ (4,24); 4) $(CH_3)_2NH$ (3,29). Ответ поясните. Почему в газовой фазе основность соединений изменяется в ряду: 3) > 4) > 1) > 2)?

8. Расположите приведенные соединения в порядке возрастания основных свойств: 1) этанол, этанамин, этантиол, диметиламин, диэтиловый эфир, аммиак, диэтилсульфид; 2) анилин, метиланилин, дифениламин, N-метиланилин, трифениламин, метилдифениламин; 3) бензиламин, анилин, N,N-диэтиланилин; 4) *n*-нитроанилин, *n*-толуидин, анилин, *n*-броманилин, *n*-фенилендиамин.

9. Охарактеризуйте электронное строение метиламина и анилина. С помощью электронных эффектов покажите взаимное влияние атомов в молекулах. Почему аммониевая группа не проявляет мезомерный эффект?

10. Напишите схемы реакций соответствующих аминов с минеральными кислотами, приводящих к образованию: 1) метиламмония хлорида; 2) диметиламмония гидросульфата; 3) триэтиламмония бромида; 4) изопропиламмония сульфата; 5) анилина хлорида; 6) метилфениламмония йодида. Как из этих солей можно получить исходные амины?

11. Напишите схему последовательного взаимодействия йодистого этила с аммиаком. Назовите продукты.

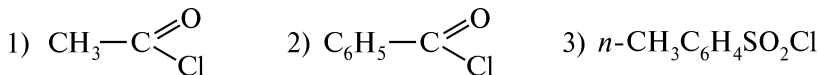
12. Напишите схемы реакций метиламина, метилэтиламина, триметиламина, анилина, N-метиланилина и N,N-диметиланилина со следующими реагентами: 1) HBr ; 2) CH_3Cl ; 3) CH_3COCl . Укажите, в каких реакциях амины проявляют основные, а в каких нуклеофильные свойства.

13. Сравните отношение к действию азотистой кислоты следующих соединений: 1) анилин; 2) метиламин; 3) триметиламин; 4) нитроэтан; 5) N-метиланилин; 6) 2-нитропропан; 7) N,N-диметиланилин; 8) диметиламин; 9) 2-метил-2-нитропропан; 10) бензиламин. Напишите соответствующие уравнения реакций.

14. Какие из перечисленных аминов будут взаимодействовать с хлороформом в присутствии спиртового раствора щелочи: 1) метилэтиламин; 2) анилин; 3) триметиламин; 4) этиламин; 5) N-метил-*n*-толуидин? Напишите схемы и приведите механизм реакций.

15. Напишите уравнения реакций, протекающих при: 1) бромировании анилина бромной водой; 2) нитровании N,N-диметиланилина в избытке серной кислоты; 3) нагревании анилина гидросульфата (180—200 °C); 4) окислении анилина под действием кислорода воздуха. Назовите продукты.

16. Напишите схемы реакций анилина со следующими соединениями и назовите продукты:



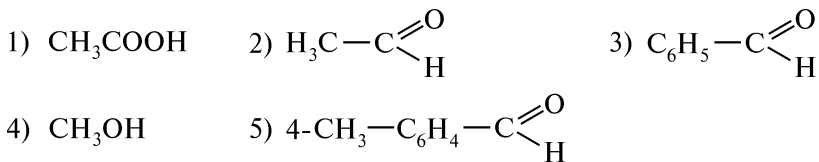
Сравните основность исходного амина и его N-ацильных производных.

17. Как влияет ацилирование ароматической аминогруппы на ее основность, направление и скорость реакций электрофильного замещения (S_E) в бензольном ядре? Сравните реакционную способность анилина и ацетанилида в реакциях галогенирования и нитрования. Напишите соответствующие уравнения реакций.

18. Напишите схему сульфирования анилина. Назовите промежуточные и конечный продукты. Охарактеризуйте химические свойства полученного продукта.

19. Приведите схему синтеза амида сульфаниловой кислоты (стрептоцида), исходя из бензола. Напишите уравнения реакций, подтверждающих амфотерный характер продукта.

20. Укажите, с какими из приведенных соединений *n*-толуидин образует основания Шиффа (азометины):

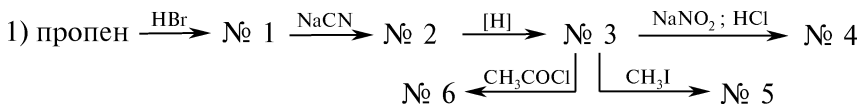


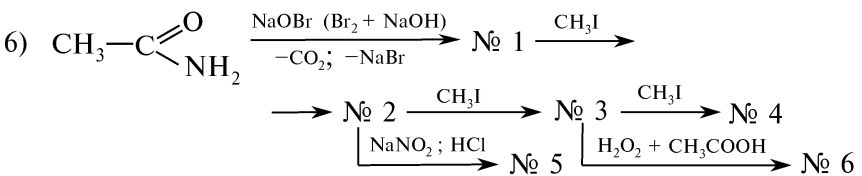
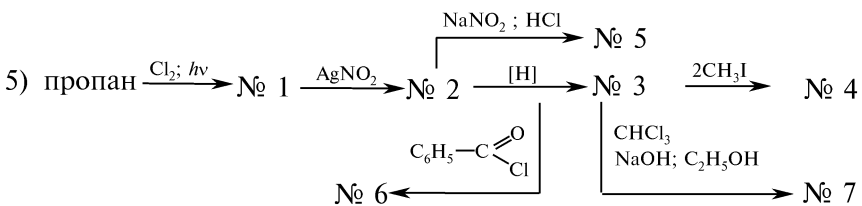
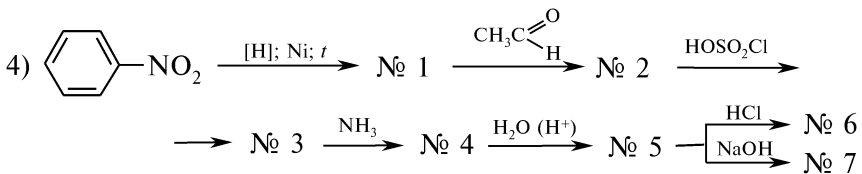
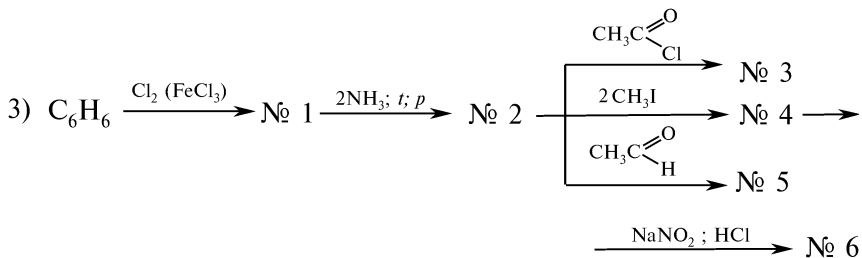
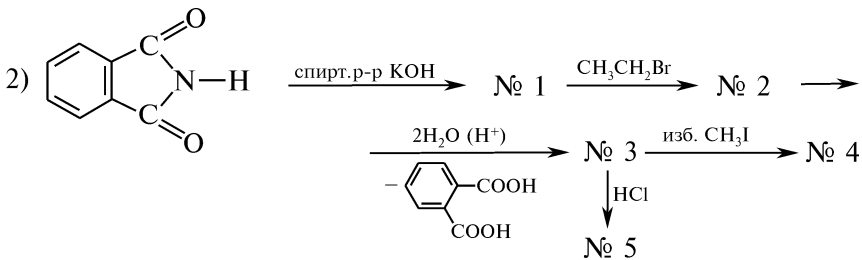
Назовите полученные продукты. Напишите соответствующие уравнения реакций.

21. Напишите соответствующие уравнения реакций, с помощью которых можно отличить следующие соединения: 1) диметиламин и триэтиламин; 2) метиламин и анилин; 3) триэтиламин и N,N-диэтиламин; 4) N,N-диметиламин и 2,4-диметиламин; 5) дифениламин и диметиламин; 6) бензиламин и *n*-толуидин; 7) пропанами-1 и 1-нитропропан; 8) 2-нитробутан и бутанами-2. Назовите продукты.

22. Напишите схемы реакций и назовите продукты взаимодействия анилина и соединений общей формулы CH_3COR , где R = H, CH_3 , OCH_3 , OH, OCOSH_3 , Cl. Объясните направление реакций и укажите реакционный центр атакующего реагента.

23. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие химические превращения:





Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

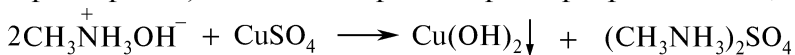
Внимание! Опыты выполняют в вытяжном шкафу!

Опыт 25. Основность аминов

А. На универсальную индикаторную бумагу наносят отдельно по 1 капле 25 %-ного водного раствора метиламина и анилина и сравнивают их основность.

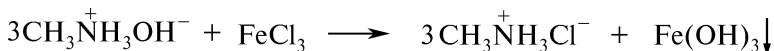
Алифатические амины в отличие от ароматических проявляют более выраженные основные свойства.

Б. В пробирку помещают 10 капель 5 %-ного раствора меди (II) сульфата и добавляют покапельно 25 %-ный раствор метиламина. Наблюдают образование голубого осадка меди (II) гидроксида, который затем растворяется, интенсивно окрашивая раствор в фиолетовый цвет:



Растворение осадка обусловлено избытком амина, который с ионами меди Cu^{2+} образует легко растворимые в воде соединения $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$.

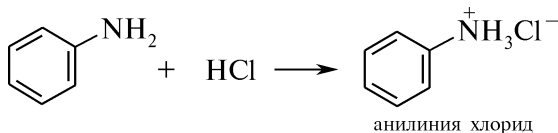
В. В пробирку помещают 2 капли 25 %-ного раствора метиламина и 2 капли 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Наблюдают образование осадка бурого цвета:



Опыт 26. Растворимость анилина и его солей в воде

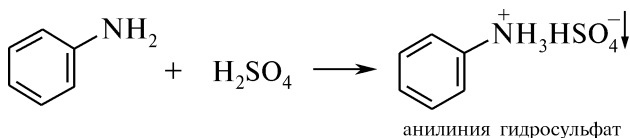
В пробирку помещают 1 каплю анилина и 3 капли воды. При энергичном встряхивании пробирки наблюдают помутнение жидкости — образование эмульсии анилин—вода. Смесь разбавляют равным количеством воды и повторно встряхивают пробирку. Эмульсия сохраняется, что свидетельствует о плохой растворимости анилина в воде.

Содержимое пробирки делят на две части. К одной из них добавляют 1—2 капли 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты. Раствор становится прозрачным в результате образования хорошо растворимой в воде соли — анилиния хлорида:



Образовавшийся водный раствор анилиния хлорида сохраняют для последующих опытов.

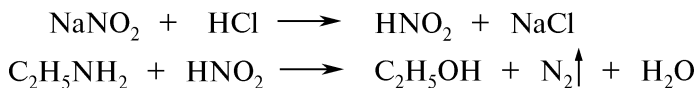
К другой части раствора добавляют 1—2 капли 10 %-ного раствора серной кислоты. При встряхивании пробирки наблюдают выпадение кристаллического осадка труднорастворимой в воде сернокислой соли анилина:



Опыт 27. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой

А. Реакции первичных аминов: а) *дезаминирование первичных алифатических аминов.* В пробирку помещают 6 капель этиламина,

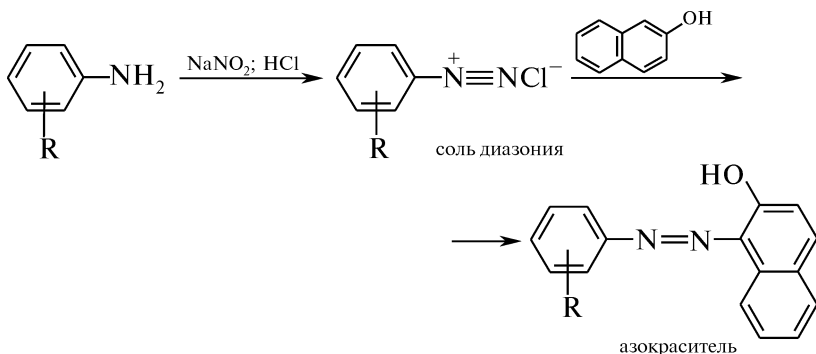
3 капли концентрированной хлороводородной кислоты и 5 капель 5 %-ного раствора натрия нитрита. Наблюдают выделение пузырьков газа — азота:



Негорючесть выделяемого газа подтверждают, поднося горящую лучину к отверстию пробирки. Наличие спирта в пробирке после проведения опыта доказывают йодоформной пробой (см. опыт 47);

б) *диазотирование первичных ароматических аминов*. В пробирку помещают 4 капли анилина, 2—3 мл воды и 20 капель концентрированной хлороводородной кислоты. Пробирку погружают в стакан со льдом, охлаждают до 0—5 °С и при встряхивании добавляют 5 капель 30 %-ного раствора натрия нитрита. Первичные ароматические амины под действием азотистой кислоты превращаются в соли диазония, образование которых можно подтвердить последующей реакцией азосочетания.

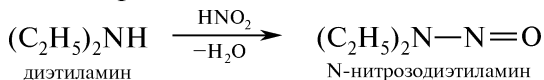
Полученный раствор соли диазония приливают в пробирку, содержащую 2 мл щелочного раствора β-нафтола. Наблюдают образование оранжево-красного осадка азокрасителя:



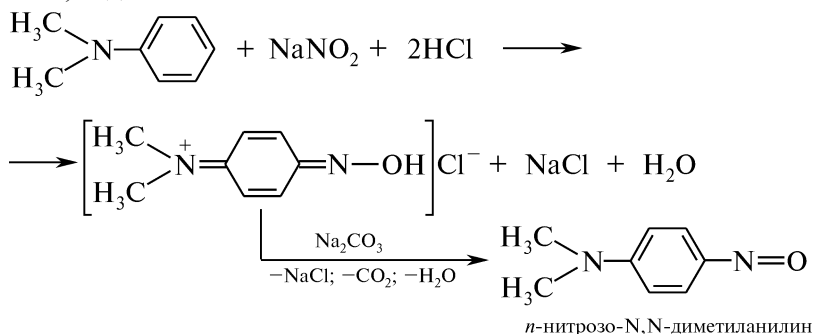
Реакция является качественной на первичные ароматические амины.

Б. Реакции вторичных аминов: *нитрозирование вторичных алифатических и ароматических аминов*. В пробирку помещают 6 капель диэтиламина, 3 капли концентрированной хлороводородной кислоты и 5 капель 5 %-ного раствора натрия нитрита. При энергичном взбалтывании содержимого пробирки наблюдают выделение желтоватой маслянистой жидкости — N-нитрозодиэтиламина.

Вторичные алифатические, ароматические и смешанные амины реагируют с азотистой кислотой, образуя N-нитрозосоединения — масла или твердые вещества желтоватого цвета:



В. Реакция третичных аминов: нитрозирование смешанных третичных аминов. В пробирку, с заранее подобранной пробкой, помещают 1 каплю N,N-диметиланилина и 2 капли концентрированной хлороводородной кислоты. После охлаждения содержащего добавляют 2 капли 30 %-ного раствора натрия нитрита, закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают. Наблюдают появление желто-бурой окраски вследствие образования *p*-нитрозо-N,N-диметиланилина хлорида. Для выделения свободного основания в пробирку покапельно добавляют 5 %-ный раствор натрия гидрокарбоната до появления зеленой окраски, а затем 2 мл диэтилового эфира и встряхивают. Эфирный слой приобретает изумрудно-зеленую окраску, обусловленную образованием *p*-нитрозо-N,N-диметиланилина:

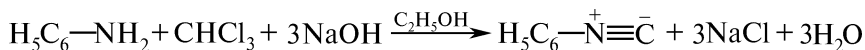


Третичные алифатические амины не реагируют с азотистой кислотой.

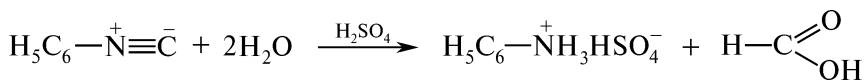
Взаимодействие аминов с азотистой кислотой позволяет отличить первичные, вторичные и третичные амины друг от друга.

Опыт 28. Изонитрильная проба

В пробирку помещают 1 каплю анилина, 2—3 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида, 2 капли хлороформа и 10 капель этанола. При медленном нагревании смеси до начала кипения появляется характерный, неприятный запах изонитрила (*пробирку из-под тяги не выносить!*):



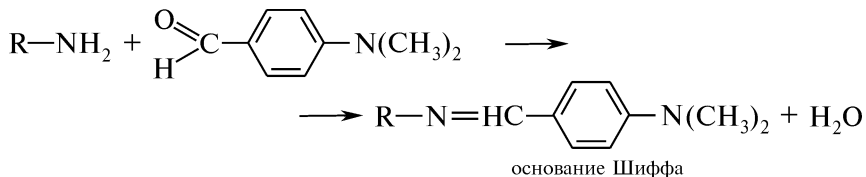
Прежде чем вылить раствор в банку для слива химических реактивов, полученный изонитрил необходимо гидролизовать. В пробирку добавляют 1 мл 10 %-ного раствора серной кислоты и кипятят смесь до исчезновения характерного запаха.



Изонитрильная проба используется для идентификации первичных аминов алифатического и ароматического рядов.

Опыт 29. Обнаружение первичных аминов (реакция Эрлиха)

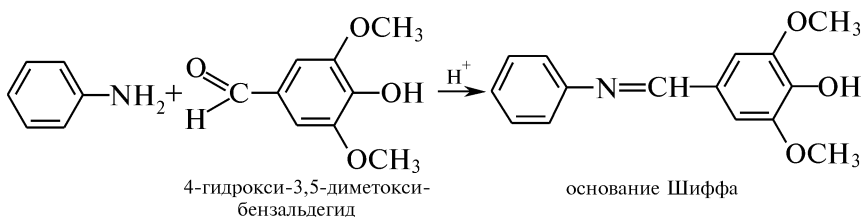
Каплю насыщенного бензольного раствора *n*-диметиламино-бензальдегида помещают на полоску фильтровальной бумаги. На образовавшееся пятно наносят каплю эфирного раствора первичного амина и помещают в сушильный шкаф (~100 °С) на 5 мин. Образовавшееся основание Шиффа определяют по появлению желто-оранжевого пятна:



Опыт 30. Лигниновая проба

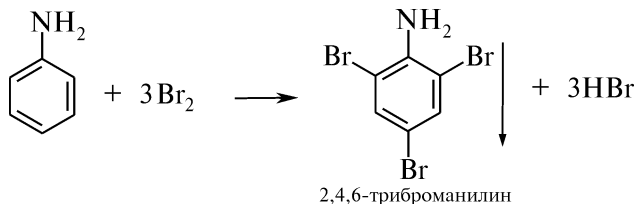
На кусочки газетной и фильтровальной бумаги с помощью стеклянной палочки наносят по 1 капле хлороводородной соли анилина, полученной в опыте 26. Окраска фильтровальной бумаги, состоящей практически из чистой целлюлозы, не изменяется. На газетной бумаге, содержащей, кроме целлюлозы, лигнин, мгновенно появляется желто-оранжевое пятно.

Лигниновая проба основана на взаимодействии первичных ароматических аминов с ароматическими альдегидами, образующимися в результате кислотного гидролиза лигнина:



Опыт 31. Бромирование анилина

В пробирку помещают 1 каплю анилина и 5—6 капель воды. Содержимое пробирки энергично встряхивают и к полученному раствору по капле прибавляют бромную воду. Наблюдают обесцвечивание желто-бурой окраски бромной воды и выделение белого осадка 2,4,6-триброманилина:



Реакция бромирования первичных ароматических аминов протекает количественно и используется в фармацевтическом анализе.

Опыт 32. Окисление анилина

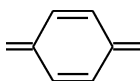
На предметное стекло на расстоянии 2 см друг от друга наносят 3 капли хлороводородной соли анилина, полученной в опыте 26.

К первой капле добавляют 1 каплю 10 %-ного раствора калия дихромата и 1 каплю 10 %-ного раствора серной кислоты. Наблюдают переход окраски от темно-зеленой до темно-синей, а затем — черной.

Ко второй капле добавляют 1 каплю насыщенного раствора кальция гипохлорит-хлорида. Наблюдают переход от темно-фиолетовой до темно-синей окраски.

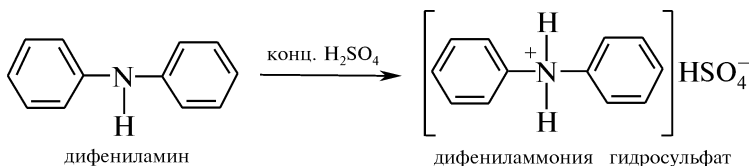
К третьей капле добавляют 1 каплю 2 %-ного раствора калия хлората. Наблюдают появление пурпурно-фиолетового окрашивания.

Анилин легко окисляется. В условиях проведенных реакций образуются различно окрашенные соединения, содержащие в своей структуре хиноидную группировку

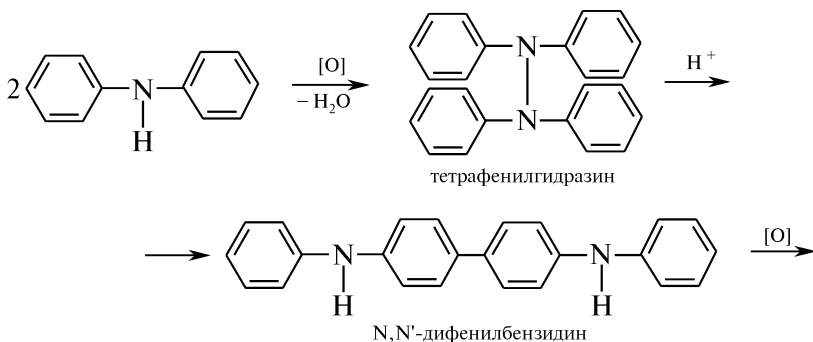


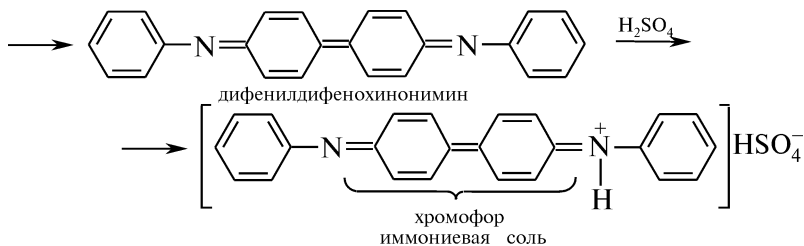
Опыт 33. Цветная реакция дифениламина с азотной кислотой.

На предметном стекле смешивают с помощью стеклянной палочки до растворения 2—3 кристалла дифениламина и 1 каплю концентрированной серной кислоты:



Рядом с каплей образовавшегося раствора дифениламмония гидросульфата на предметное стекло наносят 1 каплю разбавленной азотной кислоты. В месте соприкосновения каплей наблюдают появление интенсивно-синего окрашивания:





Реакция высоко чувствительна и используется для обнаружения нитратов и нитритов при санитарно-химическом контроле рек.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Какие качественные реакции используют для идентификации аминов? Напишите соответствующие уравнения реакций.
2. В чем существенные различия в основности алифатических и ароматических аминов? Ответ поясните.
3. С помощью каких реакций можно отличить первичные, вторичные и третичные амины? Напишите соответствующие уравнения реакций.
4. Напишите схему и механизм изонитрильной пробы. Можно ли с помощью этой пробы: 1) обнаружить вторичные и третичные амины; 2) отличить метиламин от анилина? Ответ поясните.
5. Какие амины можно идентифицировать с помощью реакции Эрлиха? Напишите уравнение реакции.
6. В чем суть лигниновой пробы? Объясните, почему для проведения реакции необходимо применять бумагу низкого качества и не использовать высококачественные сорта бумаги.
7. Почему в отличие от бензола анилин бромруется без катализатора? Какое значение имеет эта реакция в фармацевтическом анализе?
8. Почему окисление анилина сопровождается образованием различных окрашенных продуктов?
9. Какое практическое значение имеет цветная реакция дифениламина с азотной кислотой?

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для установления структуры аминов используют ИК-спектроскопию. Характеристические полосы поглощения аминогрупп в ИК-диапазоне приведены в табл. 3.5.

Химический сдвиг протонов аминогруппы в ПМР-спектрах зависит от гибридизации атомов углерода, с которыми она связана. Протоны аминогруппы алифатических аминов наблюдаются в виде уширенных сигналов в области 4,0—0,5 м. д., мультиплетность которых зависит от строения углеводородного радикала у α -атома. Сигналы протонов ароматических аминогрупп несколько смещены в слабое поле (5,0—2,5 м. д.) и наблюдаются в виде уширенных синглетов.

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах аминов

Группа	Колебания	Частоты, см ⁻¹ (интенсивность)
—NH ₂ в аренях в жирном ряду	Валентные	3500—3490
	Асимметричные	3400—3380
—NH ₂ в аренях в жирном ряду	Валентные	3400—3380
	Симметричные	3340—3320
—NH ₂	Деформационные	1650—1590 (сильная)
>NH в аренях в жирном ряду	Валентные	3450—3350 (средняя)
	Валентные	3350—3300 (средняя)
—NH ₃ ⁺	Валентные	3000 (широкая)
>NH ₂ ⁺ ; >NH ⁺	Валентные	2700—2200 (сильная и широкая полоса)

Природа аминогруппы оказывает влияние на химический сдвиг протонов как алифатических, так и ароматических радикалов, с которыми она связана, так как протонирование приводит к уменьшению электронодонорности аминогруппы и смещению сигналов протонов углеводородного радикала в слабое поле (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Влияние аминогрупп на химические сдвиги протонов углеводородного радикала **Б**, м. д.

Группа	Алифатические амины			Ароматические амины*		
	CH ₃ —	RCH ₂ —	RR ₁ CH—	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
—NH ₂	2,1—2,3	2,2—3,2	2,7—2,9	-0,8	-0,15	-0,4
—NH ₃ ⁺	3,0—3,3	3,1—3,4	3,6	+0,4	+0,2	+0,2

* Для ароматических аминов приведены величины смещения сигналов протонов бензола ($\delta = 7,27$ м. д.) при введении аминогруппы.

Задание 1. Пользуясь данными табл. 3.5, предположите, какими полосами будут отличаться ИК-спектры: *n*-бутиламина, диэтиламина и 1-нитробутана.

Задание 2. В ИК-спектре соединения имеются полосы поглощения в области 3490 и 3400 см⁻¹, а в хлороводородной кислоте спектр этого вещества приобретает широкую интенсивную полосу поглощения около 3000 см⁻¹. К каким аминосоединениям следует отнести это вещество?

III.14. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ЦВЕТНОСТИ. АЗОКРАСИТЕЛИ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

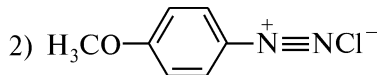
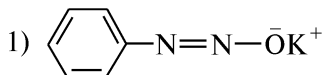
1. Классификация, номенклатура и изомерия диазо- и азосоединений.
2. Способы получения диазо- и азосоединений.
3. Физические и химические свойства солей диазония:
 - строение катиона арилдиазония;
 - влияние pH среды на строение диазосоединений;
 - реакции, идущие с выделением азота (механизмы нуклеофильного (S_N1) и радикального (S_R) замещения);
 - реакции, идущие без выделения азота (азосочетание, восстановление).
4. Химические свойства азосоединений:
 - основные свойства;
 - восстановление;
 - окисление.
5. Основные положения теории цветности. Хромофоры и ауксохромы. Азокрасители.

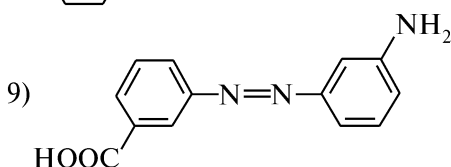
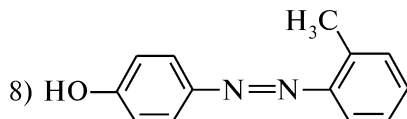
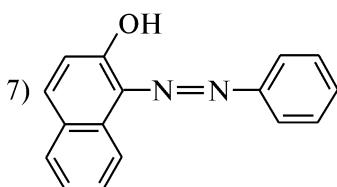
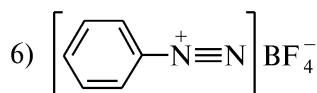
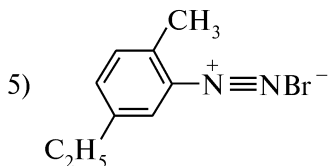
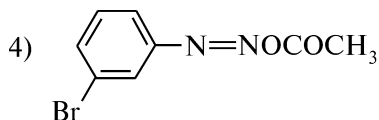
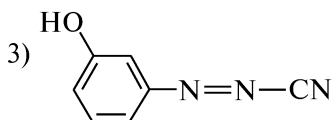
КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

<i>Азогруппа</i>	<i>Диазогруппа</i>
<i>Азокрасители</i>	<i>Диазокатион</i>
<i>Азокиссоединения</i>	<i>Диазосоединения</i>
<i>Азосоединения</i>	<i>Диазосоставляющая компонента</i>
<i>Азосоставляющая компонента</i>	<i>Диазотат</i>
<i>Ауксохром</i>	<i>Диазотирование</i>
<i>Гидразосоединения</i>	<i>Реакция Зандмейера</i>
<i>Диазоаминосоединения</i>	<i>Соли диазония</i>
<i>Диазогидрат (диазогидроксид)</i>	<i>Хромофор</i>

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 - 1) 4-метилбензолдиазония хлорид;
 - 2) бромистый *m*-толилдиазоний;
 - 3) хлористый *o*-нитрофенилдиазоний;
 - 4) *син*-бензолдиазогидроксид;
 - 5) *анти*-бензолдиазоцианид;
 - 6) калия бензолдиазотат;
 - 7) бензолдиазоацетат;
 - 8) *n*-аминоазобензол;
 - 9) 3-гидрокси-4'-метилазобензол;
 - 10) азоксибензол;
 - 11) диазоаминобензол (триазен);
 - 12) 1-(3'-нитробензолазо)нафтол-2.
2. Назовите приведенные соединения, указав среди них диазо- и азосоединения:





3. Как влияет pH раствора на строение диазосоединений? На примере *n*-толилдiazония бромида покажите, как изменяется строение диазосоединений при переходе от кислой к щелочной среде. Назовите формы диазосоединений в кислой, нейтральной и щелочной среде.

4. Какие типы химических превращений характерны для солей диазония? Напишите соответствующие уравнения реакций.

5. Какую реакцию называют диазотированием, в каких условиях она проводится? Напишите схему и механизм диазотирования анилина.

6. Напишите схему диазотирования *n*-толуидина натрия нитритом в кислой среде. Объясните: 1) почему на 1 моль *n*-толуидина берут ~2,5 моля хлороводородной кислоты; 2) какое соединение образуется, если реакцию проводить при недостатке кислоты; 3) почему в 0,5 *M* растворе хлороводородной кислоты скорость диазотирования выше, чем в 0,05 *M* растворе; 4) как определить окончание реакции диазотирования; 5) как устранить избыток азотистой кислоты в реакции диазотирования (напишите уравнение реакции); 6) почему реакцию диазотирования проводят при температуре 0–5 °С; 7) как влияет природа заместителя и его положение в ароматическом кольце на скорость реакции диазотирования?

7. Напишите схемы реакций диазотирования следующих соединений: 1) *o*-нитроанилин; 2) 2,4-динитроанилин; 3) нафтиламин-1; 4) *n*-анизидин; 5) *n*-толуидин. Распределите приведенные соеди-

нения в порядке возрастания реакционной способности в реакции диазотирования.

8. Напишите схемы взаимодействия *n*-толилдиазония хлорида со следующими реагентами (вода, 0 °С): 1) изб. NaOH; 2) NaCN; 3) Na₂SO₃. Назовите полученные соединения.

9. На примере *m*-метоксibenзолдиазония хлорида покажите, как можно осуществить замену диазогруппы на следующие группы: 1) H; 2) OH; 3) OCH₃; 4) Cl; 5) Br; 6) I; 7) CN; 8) NO₂. Напишите уравнения реакций и назовите продукты.

10. Предложите на основе *n*-нитроанилина схемы синтеза: 1) *n*-нитрохлорбензола; 2) *n*-фторанилина; 3) *n*-нитрофенола; 4) *n*-нитробензойной кислоты; 5) *n*-метоксифенола.

11. Напишите схемы синтеза: 1) *o*-крезола из *o*-нитротолуола; 2) *m*-нитроанизола из *m*-нитроанилина; 3) *o*-хлорбензойной кислоты из *o*-толуидина; 4) *m*-йодхлорбензола из *n*-нитрохлорбензола; 5) бензол-1,4-дикарбоновой кислоты из *n*-толуидина.

12. Назовите соединения, образующиеся при восстановлении: 1) фенилдиазония хлорида (SnCl₂ + HCl); 2) *n*-толилдиазония гидросульфата (Na₂SO₃ + H₂O); 3) *m*-бромфенилдиазония хлорида (Zn + CH₃COOH). Напишите соответствующие уравнения реакций.

13. Исходя из соответствующих солей арендиазония, приведите схемы синтеза следующих диазопроизводных: 1) натрия 3-метилдiazотат; 2) 4-нитробензолдиазогидрат; 3) 4-хлорфенилдиазоцианид.

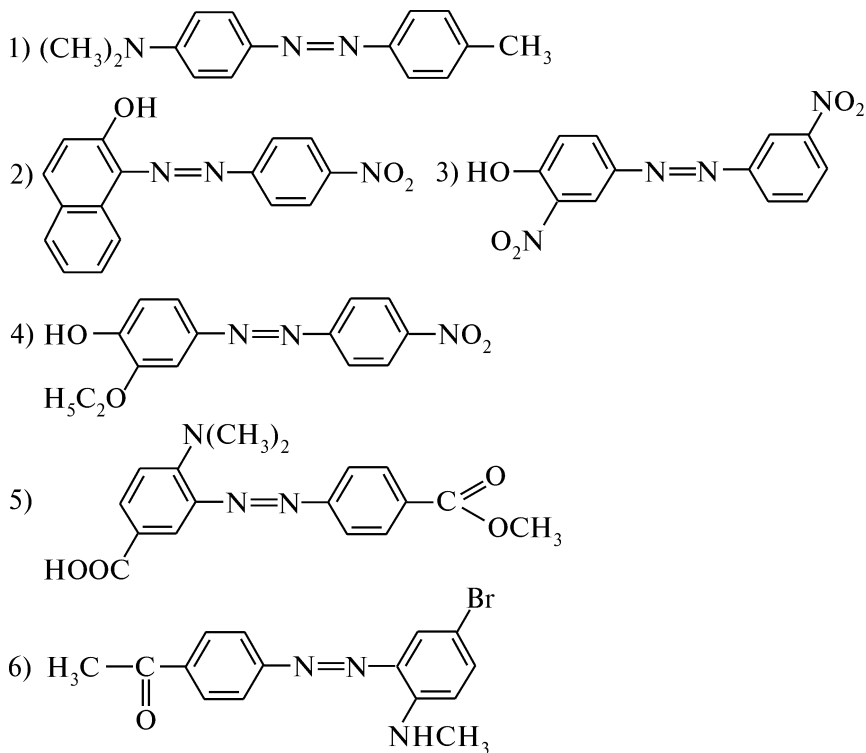
14. Какую реакцию называют азосочетанием? Напишите схемы азосочетания *n*-толилдиазония хлорида с фенолом и *N*-метиланилином. Назовите продукты. Объясните, почему азосочетание с фенолами следует проводить в слабощелочной, а с аминами — в слабокислой среде.

15. Напишите структурные формулы приведенных диазосоединений и расположите их в порядке возрастания реакционной способности в реакциях азосочетания: 1) *n*-нитрофенилдиазония хлорид; 2) фенилдиазония хлорид; 3) *n*-метоксифенилдиазония бромид; 4) *n*-сульфифенилдиазония хлорид; 5) *n*-толилдиазония бромид.

16. Укажите, какие из приведенных соединений будут вступать в реакцию азосочетания: 1) толуол; 2) *N*-метиланилин; 3) *o*-метиланилин; 4) бензойная кислота; 5) фенол; 6) *n*-гидроксibenзальдегид; 7) анилин; 8) *n*-крезол; 9) *N,N*-диметиланилин. Ответ поясните.

17. Напишите схемы получения азокрасителей, исходя из следующих соединений: 1) *n*-толуидин и фенол; 2) салициловая (*o*-гидроксibenзойная) кислота и анилин; 3) *N,N*-диметиланилин и 4-нитронафтиламин-1; 4) *N,N*-диэтиланилин и сульфаниловая кислота; 5) антраниловая (*o*-аминобензойная) кислота и *N*-метил-*N*-этиланилин. Назовите полученные соединения. Обозначьте хромофорные и ауксохромные группы.

18. Напишите схемы синтеза приведенных азосоединений, указав диазо- и азосоставляющие компоненты:

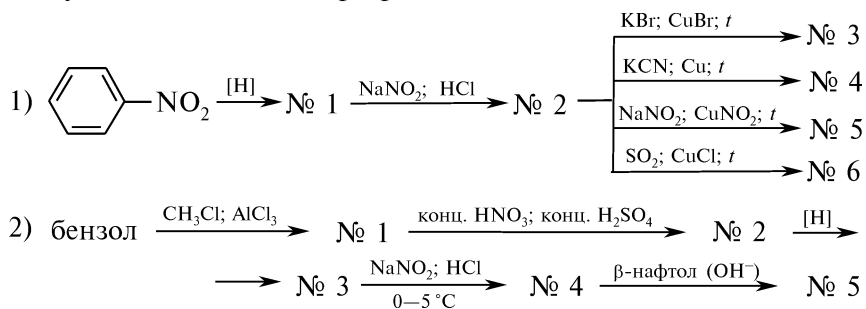


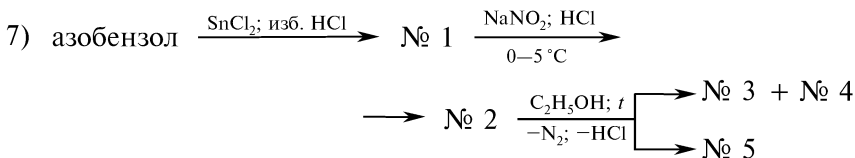
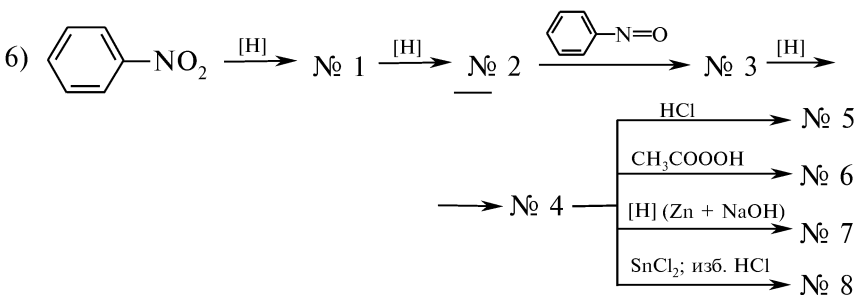
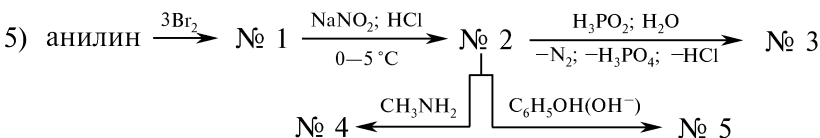
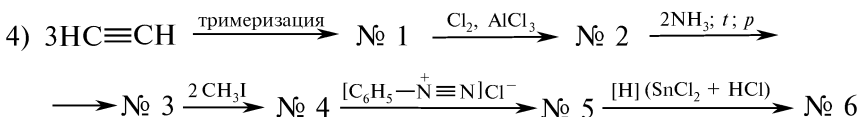
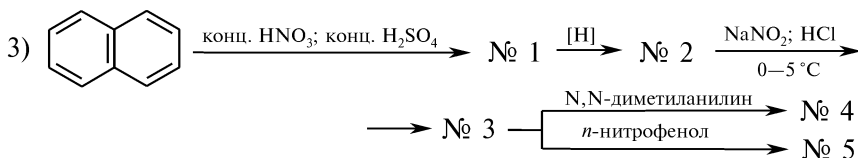
19. Напишите структурные формулы азосоединений, если продуктами их восстановления являются: 1) *n*-толуидин и *n*-аминофенол; 2) *n*-нитроанилин и 1-аминонафтол-2.

20. Напишите схему синтеза метилового оранжевого. К какой группе красителей он относится? Объясните, возможно ли его использование в качестве pH-индикатора.

21. Перечислите факторы, существенно влияющие на окраску соединений. Всегда ли окрашенное вещество является красителем? Ответ поясните.

22. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие химические превращения:





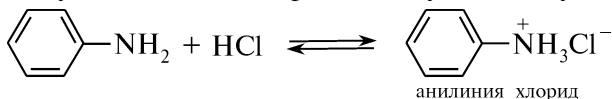
Назовите продукты.

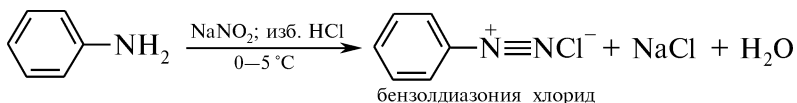
ПРАКТИКУМ

Внимание! Опыты выполняют в вытяжном шкафу!

Опыт 34. Диазотирование анилина

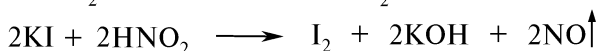
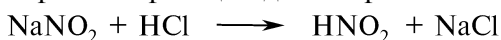
В большую пробирку помещают 1 мл анилина, 7—8 мл воды и 2,5 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Смесь охлаждают в стакане со льдом до 0°C . Затем при частом встряхивании пробирки по каплям добавляют 1 мл 30 %-ного раствора натрия нитрита. Температура смеси не должна подниматься выше 5°C (регулируют путем добавления в реакцию смесь кусочков льда):





После прибавления раствора натрия нитрита стеклянной палочкой наносят каплю раствора на йодкрахмальную бумагу (фильтровальная бумага, обработанная калия йодидом и крахмалом). При нанесении пробы, содержащей азотистую кислоту, выделяется свободный йод, который с крахмалом образует комплекс сине-фиолетового цвета.

Появление окрашивания на йодкрахмальной бумаге свидетельствует о завершении реакции диазотирования:



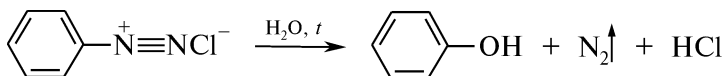
Если окраска йодкрахмальной бумаги не изменяется, то в реакционную смесь дополнительно приливают несколько капель 30 %-ного раствора натрия нитрита. Смесь перемешивают и вновь берут пробу. Диазотирование прекращают, когда в смеси появляется избыток азотистой кислоты, не исчезающий при встряхивании в течение нескольких минут.

Полученный прозрачный раствор соли фенилдиазония разделяют на три части и используют для проведения последующих опытов.

Опыт 35. Разложение соли диазония при нагревании

В пробирку помещают 1 мл раствора бензолдиазония хлорида, полученного в предыдущем опыте, и слегка нагревают в пламени горелки. Наблюдают бурное выделение пузырьков газа — азота, которое продолжается в дальнейшем и без нагревания.

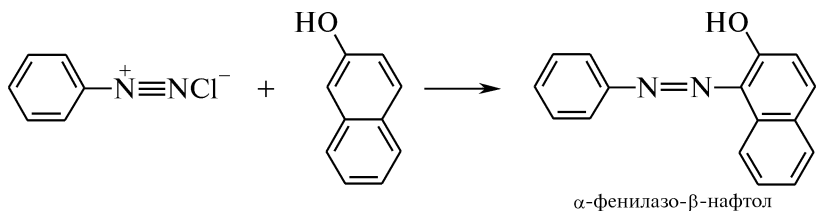
По окончании реакции пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в сухую пробирку. Раствор в пробирке нагревают. Образующийся в процессе разложения соли диазония фенол перегоняется с водяным паром:



Ощущают характерный запах фенола. При добавлении к раствору фенола 1 капли 1 %-ного раствора железа (III) хлорида наблюдают появление фиолетового окрашивания (см. опыт 56).

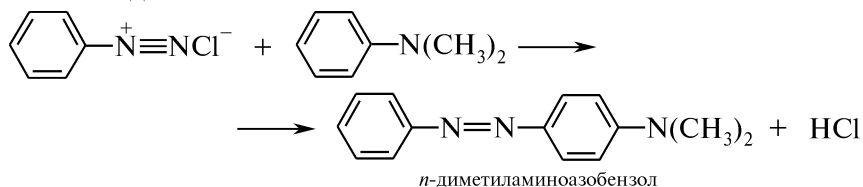
Опыт 36. Получение кислого азокрасителя (судан I)

В пробирку помещают несколько кристаллов β-нафтола и добавляют 2—3 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида. К прозрачному щелочному раствору β-нафтола приливают 1 мл раствора соли диазония, полученного в опыте 34. Наблюдают образование оранжево-красного осадка азокрасителя α-фенилазо-β-нафтола (судан I):

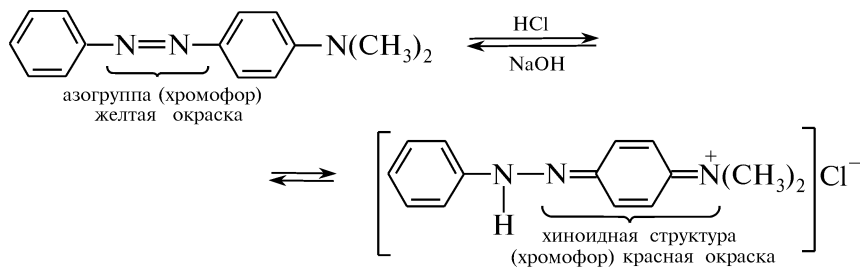


Опыт 37. Получение основного азокрасителя *n*-диметиламиноазобензола и его индикаторные свойства

В пробирку помещают 1 каплю *N,N*-диметиланилина, 5 капель воды и добавляют по каплям концентрированную хлороводородную кислоту до образования прозрачного раствора. Содержимое пробирки охлаждают, приливают 1 мл раствора соли диазония, полученного в опыте 34, и энергично встряхивают. При добавлении в пробирку 2—3 капель 5 %-ного раствора натрия ацетата наблюдают образование желто-оранжевого осадка основного красителя — *n*-диметиламиноазобензола:



В пробирке смешивают несколько капель раствора образовавшегося азокрасителя и 5—6 мл воды. При последующем добавлении в пробирку нескольких капель 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты желтая окраска раствора исчезает и появляется красная. При подщелачивании вновь восстанавливается желтая окраска раствора:



В нейтральной и щелочной средах *n*-диметиламиноазобензол находится в виде азоформы желтого цвета, а в кислой — переходит в хиноидную форму красного цвета.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Напишите схему и механизм диазотирования *n*-толуидина.
2. Объясните, почему в реакции диазотирования на 1 моль ароматического амина берут не менее 2,5 моля минеральной кислоты.

3. Как определяют окончание реакции diazotирования? Ответ поясните.
4. Как удаляют избыток азотистой кислоты в реакции diazotирования? Напишите схему реакции.
5. Почему при проведении реакции diazotирования следует выдерживать температурный режим?
6. Напишите схему реакции азосочетания бензолдиазония хлорида с β -нафтолом. Почему данную реакцию следует проводить в слабощелочной среде? Какое значение имеет эта реакция в фармацевтическом анализе?
7. Напишите схемы азосочетания бензолдиазония хлорида с анилином и *N*-метиланилином. Почему данные реакции следует проводить в слабокислой среде?
8. Объясните причину различной окраски 4-диметиламиноазобензола в кислой и щелочной средах. Напишите соответствующие реакции взаимопревращений азокрасителя в кислой и щелочной средах.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Диазо- и азосоединения могут быть обнаружены с помощью инструментальных методов. ИК-спектры этих соединений характеризуются наличием типичных полос валентных колебаний, которые приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах диазо- и азосоединений

Соединения	Частоты, см ⁻¹	Интенсивность	Колебания
RN=NR	1570—1380	Слабая	$\nu_{N=N}$
AgN=NAg	1463—1380	Сильная	$\nu_{N=N}$
R ₂ C=N ₂	2200—2000	Сильная	$\nu_{C=N_2}$

Молекула азокрасителя является системой сопряженных связей, содержащей ауксохромные и хромофорные группировки, и способна поглощать электромагнитное излучение в УФ- и видимой области спектра. В табл. 3.8 представлены максимумы поглощения некоторых азокрасителей в различных растворителях.

Таблица 3.8

Максимумы поглощения некоторых азокрасителей

Вещество	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм		
Азобензол	Спирт	440	345	317
Бензолазо- β -нафтол	Спирт	514	311	
Бензолазо- α -нафтол	Спирт	469	405	
<i>o</i> -Толуидиновый красный	Разб. HCl	569,4	533,2	
<i>o</i> -Толуидиновый оранжевый	Разб. HCl	491		

ПМР-спектроскопия позволяет идентифицировать углеводородные фрагменты, с которыми связаны диазо- и азогруппы.

Задание. Какие группы называют хромоформными и аукохромными? Объясните следующие факты: а) 1,2-дифенилэтилен бесцветен ($\lambda_{\text{макс}} = 319$ нм), а 1,10-дифенил-1,3,5,7,9-декапентаен окрашен в оранжевый цвет; б) *n*-нитрофенолят-ион в воде дает интенсивно желтый раствор ($\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм), а при подкислении окраска раствора слабеет ($\lambda_{\text{макс}} = 320$ нм); в) водный раствор *n*-диметиламиноазобензола ярко-желтого цвета ($\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм), а при добавлении разбавленной соляной кислоты становится интенсивно красным ($\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм).

III.15. СПИРТЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, номенклатура и изомерия спиртов.
2. Способы получения спиртов.
3. Физические свойства спиртов. Межмолекулярная ассоциация спиртов, ее влияние на физические и спектральные характеристики. Крепость спирта.
4. Химические свойства спиртов:
 - кислотнo-основные свойства;
 - образование алкоголятов;
 - внутри- и межмолекулярная дегидратация;
 - образование сложных эфиров;
 - взаимодействие с галогеноводородными кислотами;
 - взаимодействие с галогенангидридами неорганических кислот;
 - окисление.
5. Особенности реакционной способности непредельных спиртов. Правило Эльтекова—Эрленмейера. Енолы.
6. Аминоспирты. Номенклатура. Способы получения. Химические свойства.
7. Идентификация спиртов.
8. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Алкоголяты

Ассоциаты

Атомность

Гидроксигруппа

Гликоли

Градус как мера концентрации спирта

Дегидратация внутримолекулярная

Дегидратация межмолекулярная

Карбинол

Контракция

Правило Зайцева

Правило Эльтекова—Эрленмейера

Простые эфиры

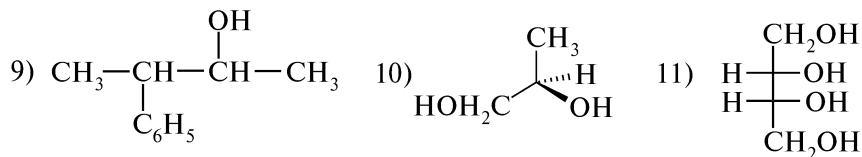
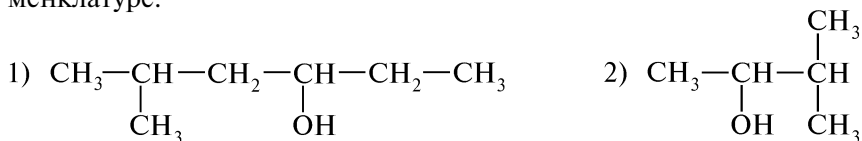
Процент как мера концентрации спирта

Сложные эфиры

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) 2-метилпентанол-3; 2) 3-этилгексантиол-2,3; 3) пропантриол-1,2,3; 4) *трет*-бутиловый спирт; 5) изоамиловый спирт; 6) диметилэтилкарбинол; 7) метилвинилпропилкарбинол; 8) аллиловый спирт; 9) пропиленгликоль; 10) бензиловый спирт; 11) бензогидрол; 12) *транс*-бутен-2-ол-1; 13) пентаметиленгликоль. Укажите типы номенклатурных систем, по которым составлены названия соединений.

2. Назовите приведенные соединения по систематической номенклатуре:



Отметьте первичные, вторичные, третичные спирты и определите их атомность.

3. Напишите структурные формулы следующих соединений и назовите их по рациональной номенклатуре: 1) 2,3-диметилпентанол-3; 2) 2-метилбутанол-2; 3) бутен-3-ол-2; 4) 2,2-диметилбутанол-1. Какие из приведенных соединений будут обладать оптической активностью? Напишите проекционные формулы Фишера энантимеров и обозначьте конфигурацию по *D,L*- и *R,S*-системам.

4. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе промышленных методов получения метилового, этилового, изопропилового и аллилового спиртов, этиленгликоля и глицерина.

5. Напишите схемы получения бутанола-2 из следующих соединений: 1) 2-бромбутана; 2) бутена-2; 3) бутанола; 4) бутина-2; 5) *n*-бутана; 6) пропионового альдегида.

6. Объясните, как наличие водородной связи влияет на физические свойства спиртов. Объясните влияние водородной связи на физические свойства метанола и метантиола. Какое из приведенных соединений проявляет более выраженный кислотный характер и почему?

7. Расположите приведенные соединения в порядке уменьшения кислотных свойств: 1) пропин, этанол, вода, этанамин, этантиол; 2) пропанол-1, метанол, бутанол-1, этанол; 3) 2-метилпропанол-2, пропанол-1, пропанол-2; 4) этандиол-1,2, этанол, пропантриол-1,2,3; 5) этанол, β -аминоэтанол, β -нитроэтанол. Ответ поясните.

8. Напишите схемы взаимодействия *n*-пропилового спирта со следующими реагентами: 1) Na; 2) NaNH_2 ; 3) CH_3MgBr ; 4) HBr ; 5) $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CNa}$; 6) CH_3COOH , H^+ ; 7) каталитическое количество конц. H_2SO_4 , 140 °С; 8) конц. H_2SO_4 , 170 °С; 9) PCl_5 . Назовите продукты.

9. Приведите схемы и механизмы внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации этанола. Укажите условия и назовите конечные продукты.

10. Объясните, почему в реакциях $\text{ROH} + \text{HNaI} \rightarrow \text{RI} + \text{H}_2\text{O}$: 1) реакционная способность галогеноводородов убывает в ряду $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$; 2) присутствие серной кислоты ускоряет образование галогеналкила; 3) реакционная способность спиртов уменьшается в ряду: аллиловый > *трет*-бутиловый > изопропиловый > *n*-пропиловый > метиловый спирты.

11. Напишите схемы и назовите продукты взаимодействия *втор*-бутилового спирта и глицерина с уксусной кислотой. Как называется эта реакция? Каковы условия реакции? К какому классу органических соединений относятся продукты реакции?

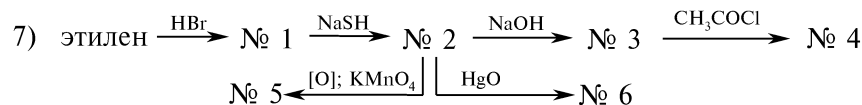
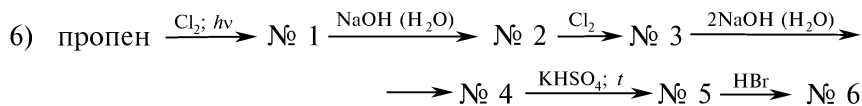
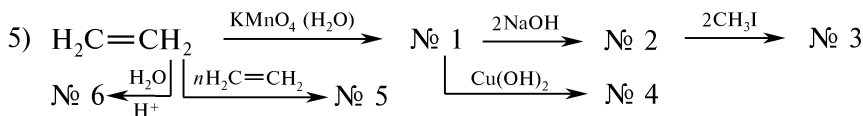
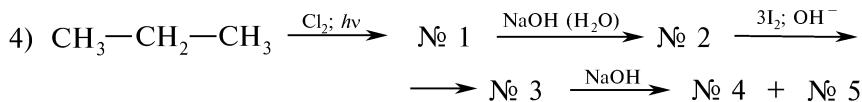
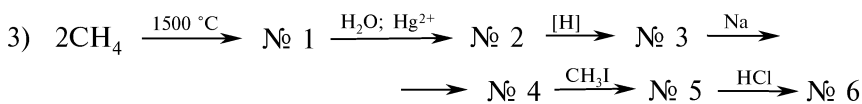
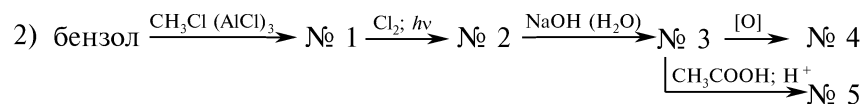
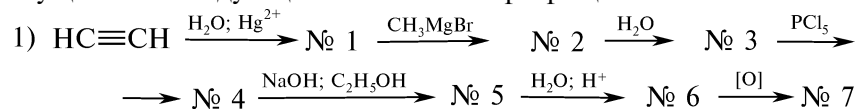
12. Сравните отношение к действию окислителей *n*-бутилового, *втор*-бутилового и *трет*-бутилового спиртов. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

13. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии глицерина со следующими реагентами: 1) Na; 2) CuSO_4 (NaOH); 3) HBr ; 4) конц. HNO_3 , конц. H_2SO_4 ; 5) KHSO_4 , *t*; 6) CH_3COOH , H^+ ; 7) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, H^+ . Назовите полученные продукты.

14. На примере винилового и аллилового спиртов охарактеризуйте устойчивость непредельных спиртов. Напишите схемы взаимодействия аллилового спирта со следующими реагентами: 1) H_2 (Ni); 2) Br_2 (CCl_4); 3) KMnO_4 (H_2O , 0 °С); 4) Cu (200 °С); 5) 2HBr . Назовите продукты.

15. С помощью каких качественных реакций можно различить следующие соединения: 1) метанол и этиленгликоль; 2) пропандиол-1,3 и пропандиол-1,2; 3) этандиол-1,2 и глицерин; 4) бутанол-1, бутанол-2 и 2-метилпропанол-2; 5) метанол и этанол; 6) *n*-пропиловый и аллиловый спирты? Напишите соответствующие уравнения реакций.

16. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения:



Назовите продукты.

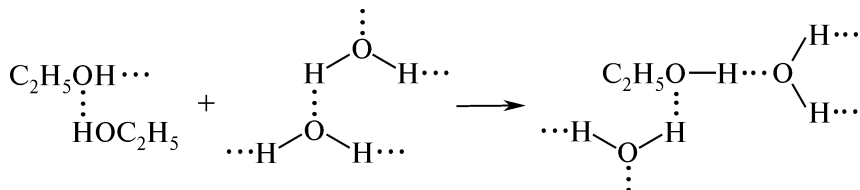
ПРАКТИКУМ

Опыт 38. Изменение объема спирта при смешивании с водой (контракция)

В стеклянную трубку длиной 75 и диаметром 1,5 см, запаянную с одного конца и закрепленную в штативе, наливают 48 мл воды и осторожно по стенке трубки добавляют 52 мл спирта-ректификата (спирт образует слой над водой).

Верхний уровень раствора отмечают резиновым кольцом или стеклографом. Закрывают верхнее отверстие трубки пробкой, энергично взбалтывают содержимое и вновь отмечают верхний уровень раствора. Ощущается разогревание водно-спиртовой смеси и отмечают уменьшение суммарного объема раствора примерно до 96 мл.

Спирты и вода представляют собой ассоциированные жидкости. Смешивание спирта с водой сопровождается разрывом ранее существовавших водородных связей и образованием новых водородных связей между молекулами спирта и воды:



Образование новых водородных связей сопровождается выделением энергии, увеличением температуры раствора и уменьшением его объема.

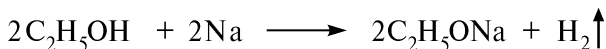
Опыт 39. Определение крепости спирта

В мерный цилиндр емкостью 1 л наливают этанол до верхней метки и осторожно опускают спиртометр, который не должен касаться дна. Результат измерения фиксируют в лабораторном журнале.

Данный метод основан на определении величины плотности раствора. Существуют специальные ареометры — *спиртометры*, на шкале которых указываются массовая и объемная доли спирта в процентах. Концентрация спирта, выраженная в процентах и градусах, имеет разные числовые величины. Спирт-ректификат, содержащий по массе 95 процентов, имеет крепость 96° или 96 процентов по объему.

Опыт 40. Получение и гидролиз натрия этилата

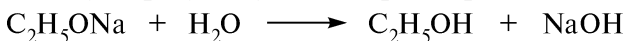
В сухую пробирку помещают 3 капли абсолютного этанола и кусочек предварительно отжатого на фильтровальной бумаге металлического натрия размером 2×2 мм. Бурно выделяющийся водород собирают, прикрыв пробирку пробкой:



Данная реакция используется для открытия гидроксигруппы в спиртах, содержащих от 3 до 8 углеродных атомов.

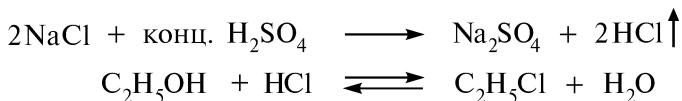
Пробирку подносят отверстием к пламени горелки. Горение смеси водорода с воздухом сопровождается характерным звуком — хлопком.

Белый осадок натрия этилата растворяют в 2—4 каплях этанола и добавляют 1 каплю фенолфталеина. После внесения в пробирку 1—2 капель воды появляется малиновое окрашивание, что указывает на щелочную среду полученного раствора:



Опыт 41. Взаимодействие спиртов с галогеноводородными кислотами

В пробирку помещают на высоту около 1 см натрия хлорид, 6 капель этанола и 4 капли концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки нагревают в пламени горелки, не допуская бурного выделения хлороводорода:

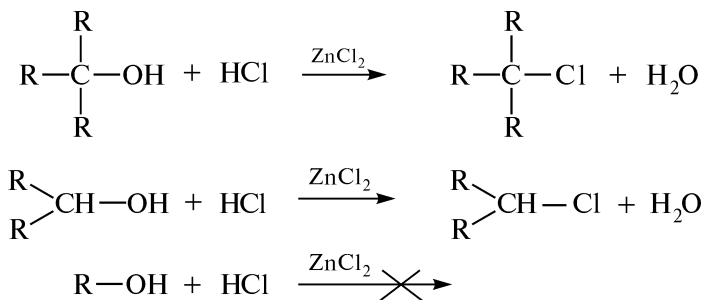


Периодически отверстие пробирки подносят к пламени горелки. Выделяющийся этилхлорид загорается, образуя кольцо зеленого цвета (характерно для низших алкилгалогенидов). Следует помнить, что образование этилхлорида начинается не сразу.

Опыт 42. Реакция спиртов с цинка хлоридом в хлороводородной кислоте (проба Лукаса)

В три пробирки отдельно помещают по 3—4 капли этилового, изопропилового и *трет*-бутилового спирта, добавляют по 6 капель реактива Лукаса (эквимолекулярные количества цинка хлорида и концентрированной хлороводородной кислоты). Содержимое пробирок взбалтывают и наблюдают за изменениями, происходящими в пробирках в течение 5 мин.

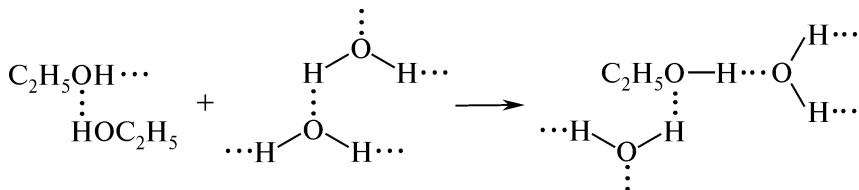
Первичные, вторичные и третичные спирты, содержащие менее 6 атомов углерода, с различными скоростями образуют с реактивом Лукаса хлоралканы. Данную особенность используют для идентификации спиртов. Третичные спирты реагируют почти сразу же с выделением слоя хлоралкана, несмешивающегося с водой. Вторичные спирты — медленнее, приблизительно через 5 мин, с выделением капель хлоралкана и помутнением раствора. Первичные спирты, за исключением аллилового и бензилового спиртов, не взаимодействуют с реактивом Лукаса:



Третичные и вторичные спирты можно различить пробой с концентрированной хлороводородной кислотой без присутствия цинка хлорида. В этих условиях третичные спирты реагируют в течение 3—5 мин, вторичные — не реагируют.

Опыт 43. Получение сложного эфира

В сухую пробирку помещают на высоту около 2 мм безводный натрия ацетат, 3 капли этанола и 2 капли концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки осторожно нагревают в пламени горелки. Ощущают характерный приятный освежающий запах этилового эфира уксусной кислоты:

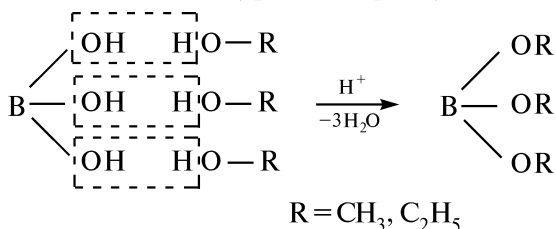


Данная реакция используется для идентификации спиртов и карбоновых кислот.

Опыт 44. Образование эфиров ортоборной кислоты

В фарфоровой чашке стеклянной палочкой смешивают небольшое количество ортоборной кислоты, 2 капли концентрированной серной кислоты и 3—4 капли метилового или этилового спирта. Палочку вносят в пламя горелки.

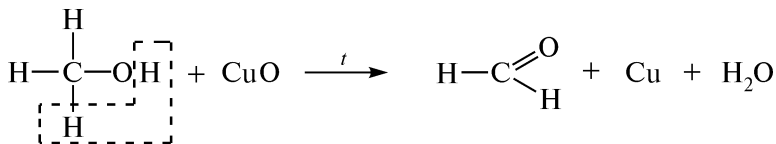
Наблюдают ярко-зеленую окраску пламени (триметилбораты) или зеленую кайму пламени (триэтилбораты):



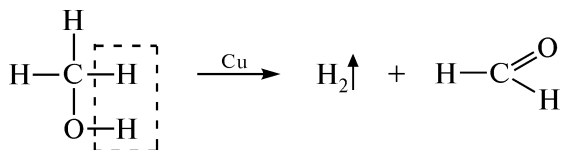
Данная реакция является специфической реакцией метилового и этилового спиртов.

Опыт 45. Окисление метанола

В сухую пробирку помещают 1 каплю метанола. Одновременно нагревают докрасна в «окислительном» пламени горелки спираль из медной проволоки. Убедившись в том, что при охлаждении спираль покрылась меди (II) оксидом черного цвета, ее вновь нагревают в пламени горелки докрасна и опускают в пробирку с метанолом. Поверхность спирали мгновенно становится ярко-красной, что свидетельствует о восстановлении меди (II) оксида до металлической меди. Ощущают характерный запах формальдегида:



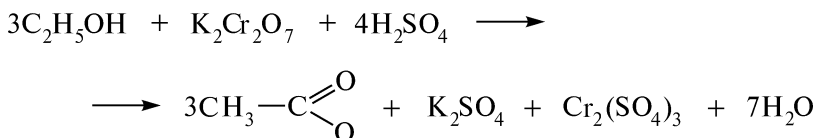
Образовавшаяся металлическая медь принимает участие в дальнейшем дегидрировании, выступая в роли катализатора:



После удаления медной спирали в пробирку добавляют 2 капли фуксинсернистой кислоты. Наблюдают появление розово-фиолетового окрашивания, интенсивность которого постепенно усиливается. Цветная реакция с фуксинсернистой кислотой является качественной на альдегидную группу (см. опыт 74) и подтверждает образование формальдегида.

Опыт 46. Окисление спиртов

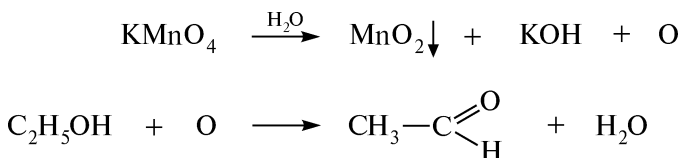
А. Окисление этанола хромовой смесью в кислой среде. В пробирку помещают 2 капли этанола, 1 каплю 10 %-ного раствора серной кислоты и 2 капли 5 %-ного раствора калия дихромата. Содержимое пробирки нагревают в пламени горелки и через несколько секунд наблюдают переход оранжевой окраски раствора в синезеленую, что обусловлено изменением степени окисления хрома:



Ощущают характерный запах уксусного альдегида, напоминающий запах антоновских яблок. Данная реакция может быть использована для открытия этилового спирта.

С помощью пипетки отбирают 1 каплю полученного раствора и добавляют в пробирку, содержащую 3 капли раствора фуксинсернистой кислоты. Наблюдают появление розово-фиолетовой окраски раствора, подтверждающей образование уксусного альдегида (см. опыт 74).

Б. Окисление этанола калия перманганатом. В пробирку помещают 2 капли этанола, 2 капли 5 %-ного раствора калия перманганата и 3 капли 10 %-ного раствора серной кислоты. Наблюдают обесцвечивание розово-фиолетовой окраски раствора и уже при слабом нагревании ощущают запах уксусного альдегида, напоминающий запах антоновских яблок:



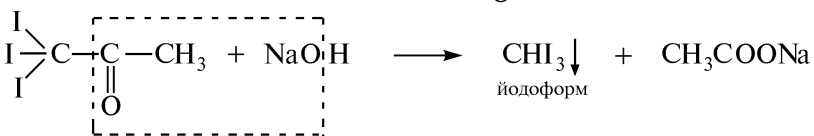
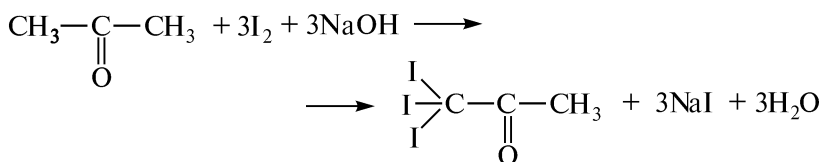
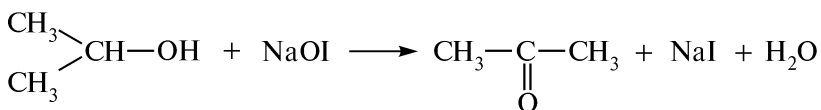
С помощью пипетки отбирают 1 каплю полученного раствора и добавляют в пробирку, содержащую 3 капли раствора фуксин-сернистой кислоты. Наблюдают появление розово-фиолетовой окраски раствора, подтверждающей образование уксусного альдегида (см. опыт 74).

Первичные спирты в данных условиях окисляются преимущественно до альдегидов, вторичные — до кетонов, а третичные — с большим трудом в жестких условиях образуют смесь продуктов расщепления.

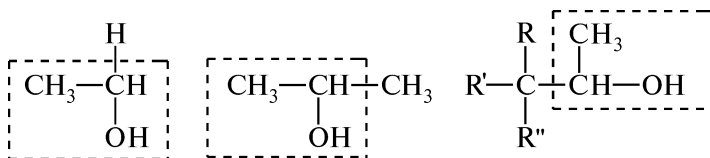
Опыт 47. Образование йодоформа из спирта (йодоформная проба)

В пробирку помещают 3 капли изопропилового спирта, 3 капли раствора йода в калия йодиде и 1—2 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксиде (до обесцвечивания раствора).

Содержимое пробирки нагревают в пламени горелки и наблюдают помутнение или появление осадка светло-желтого цвета с характерным запахом йодоформа:

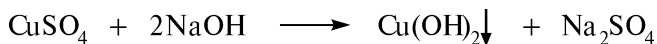


Йодоформная проба характерна для спиртов, содержащих метильную группу при первичном или вторичном атоме углерода, связанном с гидроксигруппой, то есть имеющих в молекуле группу $CH_3-CH(OH)-$, которая при окислении превращается в группу $CH_3-C(=O)-$.

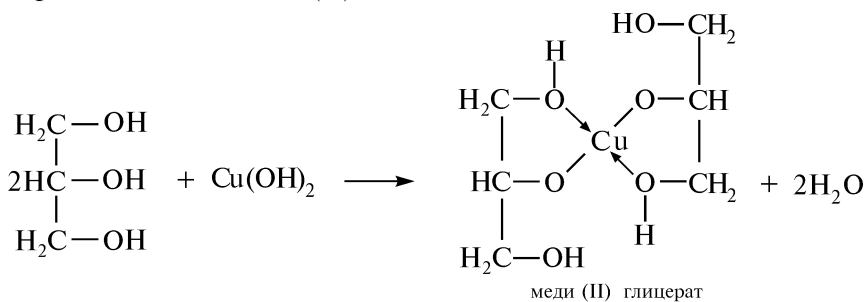


Опыт 48. Взаимодействие многоатомных спиртов с меди (II) гидроксидом

В пробирку помещают 6 капель 3 %-ного раствора меди (II) сульфата и 6 капель 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Содержимое пробирки взбалтывают и наблюдают выделение осадка голубого цвета — меди (II) гидроксида:



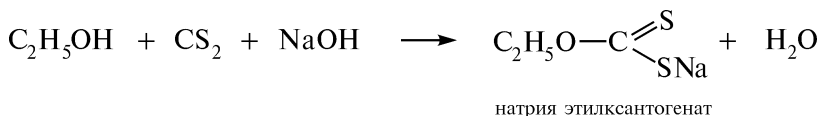
Часть осадка переносят в пробирку, содержащую 1–2 капли глицерина. Наблюдают растворение осадка и появление синего окрашивания раствора, обусловленного образованием меди (II) глицерата. Обе пробирки нагревают в пламени горелки до кипения. В пробирке с меди (II) глицератом видимых изменений не происходит, в отличие от пробирки с меди (II) гидроксидом. При нагревании меди (II) гидроксид разлагается с образованием осадка черного цвета — меди (II) оксида:

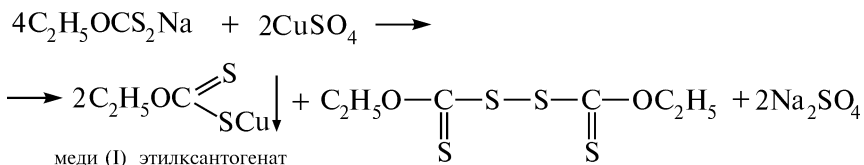


Данная реакция является качественной реакцией на многоатомные спирты, содержащие в своей структуре α -гликольный фрагмент. Они образуют с меди (II) гидроксидом в щелочной среде хелатный комплекс интенсивно-синего цвета, не разлагающийся при кипячении.

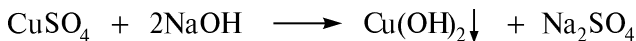
Опыт 49. Ксантогеновая проба

В пробирку помещают 1 каплю этилового спирта (ректификата) и 1 мл диэтилового эфира. Содержимое пробирки взбалтывают, добавляют 1 каплю сероуглерода и несколько крупинок натрия гидроксида. Реакционную смесь слегка подогревают на водяной бане, а затем прибавляют 1 каплю 2 %-ного раствора меди (II) сульфата. Наблюдают появление коричневого осадка меди (I) этилксантогената:





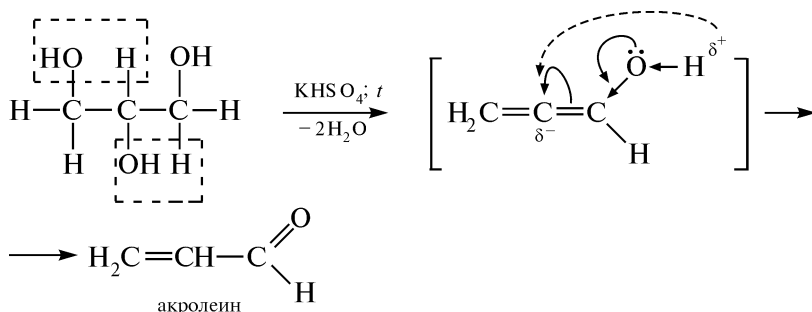
В отсутствие ксантогената цвет осадка синий:



Ксантогеновая проба является наиболее чувствительной реакцией на первичные и вторичные спирты.

Опыт 50. Образование акролеина из глицерина

В сухую пробирку помещают несколько кристаллов калия гидросульфата безводного и 2—3 капли глицерина. Содержимое пробирки нагревают в пламени горелки и наблюдают появление паров акролеина, которые ощущают по едкому характерному запаху:

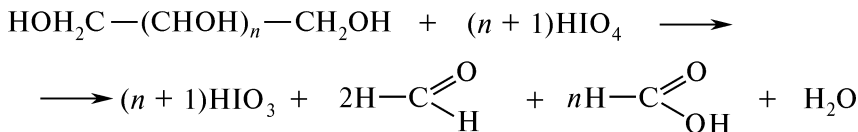


При внесении в пробирку полоски фильтровальной бумаги, смоченной фуксинсернистой кислотой, наблюдают появление розово-фиолетового окрашивания, что подтверждает образование акролеина (см. опыт 74).

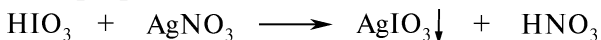
Реакция образования акролеина из глицерина является качественной реакцией на глицерин и называется *акролеиновой пробой*.

Опыт 51. Взаимодействие вицинальных полиолов с йодной кислотой

В пробирке смешивают 2 мл йодной кислоты и 1 каплю (*не больше!*) концентрированной азотной кислоты. К полученному раствору добавляют 1 каплю этиленгликоля или глицерина. Содержимое пробирки энергично встряхивают в течение 10—15 с. Вицинальные полиолы окисляются, а йодная кислота восстанавливается в йодноватую:



К полученному раствору в пробирку добавляют 2 капли 5 %-ного раствора серебра нитрата и наблюдают мгновенное образование белого осадка серебра йодата:



Данная реакция используется для идентификации вицинальных полиолов. При отрицательной пробе возможно выделение коричневого осадка, растворяющегося при встряхивании.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Что называют контракцией спирта и какие физико-химические явления лежат в ее основе?
2. Дайте определение понятию «крепость спирта». В каких единицах она выражается и как экспериментально ее определяют?
3. Напишите уравнение реакции, подтверждающей кислотный характер спиртов.
4. Какие свойства — кислотные или основные — проявляет этиловый спирт при взаимодействии с галогеноводородными кислотами? Ответ поясните.
5. Назовите реагенты, с помощью которых можно заменить гидроксигруппу спиртов на атом галогена. Напишите соответствующие уравнения реакций.
6. Можно ли с помощью пробы Лукаса идентифицировать высшие спирты? Почему для бензилового и аллилового спиртов проба Лукаса положительна? Укажите механизм этих реакций и объясните роль цинка хлорида.
7. Можно ли вторичные и третичные спирты различить пробой с концентрированной хлороводородной кислотой без присутствия цинка хлорида?
8. В каких условиях осуществляется внутри- и межмолекулярная дегидратация спиртов? Какие классы органических соединений образуются? Напишите соответствующие уравнения реакций.
9. Напишите схему и механизм внутримолекулярной дегидратации этанола.
10. Как называется реакция взаимодействия спирта с карбоновой кислотой? Напишите уравнение реакции и назовите исходные соединения и конечный продукт.
11. Напишите соответствующие уравнения реакций, позволяющие идентифицировать спирты.
12. Для открытия каких спиртов используют йодоформную пробу? Напишите соответствующие уравнения реакций.
13. С помощью каких реакций можно различить одно- и многоатомные спирты? Напишите соответствующие уравнения реакций.
14. Почему одноатомные спирты в отличие от многоатомных не взаимодействуют с меди (II) гидроксидом?
15. Почему ксантогеновую пробу не используют для открытия третичных спиртов?
16. Напишите схему получения акролеина из глицерина. Какое значение имеет эта реакция в фармацевтической практике?
17. Для идентификации каких соединений используют реакцию с йодной кислотой?

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

ИК-спектроскопия используется для идентификации спиртовой группы и получения дополнительной информации о структуре молекулы. В ИК-спектрах спиртов наиболее важное значение для установления структуры молекулы имеют валентные колебания связей $O-H$ и $C-O$.

Атом водорода гидроксильной группы спиртов способен образовывать межмолекулярные водородные связи, в результате чего спирты в растворах большой концентрации существуют в виде димеров или ассоциатов. Образование водородной связи изменяет характер спектра в области $3600-3000\text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектрах спиртов в чистом виде или их концентрированных растворов наблюдается широкая полоса поглощения гидроксильных групп, связанных водородной связью, сдвинутая в длинноволновую область. ИК-спектры димеров имеют уширенную полосу поглощения в области $3550-3450\text{ см}^{-1}$, а ассоциаты — широкую полосу в области $3400-3200\text{ см}^{-1}$.

Если ИК-спектры спиртов снимают при сильном разбавлении в инертных растворителях, то широкая полоса гидроксильных групп, связанных водородной связью, исчезает, и вместо нее появляется новая узкая полоса $O-H$, сдвинутая в более коротковолновую область спектра (иногда в спектре присутствуют обе полосы). Эта новая полоса в области $3670-3580\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям $O-H$ свободной гидроксильной группы, которая не входит в ассоциаты, связанные водородной связью.

Анализ ПМР-спектров спиртов дает информацию о структуре углеводородного радикала. На рис. 3.7 приведен ПМР-спектр этанола и указаны типичные взаимодействия протонов. Величина вицинального взаимодействия протонов соседних sp^3 -гибридизованных атомов углерода составляет ~ 7 Гц. Поскольку скорость обмена гидроксильных протонов друг с другом очень велика, то сигнал группы OH часто выглядит как уширенный синглет. Если из раство-

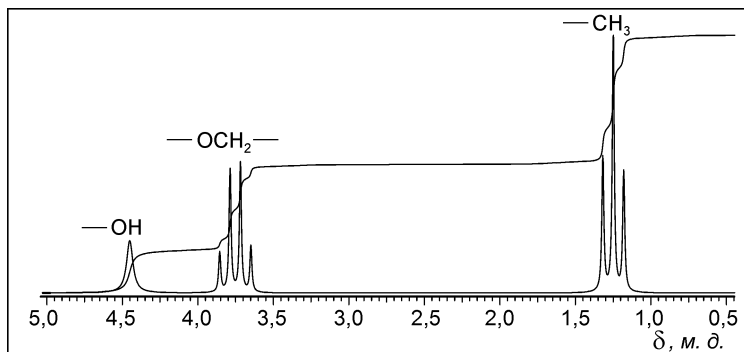


Рис. 3.7. ПМР-спектр этанола

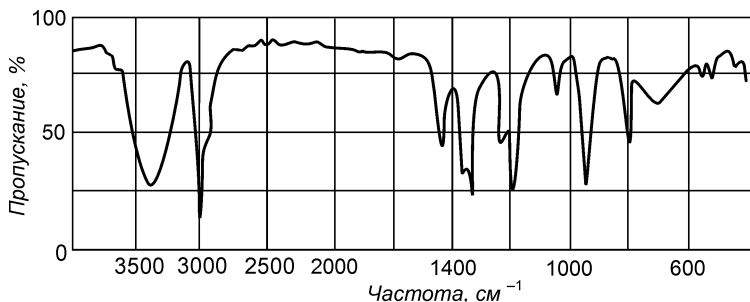


Рис. 3.8. ИК-спектр *трет*-бутилового спирта (жидкая пленка)

рителя исключить следы кислот или снять ПМР-спектр в ДМСО- d_6 , то сигнал гидроксильной группы часто превращается в мультиплет, структура которого зависит от природы спирта.

Задание. На ИК-спектре *трет*-бутилового спирта (рис. 3.8) проведите отнесение полос поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями отдельных групп атомов.

III.16. ФЕНОЛЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, изомерия и номенклатура фенолов.
2. Способы получения фенолов.
3. Физические и химические свойства одноатомных фенолов:
 - реакции с участием О—Н-связи (кислотные свойства, образование простых и сложных эфиров);
 - реакции электрофильного замещения (S_E) в ароматическом кольце (галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, азосочетание, карбоксилирование (синтез фенолокарбоновых кислот), карбонилирование (синтез ароматических гидроксильдегидов), гидроксиметилирование);
 - восстановление;
 - окисление.
4. Двух-, трехатомные фенолы. Химические свойства.
5. Аминофенолы. Способы получения. Химические свойства.
6. Идентификация фенолов.
7. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

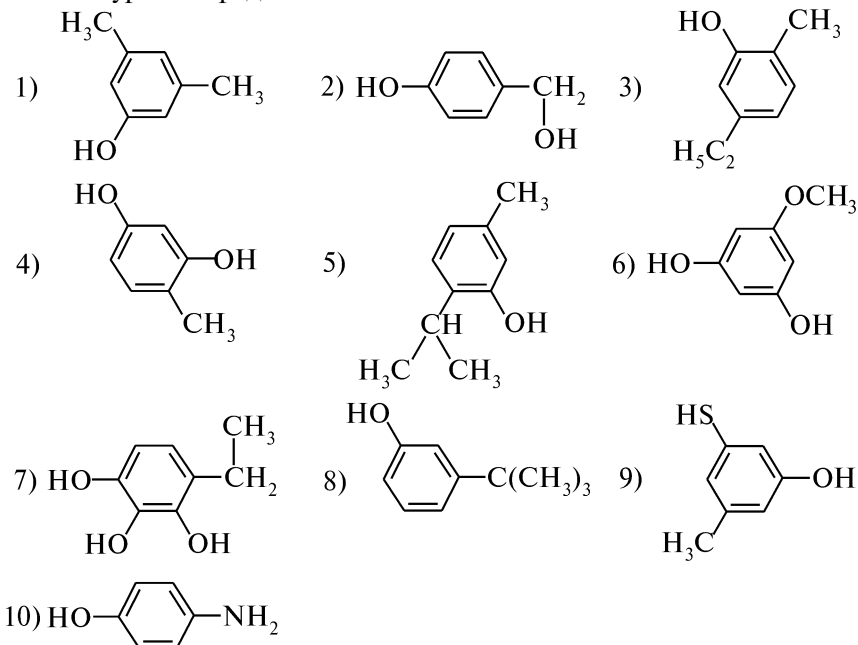
Атомность
Гидроксил фенольный
Жидкий фенол
Перегруппировка Фриса
Реакция Вильямсона

Реакция Кольбе—Шмитта
Реакция Либермана
Реакция Раймера—Тимана
Феноксид-ион
Фенольная вода

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) *o*-нитрофенол; 2) *n*-крезол; 3) пирокатехин; 4) резорцин; 5) гидрохинон; 6) пирогаллол; 7) оксигидрохинон; 8) флороглюцин; 9) пикриновая кислота; 10) тиофенол; 11) *m*-нитротииофенол; 12) 4-хлормеркаптобензол.

2. Назовите приведенные соединения по систематической номенклатуре и определите их атомность:



3. Напишите схемы получения фенола, используя в качестве исходных веществ: 1) бензолсульфокислоту; 2) хлорбензол; 3) кумол (изопропилбензол); 4) бензолдиазония хлорид. Укажите условия реакций. В чем преимущество кумольного способа получения фенола?

4. Напишите схемы реакций, позволяющие синтезировать: 1) резорцин из бензола; 2) *n*-крезол из *n*-толуидина; 3) *m*-нитроанизол из нитробензола; 4) пирогаллол из галловой кислоты; 5) 2,4,6-трибромфенол из хлорбензола.

5. Объясните, почему фенолы, в отличие от енолов, являются устойчивыми соединениями и существуют в енольной форме.

6. Расположите приведенные соединения в порядке убывания кислотных свойств: 1) фенол, вода, угольная кислота, этанол; 2) тиофенол, этанол, фенол; 3) резорцин, метанол, пирогаллол, фенол; 4) *n*-нитрофенол, бензиловый спирт, *m*-нитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол, 2,4-динитрофенол; 5) *n*-крезол, *n*-хлорфенол, *n*-метоксифенол, фенол, *n*-нитрофенол. Ответ поясните.

7. Охарактеризуйте отношение фенола, *n*-нитрофенола и 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты) к действию: 1) NaOH (H₂O); 2) NaHCO₃ (H₂O). Напишите уравнения реакций и назовите продукты.

8. Напишите схемы реакций фенола со следующими реагентами: 1) NaOH (H₂O); 2) конц. HNO₃; 3) разб. HNO₃; 4) конц. H₂SO₄ (100 °C); 5) (CH₃CO)₂O; 6) NaOH, затем CH₃I; 7) конц. H₂SO₄ (-20 °C); 8) NaNO₂ (HCl); 9) CH₃COCl (AlCl₃); 10) H₂ (Ni); 11) CrO₃, H⁺; 12) CH₃MgBr; 13) C₂H₅ONa (C₂H₅OH); 14) 3Br₂ (H₂O); 15) NaOH, затем C₆H₅N≡NCl⁺; 16) 2Br₂ (CCl₄); 17) NaOH, затем CH₃COCl; 18) CHCl₃, NaOH (H₂O). Назовите полученные продукты.

9. Сравните отношение фенола и бензилового спирта к действию следующих реагентов: 1) Na; 2) NaOH (H₂O); 3) CH₃COOH (конц. H₂SO₄); 4) PCl₅; 5) CH₃COCl; 6) конц. HNO₃; 7) Br₂ (H₂O); 8) конц. H₂SO₄ (100 °C). Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите продукты.

10. Используя в качестве исходного соединения фенол, предложите схемы синтеза следующих соединений: 1) *n*-бромфенилацетат; 2) *n*-нитрофенетол; 3) *n*-гидроксиметилфенол; 4) *n*-нитрозофенилбензоат.

11. Сравните действие фосфора (V) хлорида, хлороводорода и тионилхлорида на фенол и этанол. Объясните, почему фенол в отличие от спиртов не вступает в реакции замещения (S_N) фенольного гидроксила.

12. Сравните основные и нуклеофильные свойства фенола и натрия фенолята.

13. Объясните, почему при нагревании фенола с уксусной кислотой практически не образуется фенилацетат. С помощью каких реагентов можно осуществить *O*-алкилирование и *O*-ацилирование фенола? Напишите соответствующие уравнения реакции.

14. Охарактеризуйте реакционную способность феноксид-иона в реакциях S_E. Напишите схемы и механизмы взаимодействия натрия феноксида со следующими реагентами: 1) CO₂, *t*, *p*; 2) CHCl₃, NaOH (H₂O); 3) формальдегид (H⁺). Назовите полученные продукты. Каково практическое значение этих реакций?

15. Расположите приведенные соединения в порядке возрастания реакционной способности в реакциях S_E: 1) *n*-нитрофенол, *n*-аминофенол, *n*-крезол, *n*-хлорфенол, *m*-нитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол; 2) тиофенол, фенол, *n*-аминотиофенол, *n*-нитрофенол; 3) натрия фенолят, бензиловый спирт, фенол. Ответ поясните.

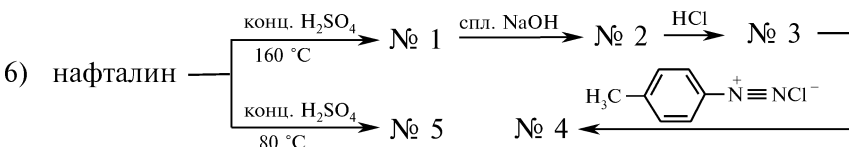
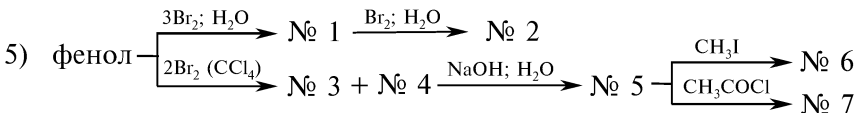
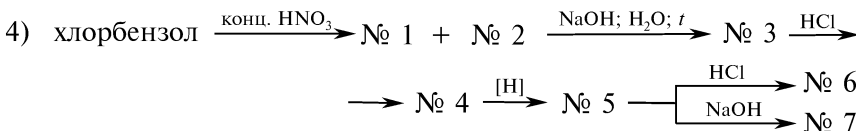
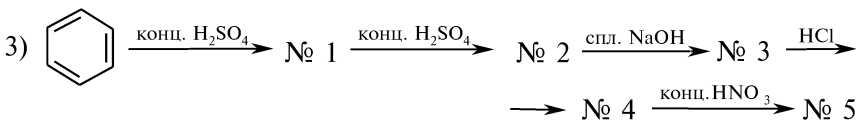
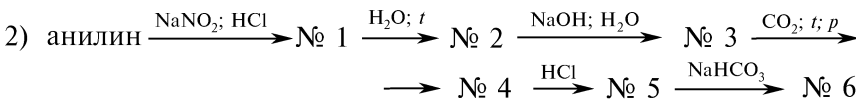
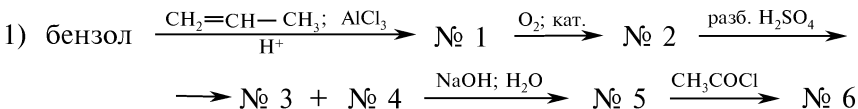
16. Сравните химические свойства фенола и продукта его каталитического гидрирования. Определите, какой реакцией можно отличить эти соединения. Напишите уравнения соответствующих реакций.

17. Напишите схемы возможных химических реакций, позволяющих отличить следующие соединения: 1) фенол и бензиловый спирт; 2) пирогаллол, фенол и гидрохинол; 3) пирокатехин и резорцин; 4) фенол и тимол (2-изопропил-5-метилфенол); 5) фенол и пикриновую кислоту (2,4,6-тринитрофенол).

18. Сравните отношение к действию окислителей одно-, двух- атомных фенолов и бензола. Напишите соответствующие уравнения реакций.

19. Напишите уравнения реакций *n*-аминофенола со следующими реагентами: 1) HCl; 2) NaOH (H₂O); 3) CH₃I; 4) O₂ воздуха; 5) CH₃COCl; 6) (CH₃)₂SO₄, NaOH (H₂O). Назовите полученные продукты. Какие из приведенных реакций подтверждают амфотерный характер *n*-аминофенола?

20. Напишите схемы реакций, позволяющих осуществить следующие химические превращения:



Назовите полученные соединения.

ПРАКТИКУМ

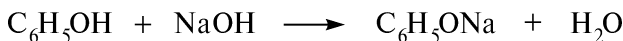
Опыт 52. Растворимость фенола в воде

Фенол представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом. Фенол растворим в воде и растворяет воду. В зависимости от соотношения фенол—вода образуются: *жидкий фенол* (в 100 г фенола растворяется 8 г воды) и *фенольная, или карболовая, вода* (1 г кристаллического фенола растворяется в 15 г воды при 20 °С).

В пробирке взбалтывают 1 каплю жидкого фенола и 1 каплю воды. Наблюдают образование мутной жидкости — эмульсии фенола, которая при стоянии постепенно расслаивается: внизу — раствор воды в феноле, сверху — раствор фенола в воде. По капельно при взбалтывании добавляют воду до тех пор, пока не образуется прозрачный раствор фенола в воде (фенольная вода). Отмечают характерный запах фенола. Фенольную воду сохраняют для проведения последующих опытов.

Опыт 53. Доказательство кислотного характера фенола

В пробирке взбалтывают 10 капель фенольной воды, добавляют 1 каплю жидкого фенола. Наблюдают образование мутной эмульсии фенола в воде, которая при добавлении 1 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида мгновенно превращается в прозрачный раствор натрия феноксида:



Красная лакмусовая бумага, смоченная полученным раствором натрия феноксида, окрашивается в синий цвет. Водные растворы фенолятов частично гидролизуются.

Опыт 54. Разложение натрия феноксида кислотой

В пробирку с прозрачным раствором натрия феноксида, полученного в предыдущем опыте, добавляют 1—2 капли 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты. Наблюдают помутнение жидкости вследствие выделения свободного фенола:



Феноксида как соединения, образованные слабой кислотой, разлагаются более сильными кислотами.

Опыт 55. Осаждение белка фенолом

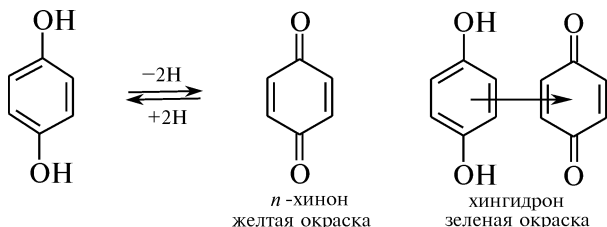
В пробирку помещают 1 мл раствора яичного белка и по каплям прибавляют насыщенный водный раствор фенола. Наблюдают помутнение раствора и образование хлопьев или сгустков, что обусловлено денатурацией белка. Белки с фенолами образуют малорастворимые продукты конденсации с участием аминокрупп белковых молекул.

Опыт 56. Цветные реакции фенолов с железа (III) хлоридом

В пробирку помещают 3 капли прозрачной фенольной воды и добавляют 1 каплю 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Наблюдают появление фиолетового окрашивания, обусловленного образованием смеси комплексных соединений $C_6H_5OFeCl_2$, $(C_6H_5O)_2FeCl$, $(C_6H_5O)_3Fe$. Интенсивность окраски раствора усиливается при разбавлении водой, ослабевает или полностью исчезает при добавлении этанола.

Реакцию выполняют с 1 %-ными водными растворами пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирогаллола и 1 %-ными спиртовыми растворами α - и β -нафтолов. Отмечают различную окраску растворов: пирокатехин (1,2-дигидроксибензол) — зеленая; резорцин (1,3-дигидроксибензол) — синяя; гидрохинон (1,4-дигидроксибензол) — зеленая, быстро переходящая в желтую. Зафиксировать зеленую окраску в реакции с гидрохиноном удастся лишь на фоне белой бумаги в момент падения в пробирку капли железа (III) хлорида.

Появление быстро изменяющейся зеленой окраски указывает на то, что при окислении гидрохинона в *n*-хинон образуется промежуточное соединение — хингидрон:

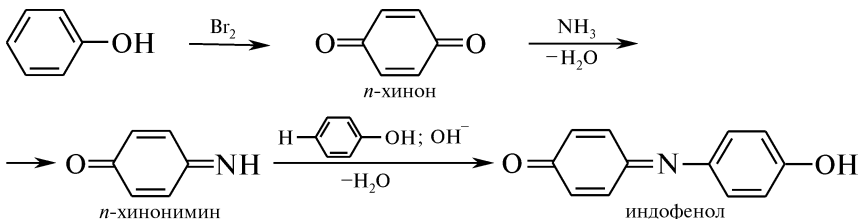


Пирогаллол с железа (III) хлоридом дает красное, α -нафтол — фиолетовое, β -нафтол — зеленое окрашивание раствора.

Цветная реакция с железа (III) хлоридом используется для идентификации фенолов.

Опыт 57. Индофеноловая проба

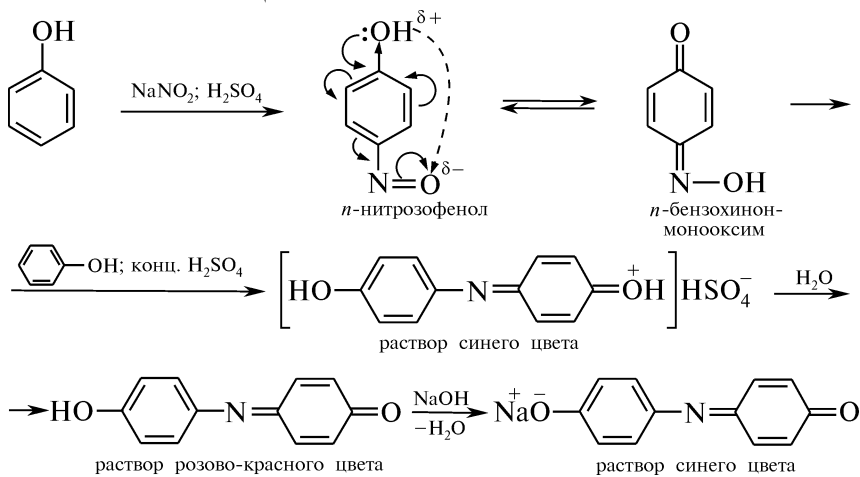
В пробирку помещают 1 каплю фенольной воды, 3 капли 10 %-ного раствора аммиака и добавляют 3 капли свежеприготовленной бромной воды. Через несколько минут в отраженном свете наблюдают появление постепенно усиливающегося синего окрашивания раствора, обусловленного образованием индофенола:



Индофеноловая проба используется для идентификации фенолов.

Опыт 58. Реакция Либермана

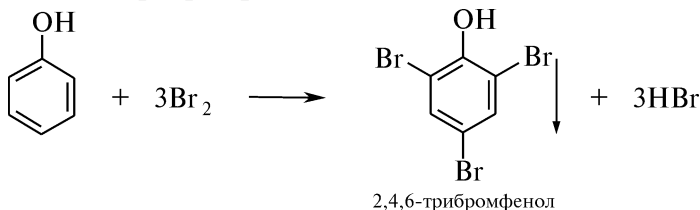
В пробирку помещают 0,5 мл концентрированной серной кислоты, 2—3 капли 10 %-ного раствора фенола и 1 каплю 10 %-ного раствора натрия нитрита. При встряхивании смесь окрашивается в сине-фиолетовый цвет. Окрашенную смесь выливают в стакан с 5 мл воды — появляется розово-красная окраска раствора. При добавлении 5 %-ного раствора натрия гидроксиды раствор окрашивается в синий цвет:



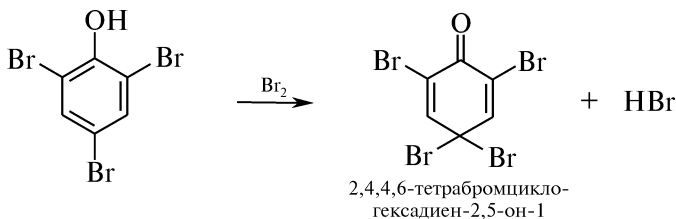
Реакция Либермана основана на конденсации продукта нитрования фенола (*p*-бензохинонмонооксима) с избытком фенола в присутствии концентрированной серной кислоты. Образующийся индофенол относится к группе хинониминных красителей и изменяет окраску в зависимости от pH среды. Реакция Либермана характерна для фенолов, незамещенных в *o*- и *n*-положениях.

Опыт 59. Бромирование фенола

В пробирку помещают 1 каплю жидкого фенола и 2 капли воды. Содержимое пробирки взбалтывают и к образовавшейся эмульсии добавляют 6—7 капель бромной воды. Наблюдают выделение белого осадка 2,4,6-трибромфенола:

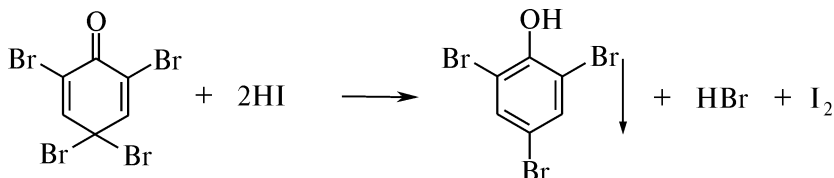


При последующем добавлении избытка бромной воды наблюдают превращение белого осадка в светло-желтый за счет окисления 2,4,6-трибромфенола и образования 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен-2,5-она-1:



Для удаления избытка брома содержимое пробирки кипятят в течение 1 мин и охлаждают. Осадок, растворившийся при нагревании, вновь выделяется при охлаждении.

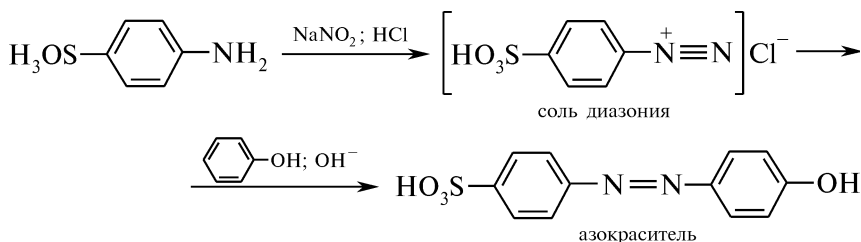
Для восстановления 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен-2,5-она-1 к суспензии при энергичном взбалтывании добавляют 2 капли 10 %-ного раствора калия йодида и 0,5 мл бензола. Наблюдают красно-фиолетовое окрашивание бензольного слоя (свободный йод) и выделение 2,4,6-трибромфенола:



Гидроксильная группа в молекуле фенола, оказывая сильное электронодонорное влияние, активирует бензольное кольцо в реакции бромирования и способствует одновременному замещению атомов водорода в положениях 2,4,6 в отсутствие катализатора. Данная реакция используется для идентификации фенолов со свободными *o*- и *p*-положениями.

Опыт 60. Образование азокрасителя

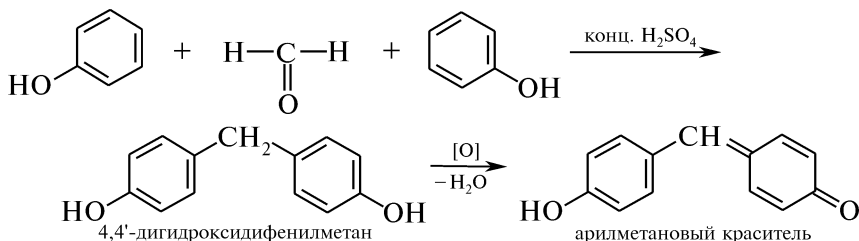
В пробирку помещают несколько кристаллов фенола и добавляют 1,5 мл 15 %-ного раствора натрия гидроксида. С помощью стеклянной палочки на фильтровальную бумагу наносят 2 капли полученного раствора, а рядом — 2 капли раствора *n*-дiazобензолсульфокислоты, полученной при смешивании в отдельной пробирке 0,1 г сульфаниловой кислоты, 5 мл воды и 0,5 мл 10 %-ного раствора натрия нитрита. На границе соприкосновения растворов наблюдают появление красно-оранжевого окрашивания:



Реакция азосочетания солей диазония с фенолами в щелочной среде с образованием азокрасителя протекает легко, является высокочувствительной и используется для идентификации фенолов.

Опыт 61. Реакция конденсации фенола с реактивом Марки

На предметное стекло помещают несколько кристаллов фенола и смачивают 1—2 каплями реактива Марки. При стоянии появляется вишнево-красное окрашивание, обусловленное образованием арилметанового красителя:



Данная реакция используется для идентификации фенолов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Что называют жидким фенолом и фенольной водой?
2. Приведите схему реакции, подтверждающей кислотный характер фенола. Сравните кислотность одно-, двух- и трехатомных фенолов.
3. Объясните, почему хлороводородная кислота вытесняет фенол из его солей. Напишите соответствующее уравнение реакции.
4. Какое явление лежит в основе осаждения белка фенолом?
5. Какие цветные реакции позволяют доказать наличие фенольного гидроксила в составе соединений? Почему для обнаружения нафтолов реакцией с железом (III) хлоридом используют их спиртовые, а не водные растворы?
6. Будут ли фенолы, имеющие заместители в *o*- и *n*-положениях, давать положительную индофенольную пробу и реакцию Либермана?
7. Объясните, почему фенол в отличие от бензола обесцвечивает бромную воду. Напишите соответствующее уравнение реакции.
8. Объясните, почему реакция азосочетания с фенолами протекает в щелочной среде.
9. Назовите состав реактива Марки. Напишите схему взаимодействия резорцина с реактивом Марки. В каких условиях образуются фенол-формальдегидные смолы?

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для идентификации фенолов физическими методами часто используют ИК-спектроскопию. В табл. 3.9 приведены характеристические полосы поглощения фенольного гидроксила.

Поглощение фенолов в ИК-спектрах очень сходно с поглощением спиртов. В отличие от спиртов ИК-спектры фенолов обяза-

Характеристические полосы поглощения ИК-спектров фенолов

Группы	Частоты, см^{-1}	Интенсивность*	Колебания
ОН	3610	Сильная	Валентные
ОН	1410—1310	Средняя	Деформационные
С—О	1230	Сильная	Валентные

* Все полосы широкие

тельно содержат полосы поглощения, характерные для ароматических углеводородов ($1600—1500 \text{ см}^{-1}$).

Для идентификации фенолов применяют также УФ-спектроскопию. В УФ-области спектра наблюдается сдвиг основного максимума поглощения в более длинноволновую область (батохромный сдвиг) при превращении фенолов в соответствующие феноксид-анионы (табл. 3.10).

Таблица 3.10

Максимумы поглощения фенола и феноксид-аниона в УФ-области

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{I}}/\lambda_{\text{макс}}^{\text{II}}$	Растворитель
Фенол	210,5/270	Вода (рН = 3)
Феноксид-анион	235/287	Вода (рН = 11)

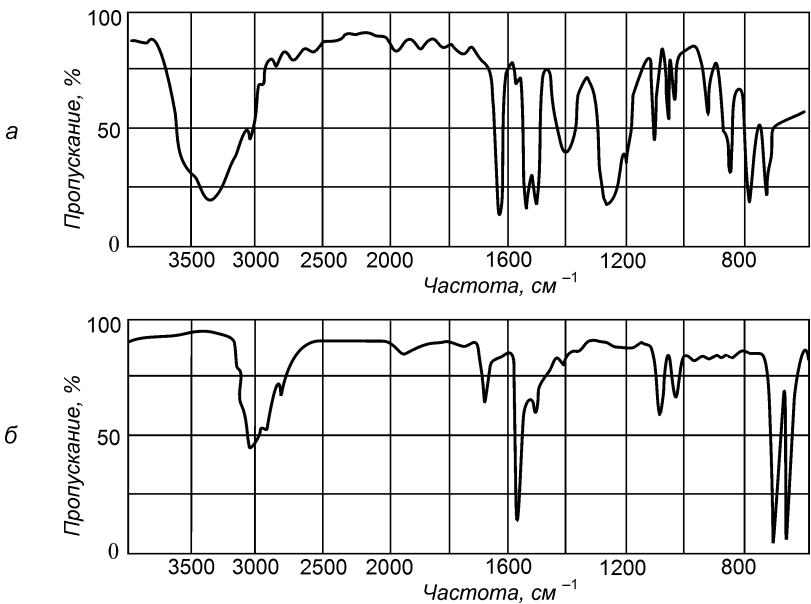


Рис. 3.9. ИК-спектры соединений

В ПМР-спектрах сигнал протона фенольного гидроксила наблюдается в области 9,0—4,5 м. д. в виде уширенного синглета.

Задание 1. На рис. 3.9 приведены ИК-спектры двух соединений. Определите, какой из них соответствует фенолу. Ответ поясните.

Задание 2. Как и почему будет изменяться УФ-спектр фенола при добавлении к нему раствора натрия гидроксида?

III.17. ТИОЛЫ (ТИОСПИРТЫ, ТИОФЕНОЛЫ)

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация и номенклатура тиолов.
2. Способы получения тиолов.
3. Физические и химические свойства:
 - образование тиолятов (меркаптидов);
 - взаимодействие тиолов с алкенами;
 - алкилирование;
 - ацилирование;
 - окисление.
4. Идентификация тиолов.
5. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Дисульфид

Тиол, тиоспирт (меркаптан)

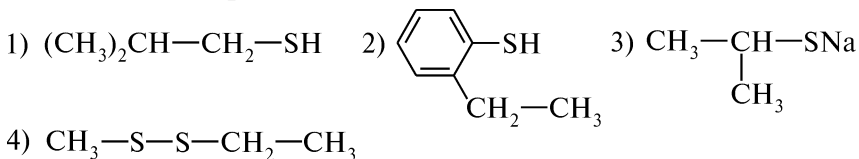
Тиолят (меркаптид)

Тиофенол

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) этантиол; 2) меркаптобензол; 3) пропантиол-2; 4) 3-метилтиофенол; 5) этандитиол-1,2; 6) бензилмеркаптан; 7) β,β' -дихлордиэтилдисульфид (иприт); 8) натрия этантиолят.

2. Назовите приведенные соединения:



3. Напишите схемы получения бутантиола-1 и метилэтилсульфида из соответствующих галогенопроизводных углеводородов.

4. Напишите схемы получения тиофенола, исходя из: 1) бензолсульфонокислоты; 2) бензолсульфохлорида.

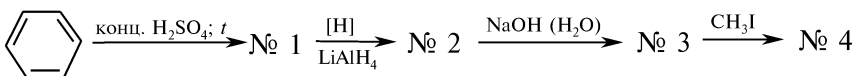
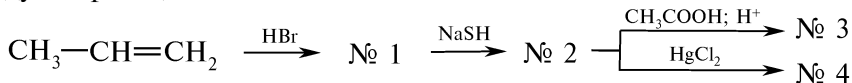
5. Напишите схему реакции, протекающей при пропускании смеси паров метилового спирта и сероводорода над алюминия оксидом при температуре 350—400 °С.

6. Сравните кислотные свойства: 1) этантиола и этанола; 2) фенола и тиофенола. Ответ поясните.

7. Напишите схемы реакций пропантиола-2 со следующими реагентами: 1) Na; 2) KOH; 3) HgO; 4) CH₃COOH, H⁺; 5) [O] KMnO₄; 6) [O] H₂O₂. Назовите продукты.

8. Напишите схемы реакций, позволяющих отличить этанол и этантиол. Назовите продукты.

9. Приведите схемы химических превращений и назовите продукты реакций:

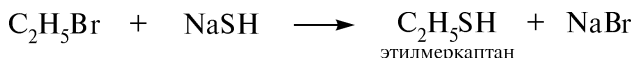


ПРАКТИКУМ

Внимание! Опыты выполняют в вытяжном шкафу!

Опыт 62. Получение этилмеркаптана

В пробирку помещают 0,5 мл 20 %-ного раствора натрия гидросульфида, 0,5 мл этанола и 2 капли бромистого этила. Содержимое пробирки нагревают и ощущают характерный неприятный запах меркаптана:



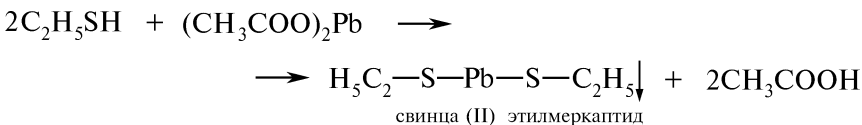
Тиоспирты в сравнении с соответствующими спиртами почти не ассоциированы и более летучи.

Резкий неприятный запах меркаптанов обнаруживается при очень низких концентрациях (до $2 \cdot 10^{-9}$ мг/л).

По окончании опыта пробирку, с целью уничтожения следов меркаптана, обрабатывают сильными окислителями (хромовой смесью или щелочным раствором калия перманганата).

Опыт 63. Образование свинца (II) меркаптида

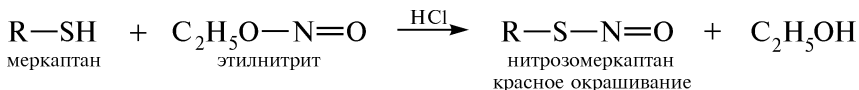
В пробирку помещают 3 капли спиртового раствора этилмеркаптана, полученного в предыдущем опыте, добавляют 3 капли насыщенного спиртового раствора свинца (II) ацетата. Наблюдают образование желтого осадка свинца (II) этилмеркаптида:



Данная реакция используется для идентификации меркаптанов.

Опыт 64. Нитрозирование меркаптанов

В пробирку помещают около 10 мг соединения, содержащего меркаптогруппу, 1 мл диэтилового эфира и 1 каплю 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты. Содержимое пробирки перемешивают и добавляют 2 капли этилнитрита. Реакционную смесь осторожно встряхивают и наблюдают появление красного окрашивания:



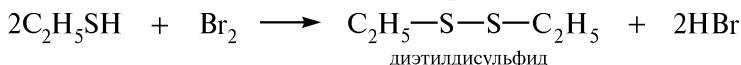
Первичные и вторичные алкилмеркаптаны в результате нитро-зирования окрашивают эфирный слой в красный цвет, третичные алкилмеркаптаны — в светло-зеленый. Данная реакция используется для идентификации меркаптанов.

Опыт 65. Взаимодействие этилмеркаптана с натрия нитропруссидом

В пробирку помещают 0,5 мл спиртового раствора этилмеркаптана, 0,5 мл 10 %-ного раствора калия гидроксида и 3—5 капель 1 %-ного раствора натрия нитропруссиды. При встряхивании пробирки наблюдают появление пурпурно-красного окрашивания, обусловленного образованием комплексного соединения:

Опыт 66. Взаимодействие этилмеркаптана с бромом

В пробирку помещают около 10 мг этилмеркаптана, 1 мл этилового спирта и по каплям добавляют раствор брома в тетрахлорметане. Наблюдают обесцвечивание бромной воды.



Данная реакция используется для идентификации меркаптанов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Напишите схему получения этилмеркаптана, исходя из гидросульфида щелочного металла. Как органолептически определяют наличие меркаптана?
2. Как следует проводить обработку химической посуды после проведения опыта с целью уничтожения следов меркаптана?
3. С помощью каких химических реакций идентифицируют меркаптаны?
4. Какие видимые изменения происходят при нитрозировании первичных, вторичных и третичных алкилмеркаптанов?

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для идентификации тиолов используют ИК- и ПМР-спектроскопию. Наличие атомов серы в молекуле подтверждают результатами элементного анализа и масс-спектрометрии. Характеристические полосы поглощения ИК-спектров меркаптанов приведены в табл. 3.11.

Характеристические полосы поглощения меркаптогрупп в ИК-спектрах

Соединения	Частоты, см ⁻¹	Интенсивность	Колебания
R—SH	2600—2550	Слабая	$\nu(\text{S—H})$
Ar—SH	2560—2550	Слабая	$\nu(\text{S—H})$

Достаточно информативны ПМР-спектры тиолов. Протон меркаптогруппы SH в отличие от протонов amino- и гидроксигрупп не способен к быстрому обмену, поэтому его сигнал обычно наблюдается в виде узкого, хорошо определяемого мультиплета. Константа спин-спинового взаимодействия (J) SH-протона с протонами у α -атома углерода составляет ≈ 8 Гц. Часто сигнал протона меркаптогруппы в алифатических тиолах перекрывается с сигналами протонов алкильных групп (CH).

Задание. В какой области ИК-спектра проявляются валентные колебания меркаптогруппы в тиолах и тиофенолах? Укажите характеристические частоты в ИК-спектре тиофенола (рис. 3.10).

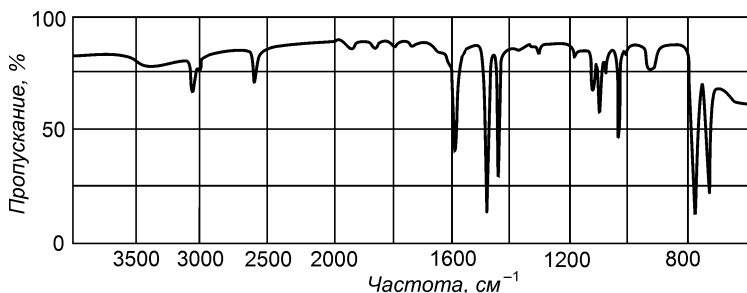


Рис. 3.10. ИК-спектр тиофенола

III.18. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ТИОЭФИРЫ (СУЛЬФИДЫ)

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, номенклатура и изомерия простых эфиров и тиоэфиров.
2. Способы получения простых эфиров и тиоэфиров.
3. Физические и химические свойства простых эфиров:
 - образование оксониевых солей;
 - расщепление простых эфиров под действием сильных минеральных кислот (ацидолиз) и металлического натрия;
 - окисление.
4. Физические и химические свойства тиоэфиров:
 - образование солей сульфония;

- взаимодействие с солями тяжелых металлов;
 - алкилирование сульфидов;
 - окисление (сульфоксиды, сульфоны).
5. Идентификация простых эфиров и тиоэфиров.
6. Отдельные представители, применение.

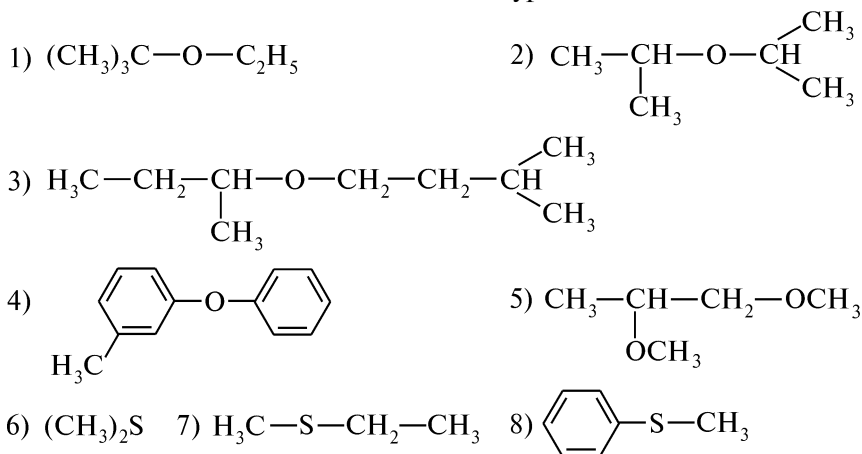
КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

<i>Ацидолиз</i>	<i>Соли сульфония</i>
<i>Краун-эфир</i>	<i>Сульфоксид</i>
<i>Простой эфир</i>	<i>Сульфон</i>
<i>Реакция Шорыгина</i>	<i>Эпоксисоединения</i>
<i>Соли оксония</i>	

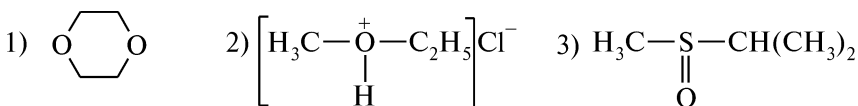
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

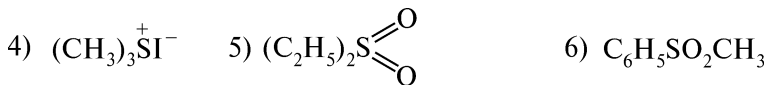
1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
1) метилэтиловый эфир; 2) метилизоамиловый эфир; 3) монометиловый эфир этиленгликоля; 4) дивиниловый эфир пропиленгликоля; 5) 1-этоксипропан; 6) 2-метоксибутан; 7) диоксан; 8) анизол; 9) фенол; 10) пропиленоксид; 11) 1,2-эпокси-2-метилпропан; 12) диметил оксония хлорид; 13) этилтиоэтан; 14) этилпропилсульфид; 15) 1-этилтиобутан; 16) диметилсульфоксид; 17) дифенилсульфон; 18) триметилсульфония йодид.

2. Назовите приведенные соединения по радикало-функциональной и систематической номенклатуре:



3. Назовите следующие соединения:





4. Напишите схемы реакций, позволяющих получить: 1) диизопропиловый эфир из пропана; 2) ди-*втор*-бутиловый эфир из бутанола-1; 3) метилэтилсульфид из метанола; 4) диметилсульфид из метана.

5. Напишите схему и механизм межмолекулярной дегидратации пропанола-1. Укажите условия реакции. Какой побочный процесс при этом протекает?

6. Какой из приведенных простых эфиров нельзя получить путем межмолекулярной кислотной дегидратации спиртов:

- 1) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$
 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Ответ поясните.

7. Объясните, какую из приведенных реакций целесообразно использовать для получения ди-*трет*-бутилового эфира: 1) дегидратацию *трет*-бутилового спирта в присутствии концентрированной серной кислоты; 2) действие *трет*-бутилхлорида на алкоголь *трет*-бутилового спирта.

8. Напишите уравнения реакций, подтверждающих наличие слабых основных свойств простых эфиров.

9. Приведите схему получения диэтилового эфира из соответствующих алкилгалогенида и алкоголята. Напишите уравнения реакций и назовите продукты взаимодействия диэтилового эфира со следующими реагентами: 1) конц. HCl ; 2) конц. H_2SO_4 ; 3) HI ; 4) O_2 ; 5) Na .

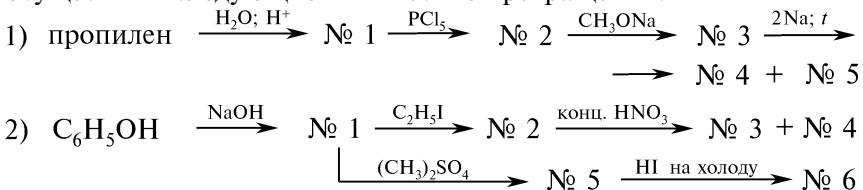
10. Какие соединения образуются при расщеплении йодоводородной кислотой на холоду и при нагревании следующих простых эфиров: 1) диметиловый эфир; 2) метилизопропиловый эфир? Напишите соответствующие уравнения реакций. Ответ поясните.

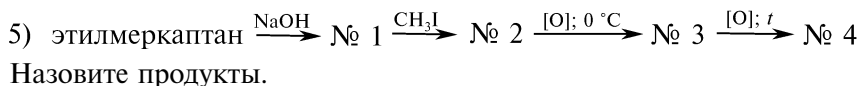
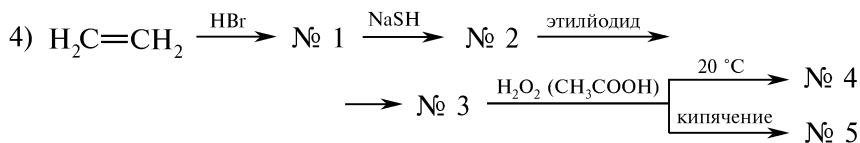
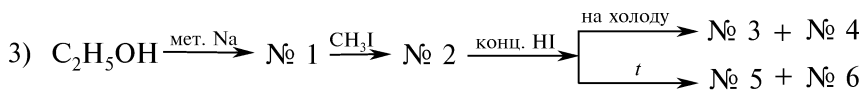
11. Напишите уравнение реакции Шорыгина (расщепление простых эфиров) на примере 2-метоксипропана. Назовите полученные продукты.

12. Как обнаруживают и устраняют примеси в диэтиловом эфире? Напишите соответствующие уравнения реакций.

13. При помощи каких химических реакций можно отличить диэтилсульфид от изомерного ему *n*-бутилмеркаптана?

14. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения:

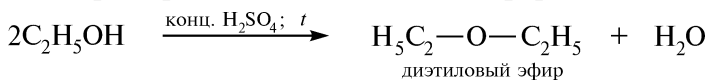




ПРАКТИКУМ

Опыт 67. Межмолекулярная дегидратация

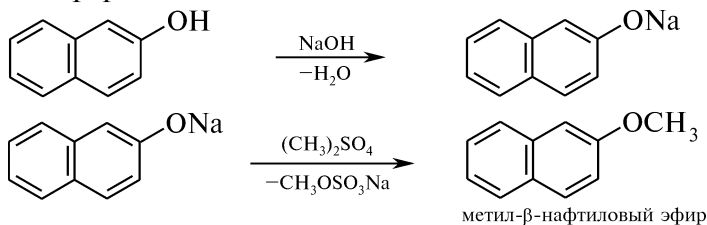
В сухую пробирку помещают 2 капли этанола и 2 капли концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно нагревают в пламени горелки до начала кипения. Удалив от пламени горелки пробирку, в реакционную смесь добавляют еще 2 капли этанола. Ощущают характерный запах диэтилового эфира:



Межмолекулярная дегидратация спиртов осуществляется при нагревании спиртов в присутствии каталитических количеств минеральной кислоты при температуре 140–160 °С.

Опыт 68. Получение метил-β-нафтилового эфира

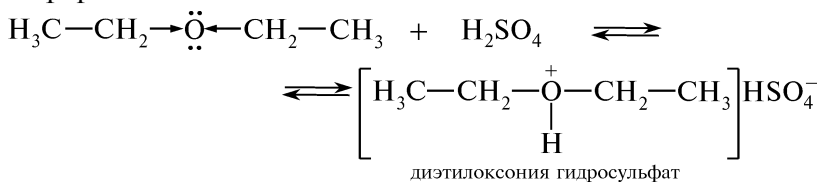
В пробирку на высоту 3 мм помещают β-нафтол и приливают 2 мл 10 %-ного раствора натрия гидроксиды. К полученному прозрачному раствору добавляют 4 капли диметилсульфата, пробирку закрывают пробкой и энергично встряхивают. Пробку удаляют, а содержимое пробирки нагревают на кипящей водяной бане. Ощущают запах черемухи, что подтверждает образование метил-β-нафтилового эфира:



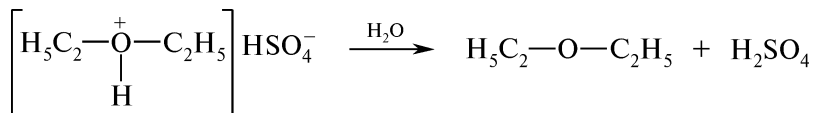
Опыт 69. Образование оксониевых солей

В сухую пробирку помещают 5 капель концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки охлаждают, опустив ее в стакан воды со льдом. Осторожно, при постоянном встряхивании

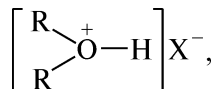
и охлаждении, добавляют 5 капель диэтилового эфира. Отмечают образование гомогенного раствора, не имеющего запаха диэтилового эфира:



Затем в пробирку при постоянном взбалтывании и охлаждении добавляют 5 капель холодной воды. Наблюдают расслаивание раствора и ощущают характерный запах диэтилового эфира:



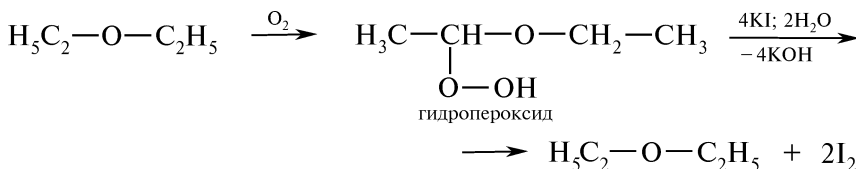
Реакция простых эфиров с концентрированными минеральными кислотами экзотермична, образуются нестойкие, легко гидролизующиеся водой оксониевые соли общей формулы



где X^- — ион галоида или кислотного остатка.

Опыт 70. Обнаружение пероксидных соединений в диэтиловом эфире

В пробирку помещают 3—4 капли диэтилового эфира и добавляют 1 каплю 2 %-ного раствора калия йодида. Содержимое пробирки энергично встряхивают. При наличии пероксидных соединений, образующихся при взаимодействии с кислородом воздуха, наблюдают появление желтой окраски эфирного слоя (выделение йода):



Если окраска трудно различима и вызывает сомнение, в пробирку добавляют 2 капли 0,5 %-ного раствора крахмального клейстера. Наблюдают появление интенсивно-синего окрашивания, обусловленного образованием комплекса крахмала с йодом.

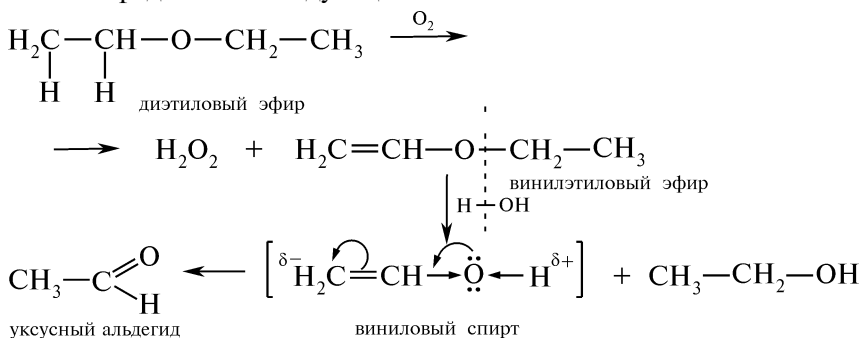
Наличие пероксидных соединений в эфире также можно обнаружить с помощью йодкрахмальной бумаги, смоченной разбавленной хлороводородной кислотой. В присутствии пероксидов она окрашивается в интенсивно-синий цвет.

При длительном или неправильном хранении диэтиловый эфир окисляется под действием кислорода воздуха и света с обра-

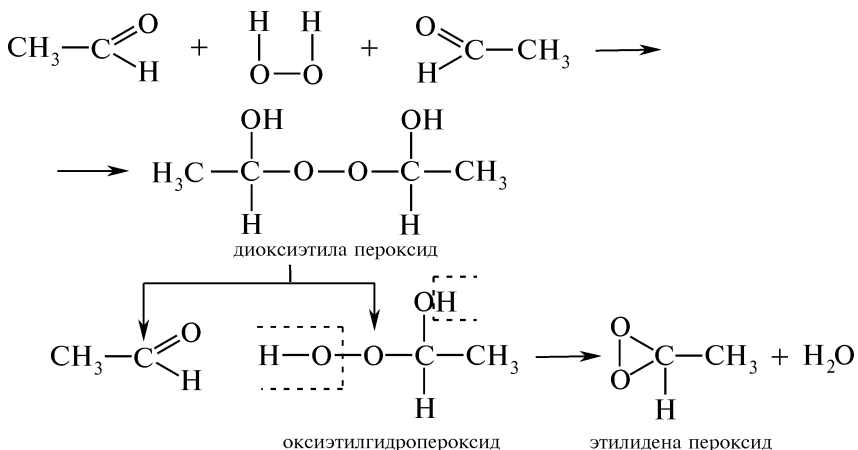
зованием пероксидных соединений, которые могут стать причиной взрыва.

Внимание! Нельзя осуществлять перегонку диэтилового эфира или определять его температуру кипения без предварительной пробы на пероксидные соединения! Не следует работать с эфирами, имеющими твердый осадок!

Процесс самопроизвольного окисления диэтилового эфира можно представить следующей схемой:



Образовавшийся уксусный альдегид реагирует с водорода пероксидом:



Пероксид этилидена является конечным продуктом окисления эфира и главной причиной возможного взрыва.

При положительной пробе с раствором калия йодида для удаления пероксидных соединений эфир взбалтывают с раствором железа (II) сульфата. Двухвалентное железо окисляется в трехвалентное, а пероксидные соединения разрушаются.

Наличие уксусного альдегида подтверждают реакцией с фуксинсернистой кислотой. Наблюдают появление розово-фиолетовой окраски (см. опыт 74).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. В каких условиях спирты подвергаются межмолекулярной дегидратации? Какова роль в этой реакции концентрированной серной кислоты? Напишите схему и механизм образования метоксиметана.
2. Можно ли получить простые эфиры фенолов в результате межмолекулярной дегидратации фенола и спирта? Ответ поясните.
3. Почему реакцию О-метилирования β -нафтола проводят в щелочной среде?
4. Какие метилирующие агенты используют для получения простых эфиров? Напишите соответствующие уравнения реакций.
5. Какие свойства проявляет диэтиловый эфир при взаимодействии с концентрированными хлороводородной и серной кислотами? Напишите соответствующие уравнения реакций.
6. Какие химические изменения происходят с простыми эфирами в результате длительного или неправильного хранения?
7. Как определить наличие пероксидных соединений в диэтиловом эфире?
8. Как устраняют пероксидные соединения, содержащиеся в простых эфирах?

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

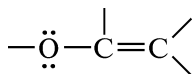
Для характеристики ИК-спектров простых эфиров важное значение имеют полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей С—О—С (табл. 3.12).

Таблица 3.12

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах простых эфиров

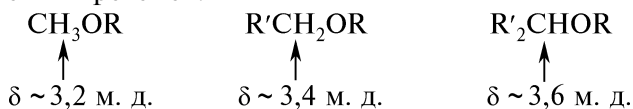
Группа	Валентные колебания С—О—С	Частоты, см ⁻¹ (интенсивность)
ROR (простые алифатические)	Асимметричные Симметричные	1150—1085 (сильная) около 1125 (слабая)
ROAr	Асимметричные Симметричные	1275—1200 (сильная) 1075—1020 (сильная)
Виниловые эфиры	Асимметричные Симметричные	1250—1220 (сильная) 1075—1020 (сильная)

Положение этих полос поглощения зависит от сопряжения свободной пары электронов кислорода с π -электронной системой:

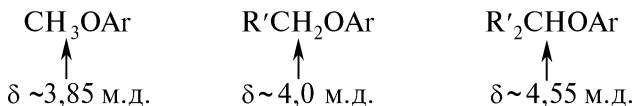


Особенностью ПМР-спектров эфиров являются сигналы протонов, которые находятся у соседнего с кислородом атома углерода (α -протоны). Следует отметить, что обычно сигналы протонов сохраняют порядок: сигналы метильных протонов находятся в бо-

лее сильном поле, чем сигналы метиленовых, которые, в свою очередь, находятся в более сильном поле по сравнению с сигналами метиновых протонов:



Значения этих химических сдвигов очень сходны с химическими сдвигами аналогичных протонов в спиртах и сложных эфирах. При переходе от алифатических эфиров к ароматическим каждый сигнал сдвигается в слабое поле на несколько десятых миллионной доли:



Задание 1. Укажите характеристические полосы поглощения в ИК-спектре диаллилового эфира (рис. 3.11).

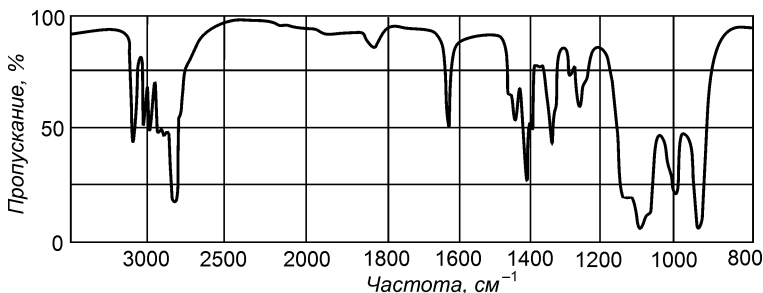


Рис. 3.11. ИК-спектр диаллилового эфира

Задание 2. Соединение состава $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$ не реагирует со щелочью, но легко окисляется пероксидом водорода до соединения $\text{C}_3\text{H}_8\text{SO}$. В ПМР-спектре исходного соединения присутствуют сигналы: квадруплет при 2,5 м. д., синглет при 2,18 м. д. и триплет при 1,08 м. д. с соотношением интенсивностей 2 : 3 : 3. Установите строение соединения $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$.

III.19. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, номенклатура и изомерия альдегидов и кетонов.

2. Способы получения альдегидов и кетонов. Пути прямого введения карбонильной группы.

3. Электронное строение карбонильной группы. Реакционные центры в молекулах альдегидов и кетонов.

4. Физические и химические свойства насыщенных альдегидов и кетонов:

- реакции нуклеофильного присоединения (A_N), механизм;
- реакции присоединения-отщепления, механизм;
- реакции конденсации;
- реакции, протекающие с участием атомов водорода α -углеродного атома;
- полимеризация альдегидов;
- окисление и восстановление альдегидов и кетонов;
- отличительные реакции альдегидов и кетонов.

5. Непредельные альдегиды. Особенности реакций электрофильного присоединения в ряду α , β -непредельных оксосоединений.

6. Диальдегиды и дикетоны.

7. Ароматические альдегиды и кетоны. Химические свойства. Специфические реакции альдегидов и кетонов ароматического ряда.

8. Хиноны. Способы получения и химические свойства.

9. Идентификация оксосоединений.

10. Отдельные представители, применение.

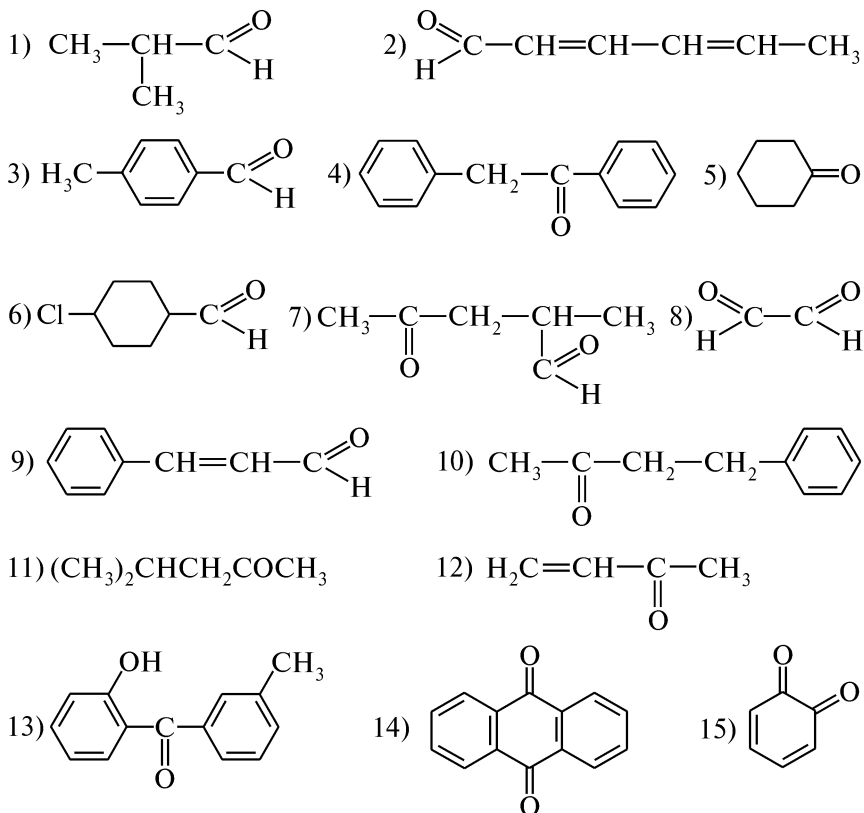
КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

<i>Азины</i>	<i>Конденсация Перкина</i>
<i>Азометины (имины, основания Шиффа)</i>	<i>Конденсация сложнэфирная (реакция Тищенко)</i>
<i>Альдегидная группа</i>	<i>Оксимы</i>
<i>Альдегиды</i>	<i>Полуацетали</i>
<i>Ацетали</i>	<i>Реактив Толленса</i>
<i>Гидразоны</i>	<i>Реактив Фелинга</i>
<i>Гидробензамид</i>	<i>Реакция Гаттермана—Коха</i>
<i>Гидроксинитрилы (циангидрины)</i>	<i>Реакция Канницаро</i>
<i>Гидросульфитные производные оксосоединений</i>	<i>Реакция нуклеофильного присоединения</i>
<i>Карбонильная группа (оксогруппа)</i>	<i>Реакция присоединения-отщепления</i>
<i>Кетоны</i>	<i>Реакция Раймера—Тимана</i>
<i>Конденсация альдольная</i>	<i>Реакция «серебряного зеркала»</i>
<i>Конденсация бензоиновая</i>	<i>Семикарбазоны</i>
<i>Конденсация Кляйзена</i>	<i>Хиноны</i>
<i>Конденсация кротоновая</i>	

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

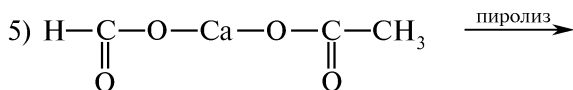
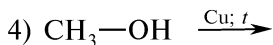
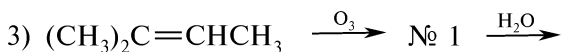
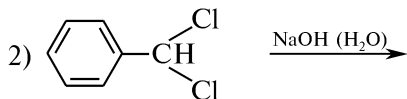
1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
1) изовалериановый альдегид; 2) бутаналь; 3) кротоновый альдегид; 4) ванилин; 5) пропеналь; 6) салициловый альдегид; 7) 3-метилгександион-2,4; 8) пропиофенон; 9) ацетилацетон; 10) α -фенилпропионовый альдегид; 11) *n*-бензохинон; 12) диацетил.

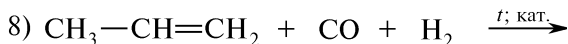
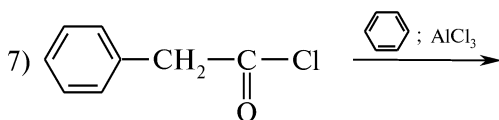
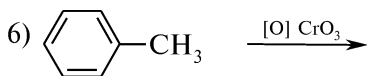
2. Назовите следующие соединения:



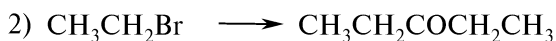
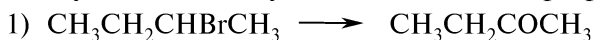
3. Напишите схемы реакций, лежащих в основе промышленных методов получения формальдегида, ацетальдегида, ацетона и бензальдегида.

4. Приведите схемы реакций и назовите исходные соединения и конечные продукты:





5. Осуществите следующие химические превращения:



Назовите исходные соединения, промежуточные и конечные продукты.

6. Приведите схемы получения: 1) *n*-метоксибензальдегида из толуола; 2) бензофенона из бензола; 3) дибензилкетона из бензола.

7. Приведите схемы получения соединений указанными методами: 1) *n*-метоксибензальдегид из метоксибензола по реакции Гаттермана—Коха; 2) салициловый альдегид из фенола по реакции Раймера—Тимана.

8. Напишите схемы получения следующих соединений, исходя из пропионового альдегида: 1) *n*-пропиловый спирт; 2) пропионовая кислота; 3) α-оксимасляная кислота; 4) втор-бутиловый спирт; 5) α-метил-β-оксивалериановый альдегид; 6) метилэтилкетон.

9. Напишите схемы и назовите продукты взаимодействия фенилуксусного альдегида со следующими реагентами: 1) реактив Толленса; 2) реактив Фелинга; 3) циановодород; 4) фенилмагниибромид с последующим гидролизом продукта; 5) гидроксилламин; 6) фенилгидразин; 7) семикарбазид; 8) этанол (H⁺); 9) LiAlH₄. Объясните, почему реакция 3) протекает в присутствии основания. Приведите механизм реакции 5).

10. Напишите схемы возможных реакций бутанона со следующими реагентами: 1) [Ag(NH₃)₂]OH; 2) NaHSO₃; 3) HCN; 4) H₂NOH; 5) [O] KMnO₄; 6) CH₃MgBr; 7) [H]; 8) C₆H₅NHNH₂; 9) реактив Фелинга; 10) C₂H₅OH; 11) C₆H₅NH₂; 12) H₂NCONHNH₂. Назовите продукты.

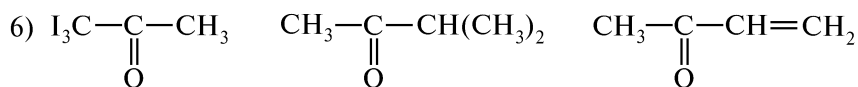
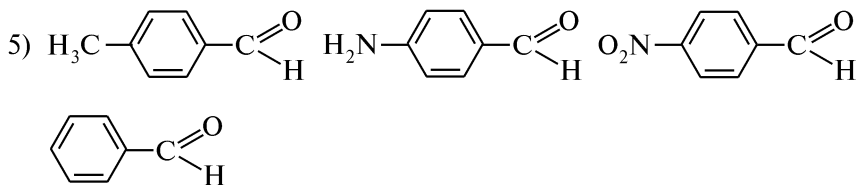
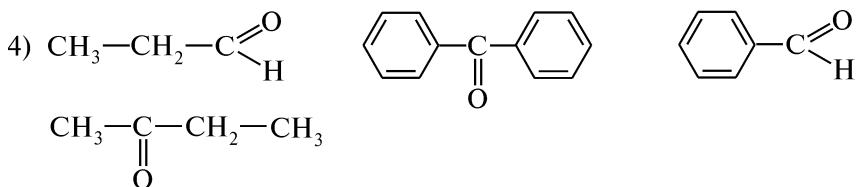
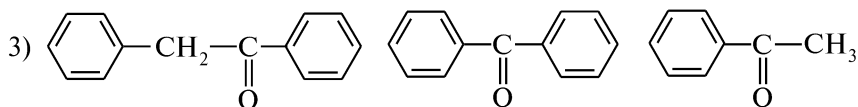
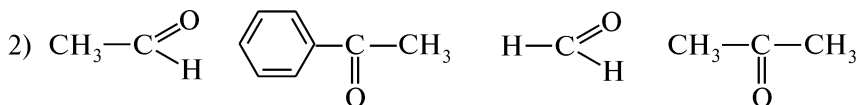
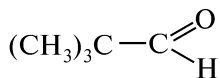
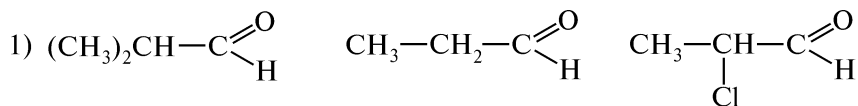
11. Напишите схемы синтеза указанных соединений, исходя из ацетофенона и других необходимых реагентов: 1) метилфенилкарбинол; 2) диметилфенилкарбинол; 3) 2-фенилбутанол-2; 4) α-окси-α-фенилпропионовая кислота.

12. На примере пропаналя и пропанона напишите схемы общих и отличительных реакций альдегидов и кетонов.

13. Напишите уравнения реакций и назовите продукты взаимодействия *n*-бромбензальдегида со следующими реагентами: 1) NH₃; 2) конц. NaOH; 3) Cl₂; 4) CH₃MgI, затем H₂O; 5) KCN.

14. На примере уксусного и бензойного альдегидов напишите схемы общих и отличительных реакций алифатических и ароматических альдегидов.

15. Назовите приведенные соединения и расположите их в ряд по возрастанию реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения A_N:

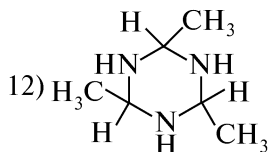
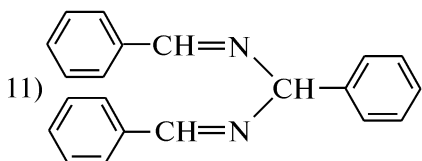
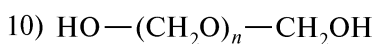
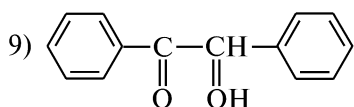
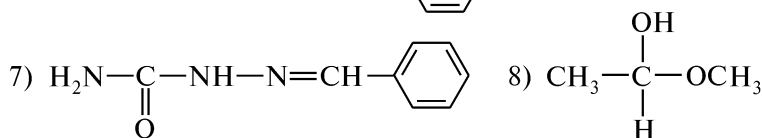
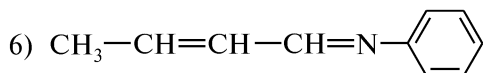
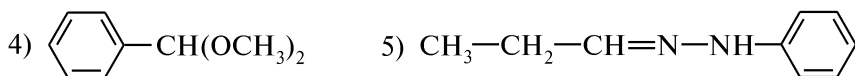
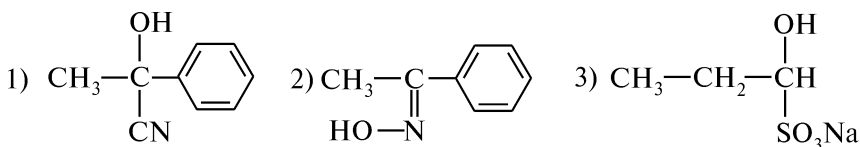


Ответ поясните.

16. Напишите схемы качественных реакций, позволяющих различить следующие соединения: 1) пропаналь и пропанон; 2) пен-

танон-2 и пентанон-3; 3) бензальдегид и уксусный альдегид; 4) пропаналь и пропеналь; 5) *o*-толуиловый и салициловый альдегиды; 6) уксусный и пропионовый альдегиды.

17. Назовите приведенные соединения и напишите схемы их получения из соответствующих оксосоединений:



Приведите механизм образования продукта 3). Для каких оксосоединений реакция с гидросульфитом натрия положительна?

18. Какие из приведенных соединений (формальдегид, пропаналь, 2,2-диметилпропаналь, 2-метилпропаналь, бензальдегид, фенилуксусный альдегид) способны вступать в следующие реакции: 1) альдольная конденсация; 2) кротоновая конденсация; 3) бензоиновая конденсация; 4) Каннищаро; 5) Перкина? Ответ поясните. На примере пропанала напишите схемы альдольной и кротоновой конденсаций. Укажите условия.

19. Напишите схемы реакций уксусного альдегида, протекающие при участии атомов водорода α -углеродного атома. Чем обусловлена активность этих атомов?

20. Какие из приведенных соединений дают положительную йодоформную пробу: 1) CH_3CHO ; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$; 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$; 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$; 5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;

б) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$? Напишите схемы реакций. Какое практическое значение имеет йодоформная проба?

21. Напишите схемы и назовите продукты реакций, протекающих при 0°C в растворах: 1) формалина (40 %-ного водного раствора формальдегида); 2) этанала (в присутствии следов серной кислоты). В каких условиях образуется паральдегид?

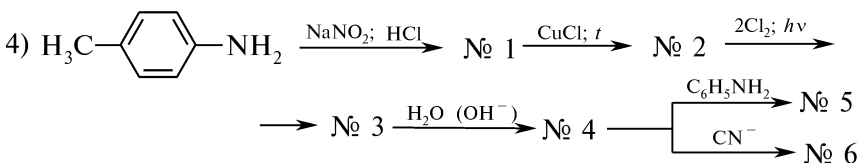
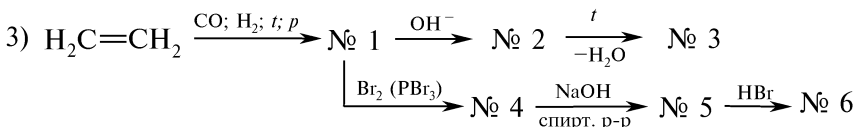
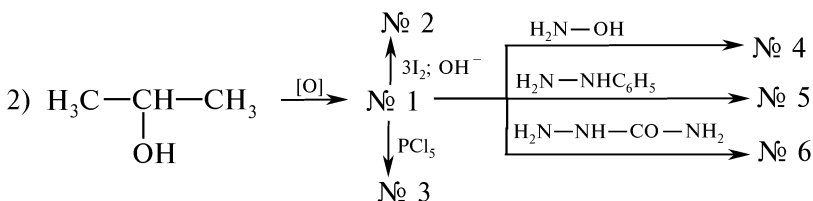
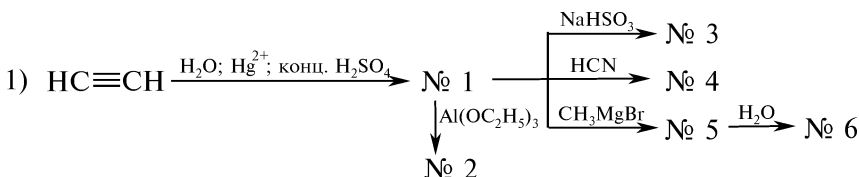
22. Приведите схемы реакций, характеризующих особые свойства муравьиного альдегида в сравнении с гомологами.

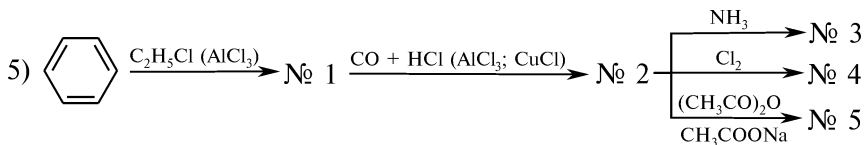
23. Напишите схемы получения и продукты взаимодействия акролеина и винилуксусного альдегида со следующими реагентами: 1) HCN ; 2) H_2O (H^+); 3) Ag_2O (NH_4OH). Как влияет альдегидная группа на реакционную способность кратной связи? Ответ поясните.

24. Напишите схемы реакции Перкина, протекающей при взаимодействии: 1) бензальдегида с пропионовым ангидридом; 2) *n*-толуилового альдегида с уксусным ангидридом. Укажите условия.

25. Приведите способы получения *n*-бензохинона. С помощью каких реакций можно доказать наличие в его структуре двух карбонильных групп? Чем обусловлена окраска *n*-бензохинона?

26. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие схемы химических превращений:



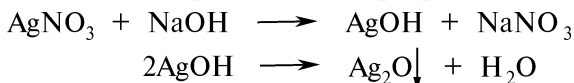


Назовите продукты.

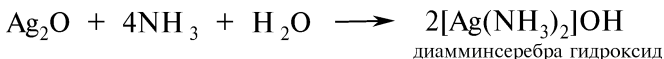
ПРАКТИКУМ

Опыт 71. Окисление альдегидов аммиачным раствором серебра оксида (реакция «серебряного зеркала»)

В чисто вымытую пробирку помещают по 1 капле 1 %-ного раствора серебра нитрата и 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Наблюдают выделение бурого осадка серебра оксида:

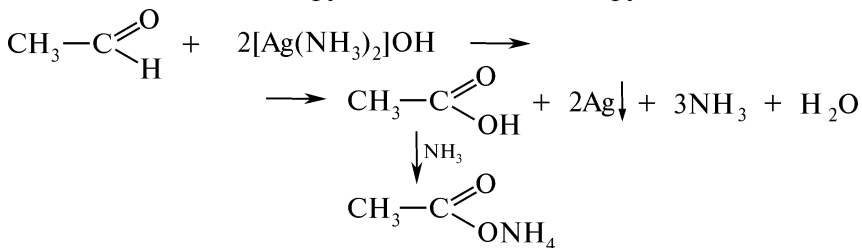


Затем в пробирку при постоянном встряхивании добавляют по каплям 2 %-ный водный раствор аммиака до полного растворения осадка (необходимо избегать избытка аммиака, так как снижается чувствительность реагента):



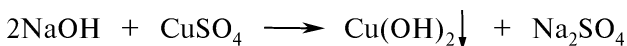
Реактив Толленса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ готовят непосредственно перед проведением опыта. При хранении реактив Толленса разлагается с образованием черного осадка — нитрида серебра Ag_3N , который взрывоопасен.

К полученному прозрачному раствору реактива Толленса добавляют 2 капли уксусного альдегида. Наблюдают выделение свободного серебра в виде комковатого черного (серого) осадка или зеркального налета на стенке пробирки. Реакция используется для качественного обнаружения альдегидной группы:

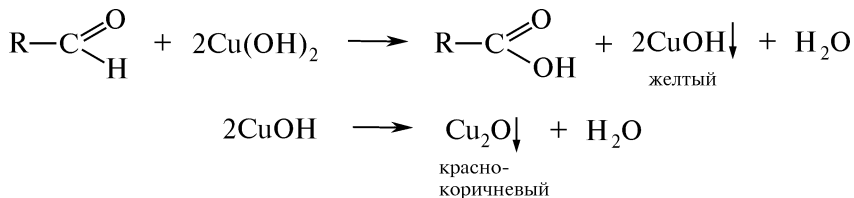


Опыт 72. Окисление альдегидов меди (II) гидроксидом в щелочном растворе (проба Троммера)

В две пробирки помещают по 5 капель 10 %-ного раствора натрия гидроксида, воды и по 1 капле 2 %-ного раствора меди (II) сульфата. Наблюдают образование синего осадка меди (II) гидроксида:

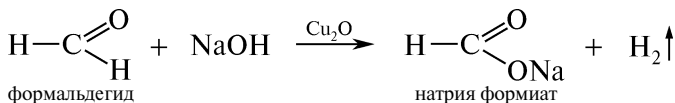


Затем в одну из пробирок добавляют 3 капли уксусного альдегида, в другую — 3 капли 40 %-ного раствора формальдегида. Содержимое пробирок взбалтывают и нагревают до начала кипения. Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот, восстанавливая соединения двухвалентной меди до одновалентной меди (или до металлической меди). Все указанные соединения меди плохо растворимы в щелочах и выделяются в виде окрашенных осадков:



В пробирке с уксусным альдегидом осадок голубого цвета превращается в желтый осадок меди (I) гидроксида, а затем в красно-коричневый осадок меди (I) оксида.

Формальдегид в этих условиях не только окисляется, но в присутствии катализатора меди (I) оксида взаимодействует со щелочью:

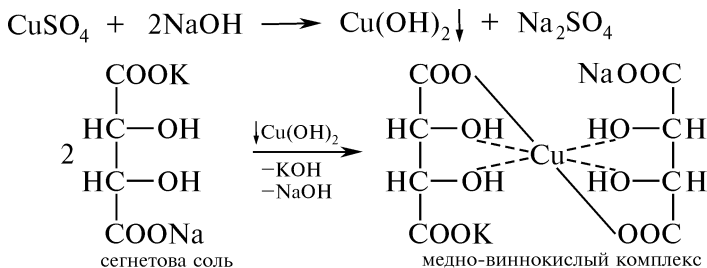


Образующийся при этом водород восстанавливает соединения меди до свободного металла. При этом наблюдают образование красно-коричневого осадка или медного налета на стенках пробирки («медное зеркало»).

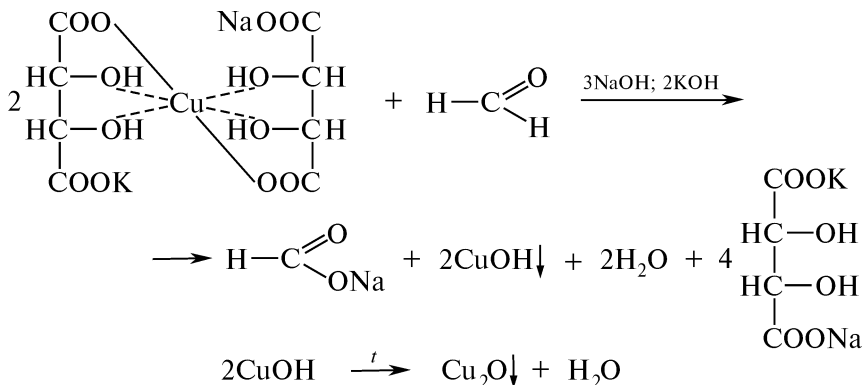
Опыт 73. Взаимодействие альдегидов с медно-виннокислым комплексом (реактивом Фелинга)

В две пробирки помещают по 2 мл реактива Фелинга, полученного путем смешивания равных объемов водного раствора меди (II) сульфата (раствор А) и щелочного раствора сегнетовой соли — калиево-натриевой соли винной кислоты (раствор Б).

При сливании растворов выделяется осадок меди (II) гидроксида, который образует с сегнетовой солью водорастворимый комплекс синего цвета:



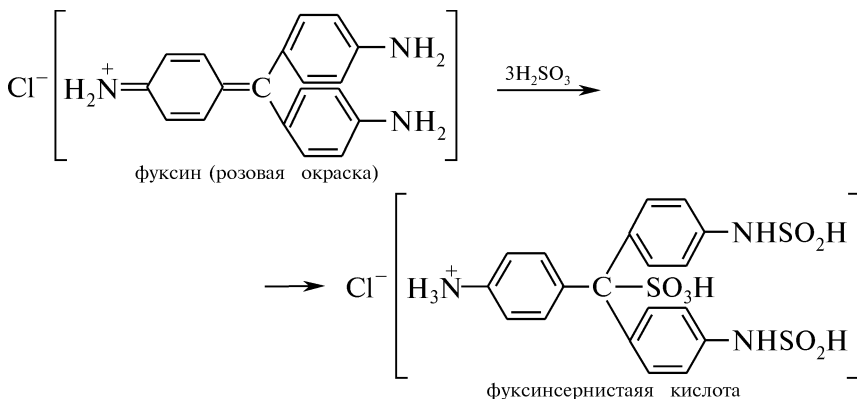
Затем в одну пробирку добавляют 3 капли формалина (40 %-ного водного раствора формальдегида), в другую — 2 капли бензальдегида. Содержимое пробирок нагревают в пламени горелки до начала кипения. В пробирке с формалином наблюдают постепенное обесцвечивание раствора и выделение красно-коричневого осадка меди (I) оксида или металлической меди в виде тонкого красноватого налета — «медного зеркала»:



В пробирке с бензальдегидом видимых изменений не происходит, так как ароматические альдегиды не взаимодействуют с реактивом Фелинга.

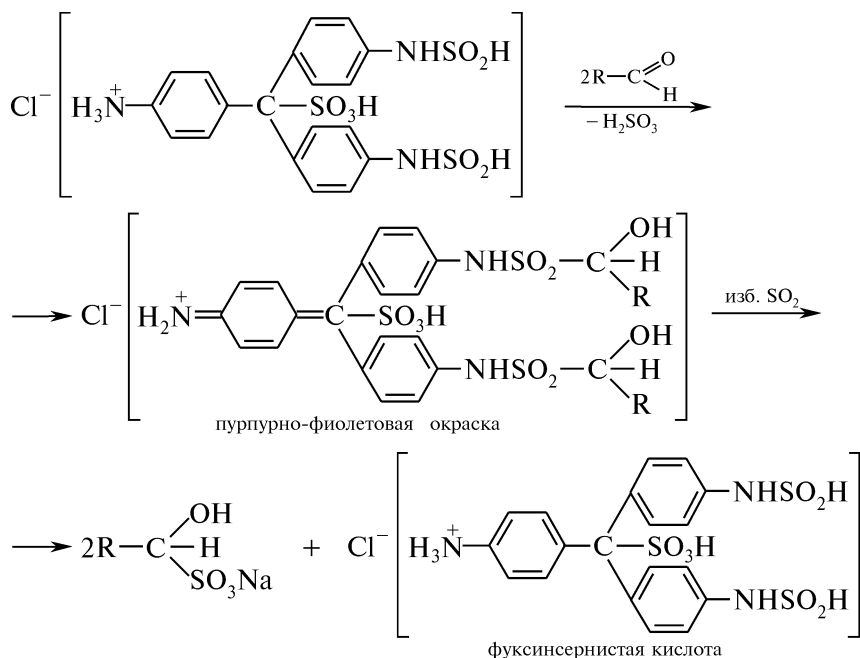
Опыт 74. Взаимодействие оксосоединений с фуксинсернистой кислотой (реакция Шиффа)

Фуксинсернистая кислота представляет собой продукт взаимодействия фуксина (трифенилметановый краситель) с сернистой кислотой:



В две пробирки отдельно помещают по 2 капли фуксинсернистой кислоты. В одну из них добавляют 2 капли формалина, в другую — 2 капли уксусного альдегида. Содержимое пробирок осторожно встряхивают и в течение 3—4 мин наблюдают появление характерного пурпурно-фиолетового окрашивания.

При стоянии растворы постепенно обесцвечиваются. Это связано с тем, что образовавшийся продукт вступает в реакцию с избытком сернистого ангидрида, находящегося в растворе, отщепляя альдегид в виде его гидросульфитного производного и переходя вновь в свободную фуксинсернистую кислоту:

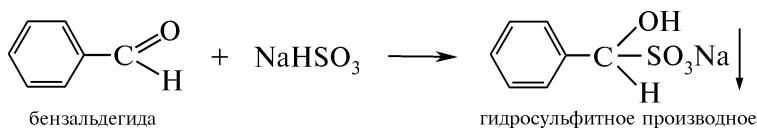


При добавлении в пробирки минеральной кислоты окраска раствора с формалином, в отличие от других альдегидов, сохраняется, хотя оттенок становится более синий. Реакция с фуксинсернистой кислотой в сильнокислой среде позволяет отличить формальдегид от других альдегидов.

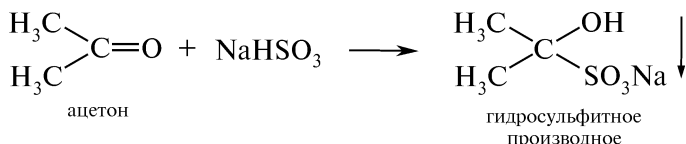
Реакция с раствором фуксинсернистой кислоты положительна для альдегидов, метилкетонов и простейших алициклических кетонов.

Опыт 75. Реакция оксосоединений с натрия гидросульфитом

А. В сухую пробирку помещают 3 капли бензальдегида и четырехкратное количество насыщенного раствора натрия гидросульфита. Смесь энергично встряхивают и наблюдают выделение бесцветного кристаллического осадка гидросульфитного производного бензальдегида:



Б. На предметное стекло наносят 1 каплю насыщенного раствора натрия гидросульфита и стеклянной палочкой смешивают с 1 каплей ацетона. Мгновенно образуется бесцветный кристаллический осадок гидросульфитного производного ацетона:



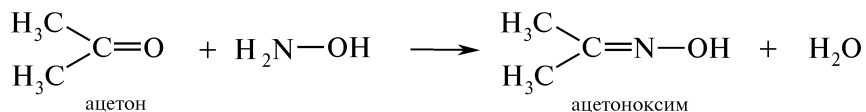
Образование гидросульфитных производных является общей реакцией на альдегиды, большинство метилкетонов, низших циклических кетонов (до циклооктанона) и других соединений, содержащих активную карбонильную группу.

Опыт 76. Получение ацетоноксима

В пробирку помещают равные количества (на кончике шпателя) гидроксилamina гидрохлорида и натрия карбоната. Смесь растворяют в 15 каплях воды и наблюдают бурное выделение газа — углерода (IV) оксида:



К охлажденному (*во льду!*) раствору при встряхивании добавляют 15 капель ацетона. Смесь разогревается и происходит образование белого кристаллического осадка — ацетоноксима. При последующем охлаждении реакционной смеси количество осадка увеличивается, так как снижается растворимость ацетоноксима:



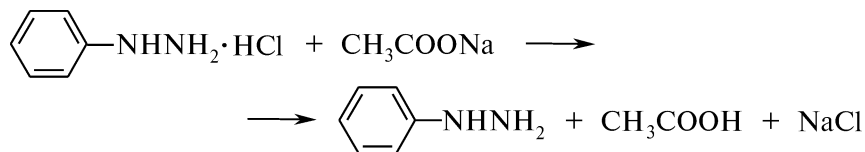
Образование оксимов является общей реакцией на оксосоединения и используется для их идентификации.

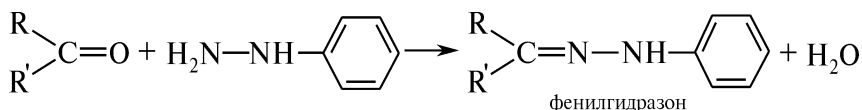
Опыт 77. Образование фенилгидразонов

Внимание! Опыт выполняют в вытяжном шкафу!

В две пробирки на кончике шпателя помещают фенилгидразина гидрохлорид и примерно в 1,5 раза большее количество натрия ацетата. Смесь растворяют в 3 мл воды. Затем в одну пробирку добавляют 2 капли ацетона, в другую — 2 капли бензальдегида.

При встряхивании наблюдают образование желтых осадков фенилгидразонов (иногда образуется масло, твердеющее при стоянии):



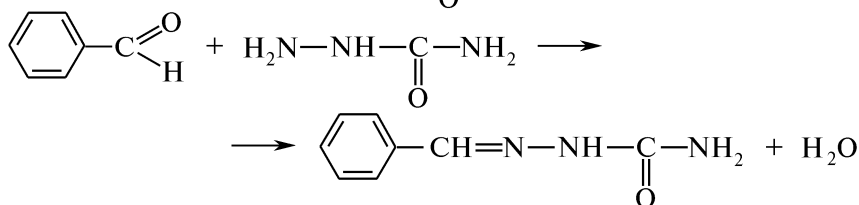
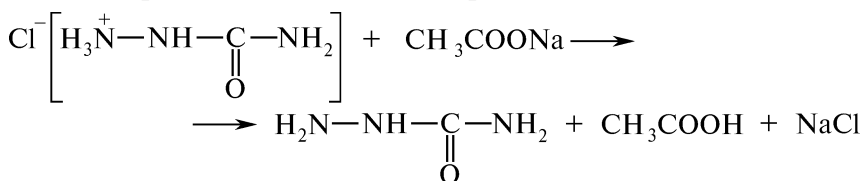


Образовавшиеся фенилгидразоны хорошо кристаллизуются и имеют четкие температуры плавления, что позволяет использовать их для идентификации альдегидов и кетонов.

Опыт 78. Образование семикарбазона бензальдегида

В пробирку помещают 5 капель бензальдегида, 2 мл 15 %-ного раствора семикарбазида гидрохлорида и 2 мл 20 %-ного раствора натрия ацетата.

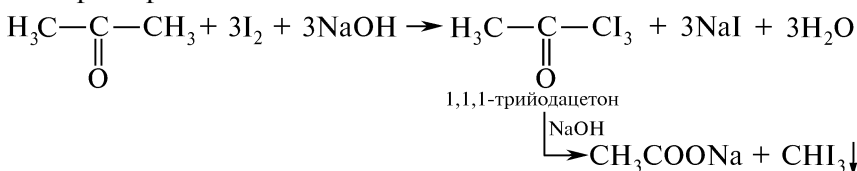
Содержимое пробирки встряхивают и наблюдают образование белого творожистого осадка семикарбазона бензальдегида:



Образование семикарбазонов является общей реакцией альдегидов и кетонов и используется для их идентификации.

Опыт 79. Йодоформная проба

В пробирку помещают 1 каплю раствора йода в калия йодиде и прибавляют до обесцвечивания по каплям 10 %-ный раствор натрия гидроксида. После добавления в пробирку 1 капли ацетона наблюдают образование желтоватого осадка йодоформа и ощущают характерный запах:



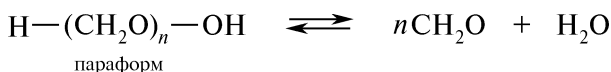
Йодоформная проба положительна для уксусного альдегида и метилкетонов.

Эту реакцию называют *пробой Либена* и используют для открытия ацетона в моче.

Опыт 80. Реакция дисмутации водных растворов формальдегида

В пробирку помещают 3 капли 40 %-ного раствора формальдегида и 1 каплю индикатора метилового красного. Наблюдают появ-

При осторожном нагревании пробирки осадок растворяется (деполимеризация параформа):



Газообразный мономер формальдегида имеет резкий запах. Он вновь полимеризуется, образуя налет на холодных стенках пробирки.

Опыт 85. Цветная реакция на кетоны с натрия нитропруссидом

В пробирку помещают 3 капли ацетона, 1 каплю 5 %-ного раствора натрия нитропруссида $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ и 1 каплю 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Раствор окрашивается в темно-красный цвет. При последующем добавлении 1 капли уксусной кислоты появляется карминно-красная окраска раствора.

Данную цветную реакцию называют *пробой Легалья* и используют в клинической практике для определения ацетона в моче (диабет).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. С помощью каких реакций можно отличить альдегиды от кетонов? Напишите соответствующие уравнения реакций.
2. Почему реактив Толленса готовят непосредственно перед проведением реакции «серебряного зеркала»?
3. Объясните, почему в реакции «серебряного зеркала» свободное серебро не всегда выделяется в виде тонкого налета на стенках пробирки.
4. Будет ли мешать проведению реакции с реактивом Толленса наличие в молекуле активного атома галогена?
5. В какой последовательности изменяется степень окисления меди при проведении пробы Троммера? Можно ли с помощью этой реакции открыть ацетон?
6. Какие химические реакции лежат в основе получения реактива Фелинга? Можно ли с помощью этого реактива отличить пропаналь и *n*-толуиловый альдегид? Напишите соответствующие уравнения реакций.
7. Можно ли с помощью реакции с фуксинсернистой кислотой отличить формальдегид, этаналь и ацетон? Ответ поясните.
8. Объясните, почему диэтилкетон в отличие от диметилкетона не образует гидросульфитное производное.
9. Какие производные оксосоединений используют для идентификации альдегидов и кетонов? Напишите соответствующие уравнения реакций.
10. Напишите схемы и приведите механизмы получения фенилгидразона, оксима и семикарбазона этанала. Возможно ли образование вышеприведенных производных ацетона? Позволят ли эти производные идентифицировать альдегиды и кетоны?
11. Какие гидрокси- и оксопроизводные углеводов можно открыть с помощью йодоформной пробы? Напишите схему йодоформной пробы на примере бутанона.
12. В каких условиях осуществляется реакция Канницаро? Какие альдегиды вступают в эту реакцию?

13. Почему ароматические альдегиды в отличие от алифатических легко окисляются на воздухе? Напишите соответствующее уравнение реакции.
14. На чем основано дезинфицирующее действие формалина?
15. Что называют параформом и в каких условиях он образуется?
16. Какая цветная реакция позволяет обнаружить кетоны?

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для ИК-спектров оксопроизводных углеводородов характерна полоса поглощения С=О-группы, расположенная в довольно узком интервале $1780\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, где практически отсутствуют полосы поглощения других групп.

Валентные колебания являются наиболее характеристичными и позволяют убедительно доказать наличие в соединении карбонильной группы и сделать заключение о структуре оксопроизводных углеводородов.

Для алифатических альдегидов валентные колебания С=О-группы расположены в области $1740\text{--}1720\text{ см}^{-1}$, для насыщенных кетонов — в области $1725\text{--}1705\text{ см}^{-1}$. Сопряжение карбонильной группы с π -электронной системой или π -связями приводит к смещению полосы поглощения С=О в более низкочастотную область $1680\text{--}1665\text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектрах альдегидов в отличие от кетонов также удается обнаружить полосу валентных и деформационных колебаний связи С—Н в области $2830\text{--}2695$ и 1390 см^{-1} соответственно.

Задание 1. По каким полосам поглощения в ИК-спектре можно установить присутствие альдегидной группы в ароматическом соединении? Проанализировав ИК-спектр бензальдегида (рис. 3.12), проведите отнесение возможно большего числа полос поглощения.

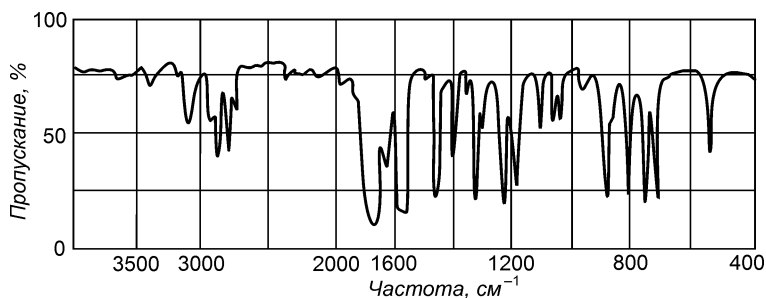


Рис. 3.12. ИК-спектр бензальдегида

Задание 2. Изучив приведенные ИК-спектры (рис. 3.13), определите, какой из них соответствует гептанолу, а какой — гептанолу-4. Ответ поясните.

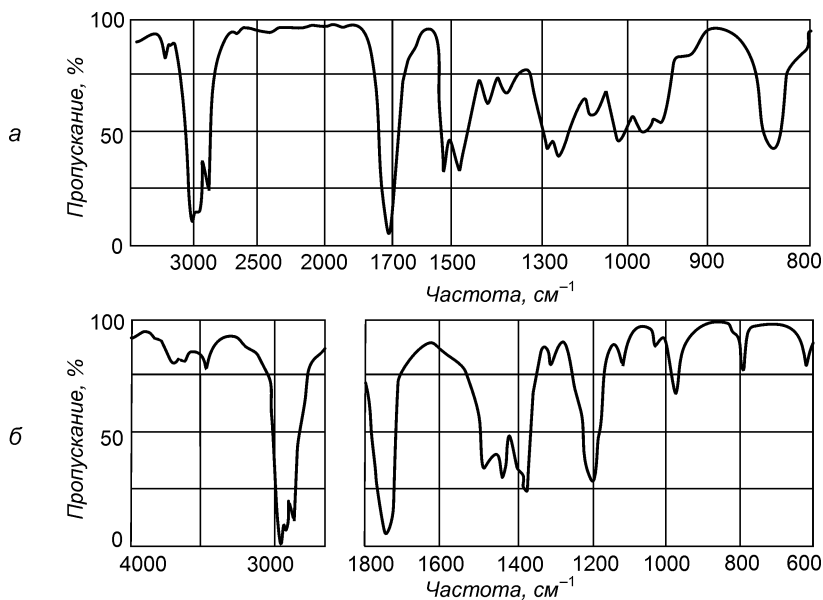


Рис. 3.13. ИК-спектры гептанола и гептанола-4

III.20. ОДНО- И ДВУХОСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, номенклатура, изомерия насыщенных, ненасыщенных и ароматических карбоновых кислот.
2. Способы получения кислот.
3. Физические свойства кислот.
4. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона.
5. Кислотность карбоновых кислот и ее зависимость от природы углеводородного радикала.
6. Химические свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот:
 - образование солей;
 - реакции нуклеофильного замещения (присоединение-отщепление); образование сложных эфиров, амидов, галогенангидридов и ангидридов кислот;
 - замещение водорода у α -углеродного атома;
 - окисление и восстановление.
7. Ненасыщенные монокарбоновые кислоты. Особенности реакций электрофильного присоединения в ряду α,β -непредельных кислот.

8. Ароматические монокарбоновые кислоты. Ориентирующее влияние карбоксильной группы в реакциях электрофильного замещения (S_E).

9. Дикарбоновые кислоты. Свойства дикарбоновых кислот как бифункциональных соединений. Отношение к нагреванию.

10. Использование малонового эфира в органическом синтезе.

11. Идентификация карбоновых кислот.

12. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Амиды

Ангидриды

Атомность

Ацилосигруппа

Галогенангидриды (ацилгалогениды)

Декарбосилирование

Карбоксилат-ион

Карбоксильная группа

Кислотность

Константа диссоциации

Константа кислотности

Основность

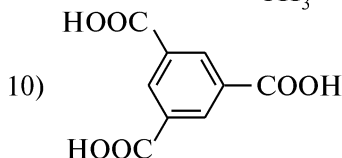
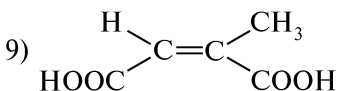
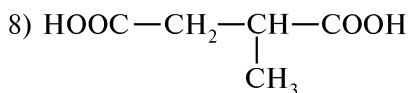
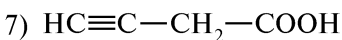
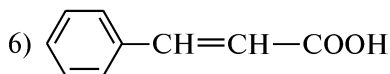
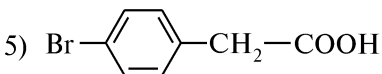
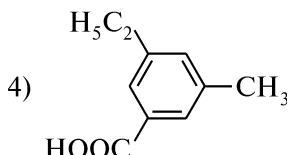
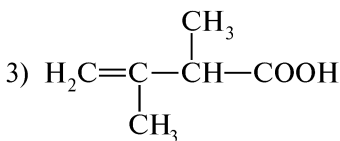
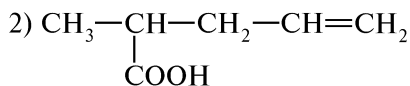
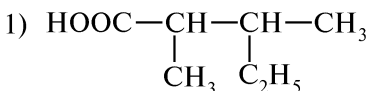
Сложный эфир

Этерификация

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 1) пропионовая кислота; 2) 2,2,3-триметилбутановая кислота;
 3) фенилуксусная кислота; 4) α,β -диметилвалериановая кислота;
 5) стеариновая кислота; 6) метакриловая кислота; 7) β -хлоркро-
 тоновая кислота; 8) 3-нитрофталеваая кислота; 9) метилэтилмало-
 новая кислота; 10) малеиновая кислота.

2. Назовите приведенные соединения:



3. Что называют ацилами? Приведите ацилы уксусной и бензойной кислот и назовите их.

4. Предложите способы получения пропановой и бензойной кислот, исходя из соответствующих: 1) спиртов; 2) альдегидов; 3) gemинальных тригалогенпроизводных углеводородов; 4) нитрилов; 5) магнийорганических соединений. Напишите соответствующие уравнения реакций.

5. Напишите схемы промышленных методов получения муравьиной, щавелевой и фталевой кислот.

6. Исходя из пропилена, напишите схемы получения уксусной, пропионовой, винилуксусной, масляной, изомаляной и акриловой кислот.

7. Приведите схемы получения: 1) фенилуксусной кислоты из толуола; 2) *n*-толуиловой кислоты из *n*-толуидина; 3) *m*-хлорбензойной кислоты из бензола; 4) *n*-нитробензойной кислоты из толуола.

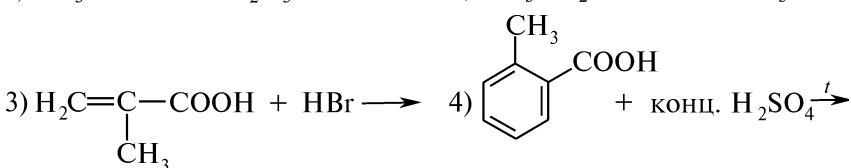
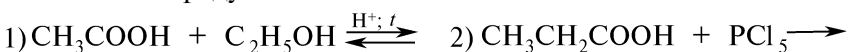
8. Расположите следующие кислоты в порядке увеличения кислотности и объясните различие в величинах pK_a (K_a): 1) муравьиная ($pK_a = 3,75$); уксусная ($pK_a = 4,7$); хлоруксусная ($pK_a = 2,85$); бензойная ($pK_a = 4,17$); 2) уксусная ($pK_a = 4,7$); масляная ($pK_a = 4,82$); капроновая ($pK_a = 4,88$); 3) бензойная ($pK_a = 4,17$); 4-нитробензойная ($pK_a = 3,43$); 4-метоксибензойная ($pK_a = 4,47$); 4) *o*-хлорбензойная ($K_a = 1,2 \cdot 10^{-3}$); *m*-хлорбензойная ($K_a = 1,5 \cdot 10^{-4}$); *n*-хлорбензойная ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-4}$); 5) щавелевая ($pK_{a1} = 1,27$; $pK_{a2} = 4,27$); янтарная ($pK_{a1} = 4,21$; $pK_{a2} = 5,64$); малеиновая ($pK_{a1} = 1,92$; $pK_{a2} = 6,23$); фумаровая ($pK_{a1} = 3,02$; $pK_{a2} = 4,38$).

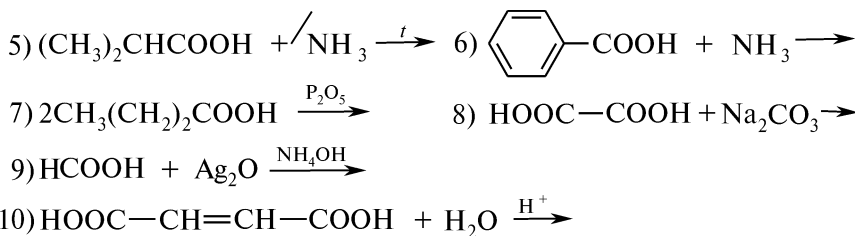
9. С помощью индуктивного и мезомерного эффектов охарактеризуйте влияние карбоксильной группы на углеводородный радикал в пропионовой, акриловой, винилуксусной, малоновой, янтарной и бензойной кислотах. Укажите в радикале наиболее активные атомы водорода, отметьте дробными зарядами распределение π -электронной плотности.

10. Укажите, какая кислота в каждой паре более сильная и почему: 1) муравьиная и уксусная; 2) уксусная и триметилуксусная; 3) α -броммасляная и β -броммасляная; 4) пропионовая и акриловая; 5) *n*-толуиловая и *n*-нитробензойная; 6) щавелевая и малоновая.

11. Объясните, почему уксусная кислота имеет более высокую температуру кипения, чем этиловый спирт.

12. Напишите схемы реакций, назвав исходные соединения и конечные продукты:





13. Напишите схемы взаимодействия уксусной, пропионовой, акриловой и бензойной кислот с хлором. Назовите полученные соединения.

14. Приведите схему и механизм взаимодействия акриловой кислоты с бромоводородом.

15. Напишите схемы реакций янтарной кислоты со следующими реагентами: 1) Na_2CO_3 ; 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3) 2PCl_5 ; 4) $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (конц. H_2SO_4 ; t); 5) NH_3 , затем t . Назовите продукты.

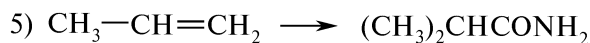
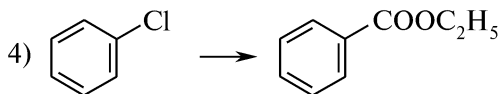
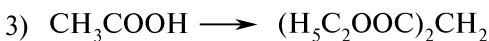
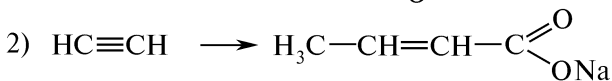
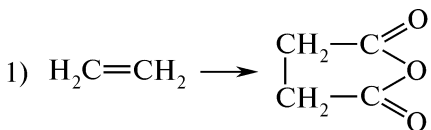
16. Сравните отношение к нагреванию щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, малеиновой и фталевой кислот. Напишите схемы реакций. Назовите продукты.

17. Объясните, почему малоновый эфир является СН-кислотой. Напишите схемы взаимодействия малонowego эфира со следующими реагентами: 1) H_2O (H^+ ; t); 2) Br_2 ; 3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), затем CH_3I ; 4) $\text{NaNH}_2(\text{NH}_3)_{(ж)}$. Назовите продукты.

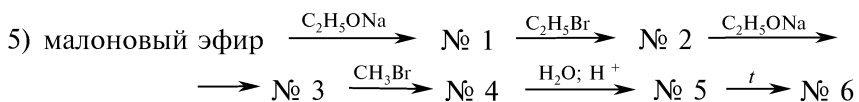
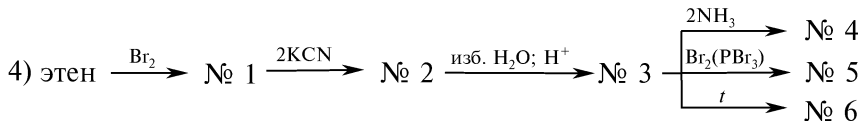
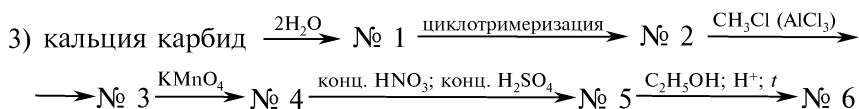
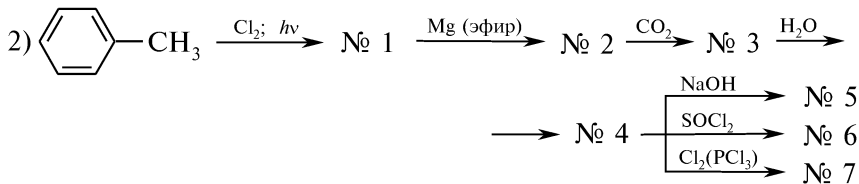
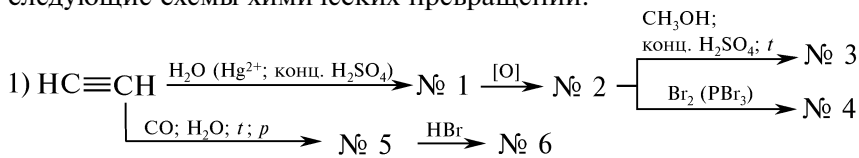
18. Используя малоновый эфир в качестве исходного соединения, предложите схему синтеза масляной и изовалериановой кислот. Назовите промежуточные продукты.

19. Напишите схемы реакций, позволяющие отличить следующие пары соединений: 1) HCOOH и CH_3COOH ; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$; 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$; 4) CH_3COOH и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Назовите исходные соединения и конечные продукты.

20. Осуществите следующие химические превращения и назовите исходные соединения, промежуточные и конечные продукты:



21. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие схемы химических превращений:



Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

Опыт 86. Сравнение степени ионизации карбоновых кислот

В пробирки отдельно помещают по несколько капель или кристаллов уксусной, трихлоруксусной, щавелевой, янтарной, фумаровой, бензойной, фталевой и салициловой кислот и добавляют по 2 мл воды. Если кислота не растворяется, смесь нагревают.

С помощью чистой стеклянной палочки, смоченной раствором кислоты, наносят черту на сухую индикаторную бумагу конго красный. Наблюдают появление окрашенных полос различной интенсивности.

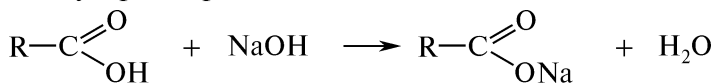
При действии слабых кислот индикаторная бумага конго красный окрашивается в коричнево-черный цвет, который впоследствии бледнеет; при действии более сильных кислот — в синевато-черный; сильных — в устойчивый синий цвет. Интервал перехода окраски конго красного $\text{pH} = 3,0-5,0$ (синий—красный).

Исследованные кислоты располагают в ряд по возрастанию силы кислот.

Растворы кислот сохраняют для проведения опыта 96.

Опыт 87. Получение солей карбоновых кислот

Для проведения опыта используют растворы бензойной и салициловой кислот из предыдущего опыта. В каждую пробирку при встряхивании добавляют по 2 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида и наблюдают полное растворение кристаллов. Отмечают различную растворимость кислот и их солей в воде:

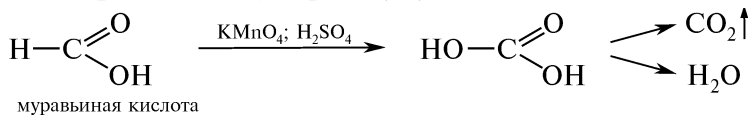


Раствор натрия бензоата сохраняют для проведения опыта 95.

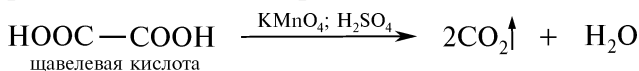
Опыт 88. Отношение карбоновых кислот к окислению

Предварительно готовят водные растворы муравьиной, уксусной, щавелевой и фумаровой кислот, растворяя в отдельных пробирках несколько капель или кристаллов соответствующих кислот в 2 мл воды. Затем в каждую пробирку при встряхивании добавляют по 3 капли 0,5 %-ного раствора калия перманганата и по 2 капли 10 %-ного раствора серной кислоты. Различия в ходе окисления обнаруживаются по изменению окраски реакционной смеси мгновенно или в течение нескольких минут.

Одноосновные насыщенные кислоты (кроме муравьиной) устойчивы к действию окислителей. Муравьиная кислота легко окисляется с образованием углерода (IV) оксида и воды:

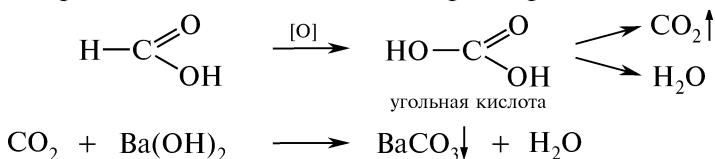


Щавелевая кислота сначала декарбоксилируется с образованием муравьиной кислоты, которая затем окисляется под действием калия перманганата в кислой среде:



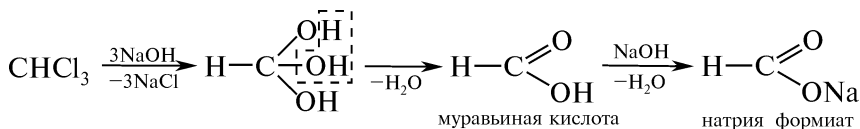
Опыт 89. Окисление муравьиной кислоты

В пробирку помещают несколько крупинок натрия формиата, 3 капли 10 %-ного раствора серной кислоты и 2 капли 2 %-ного раствора калия перманганата. Содержимое пробирки встряхивают и плотно закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в другую пробирку с 6 каплями баритовой воды. При нагревании реакционной смеси в пламени горелки розовая окраска калия перманганата исчезает, а выделяющийся углерода (IV) оксид образует в пробирке с баритовой водой белый осадок бария карбоната:

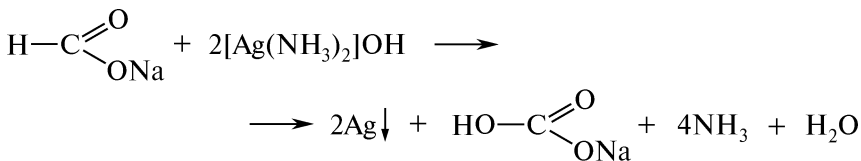


Опыт 90. Получение и открытие муравьиной кислоты

В пробирку помещают 1 каплю хлороформа и 3 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Смесь осторожно нагревают в пламени горелки до исчезновения капли хлороформа:

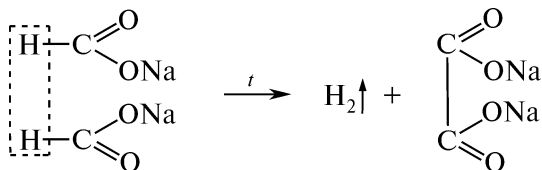


Для открытия образовавшегося натрия формиата в пробирку добавляют 2—3 капли аммиачного раствора серебра оксида и наблюдают образование серого осадка свободного серебра:



Опыт 91. Получение натрия оксалата из натрия формиата

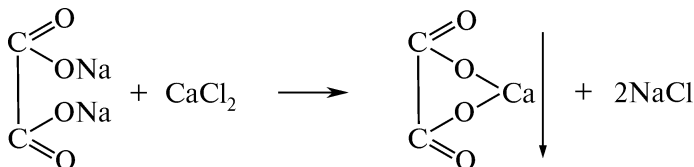
В сухую пробирку помещают несколько крупинок натрия формиата и нагревают в пламени горелки до плавления. Пробирку подносят отверстием к пламени и наблюдают вспышку выделяющегося газа, сопровождающуюся резким звуком, характерным для вспышки смеси водорода с воздухом:



Плав натрия оксалата сохраняют для проведения опыта 92.

Опыт 92. Открытие щавелевой кислоты в виде кальциевой соли

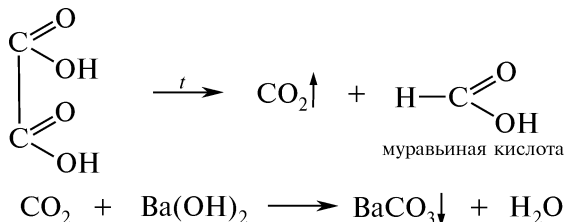
В пробирку с плавом натрия оксалата, полученного в предыдущем опыте, добавляют 5—10 капель воды. Каплю прозрачного раствора наносят на предметное стекло и добавляют 1 каплю 5 %-ного раствора кальция хлорида. Наблюдают образование бесцветных кристаллов натрия оксалата (под микроскопом кристаллы по форме напоминают почтовые конверты):



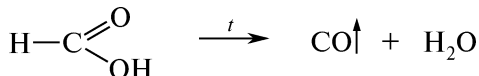
Отмечают различную растворимость солей.

Опыт 93. Разложение шавелевой кислоты при нагревании

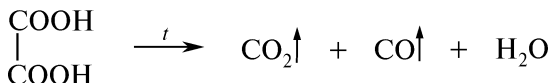
В сухую пробирку на высоту 10—12 мм помещают шавелевую кислоту. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с 2 мл баритовой воды. Пробирку с кислотой нагревают. При нагревании шавелевой кислоты происходит декарбоксилирование, о чем свидетельствует выделение пузырьков газа углерода (IV) оксида (помутнение баритовой воды), и образуется муравьиная кислота:



Пробирку с баритовой водой убирают и, продолжая нагревание, поджигают у отверстия газоотводной трубки выделяющийся газ. Отмечают характерную голубоватую окраску пламени, подтверждающее наличие углерода (II) оксида:



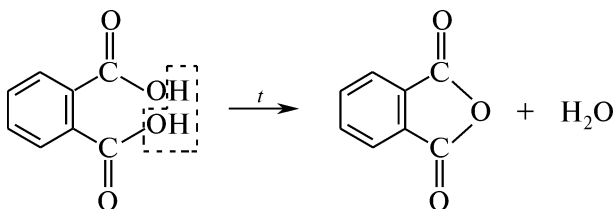
Суммарное разложение шавелевой кислоты:



Опыт 94. Образование фталевого ангидрида

В сухую пробирку на высоту 5 мм помещают фталевую кислоту и нагревают в пламени горелки. При нагревании кислота плавится, и на стенках пробирки, ближе к отверстию, появляется белый налет фталевого ангидрида.

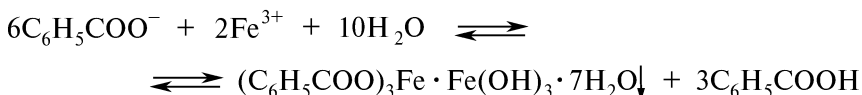
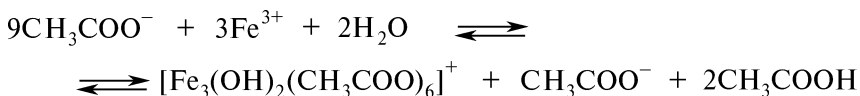
При нагревании фталевой кислоты до температуры плавления (~245 °С) происходит дегидратация и образуется фталевый ангидрид, который возгорается и осаждается на холодных частях пробирки:



Пробирку охлаждают и, держа почти горизонтально, снова нагревают ту ее часть, где находится фталевый ангидрид. Фталевый ангидрид в отличие от исходной кислоты легко плавится.

Опыт 95. Открытие уксусной и бензойной кислот реакцией с железом (III) хлоридом

В двух пробирках отдельно в 5 каплях воды растворяют по несколько кристаллов натриевых солей уксусной и бензойной кислот. При последующем добавлении 2 капель 1 %-ного раствора железа (III) хлорида в пробирке с натрия ацетатом наблюдают появление коричневого окрашивания раствора, а в пробирке с натрия бензоатом выделяется розово-желтый осадок:

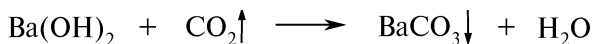


Опыт 96. Реакция карбоновых кислот с натрия гидрокарбонатом

В пробирки отдельно помещают по 5 капель растворов кислот, полученных в опыте 86, и добавляют по 2 капли 5 %-ного раствора натрия гидрокарбоната. Наблюдают бурное выделение пузырьков газа — углерода (IV) оксида:



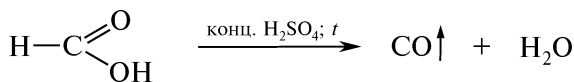
При пропускании выделяющегося газа через баритовую воду образуется белый осадок бария карбоната:



Данная реакция используется для обнаружения карбоновых кислот.

Опыт 97. Разложение муравьиной кислоты концентрированной серной кислотой

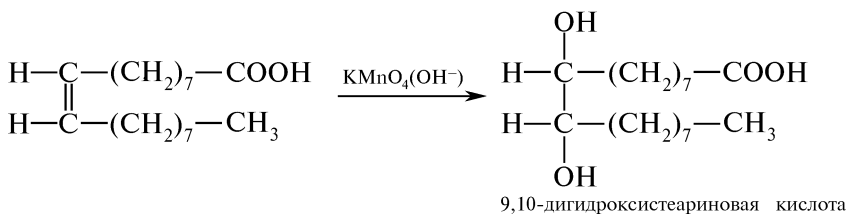
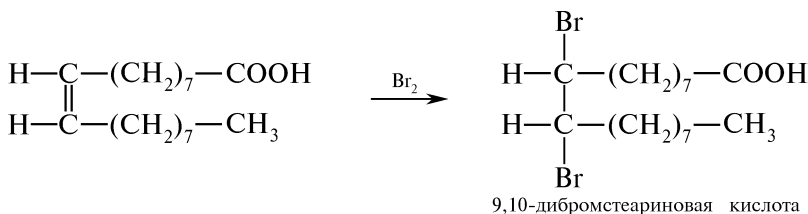
В сухую пробирку на высоту 1—2 мм помещают натрия формиат и 2 капли концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают в пламени горелки. Наблюдают бурное выделение газа. При поднесении отверстия пробирки к пламени горелки отмечают характерный голубоватый цвет пламени, что свидетельствует о наличии углерода (II) оксида:



Данная реакция является специфической и позволяет отличить муравьиную кислоту от других карбоновых кислот.

Опыт 98. Доказательство непредельного характера олеиновой кислоты

В две пробирки помещают по 3 капли олеиновой кислоты. В одну из них добавляют 4 капли бромной воды, в другую — 2 капли 2 %-ного раствора калия перманганата и 2 капли 5 %-ного раствора натрия карбоната. Содержимое пробирок встряхивают и наблюдают обесцвечивание растворов:



Опыт 99. Возгонка бензойной кислоты («зимний сад»)

В химический стакан емкостью 200 мл помещают около 2 г бензойной кислоты и опускают сосновую веточку. Стакан накрывают часовым стеклом, ставят на сетку и нагревают на пламени горелки. Через несколько минут веточка покрывается иглами возгоняющейся бензойной кислоты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Почему двухосновные карбоновые кислоты (особенно со сближенными карбоксильными группами) более сильные, чем одноосновные?
2. С какими из приведенных реагентов карбоновые кислоты образуют соли: 1) NaHCO_3 ; 2) NaCl ; 3) NaOH ? Приведите соответствующие уравнения реакций.
3. Напишите схемы окисления муравьиной, щавелевой и fumarовой кислот.
4. Какие специфические свойства отличают муравьиную кислоту от других карбоновых кислот?
5. Какой химической реакцией можно отличить щавелевую и янтарную кислоты?
6. Почему для открытия карбоновых кислот в реакции с железом (III) хлоридом используют не кислоты, а их натриевые соли?
7. Напишите структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров олеиновой кислоты. С помощью каких химических реакций можно доказать непредельный характер олеиновой кислоты?

III.21. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Важнейшие функциональные производные карбоновых кислот: номенклатура, строение, способы получения и физические свойства.

1.1. Химические свойства галогенангидридов и ангидридов карбоновых кислот.

1.2. Сложные эфиры. Кислотный и щелочной гидролиз сложных эфиров (механизмы реакций). Сложноэфирная конденсация (конденсация Кляйзена). Жиры и воски как сложные эфиры.

1.3. Амиды. Кислотно-основные свойства. Гидролиз амидов. Гофмановское расщепление амидов.

1.4. Химические свойства гидразидов, нитрилов и гидроксамовых кислот.

1.5. Сравнительная характеристика ацилирующих свойств карбоновых кислот и их функциональных производных.

2. Идентификация функциональных производных карбоновых кислот.

3. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Азиды

Активированный эфир

Амиды

Ангидриды

Ацилирование

Ацилирующий реагент

Галогенангидриды (ацилгалогениды)

Гидразиды

Гидроксамовые кислоты

Гидролиз

Имиды

Кетены

Нитрилы

Омыление

Переэтерификация

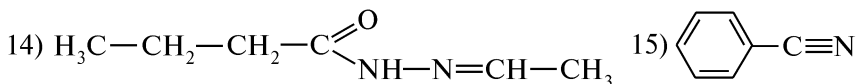
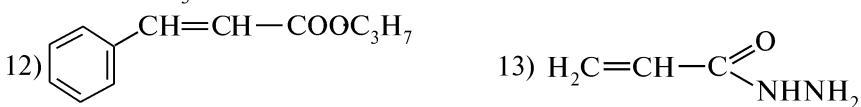
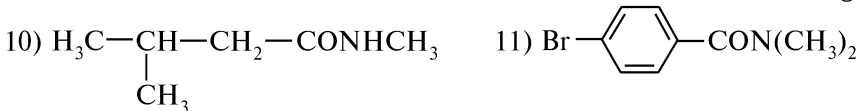
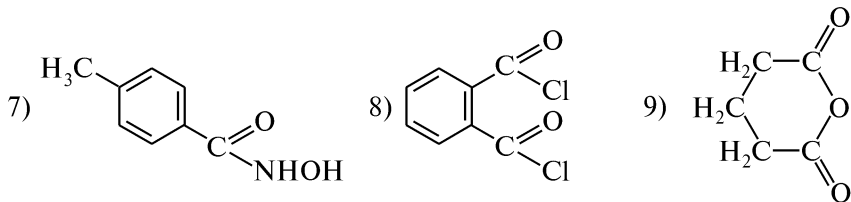
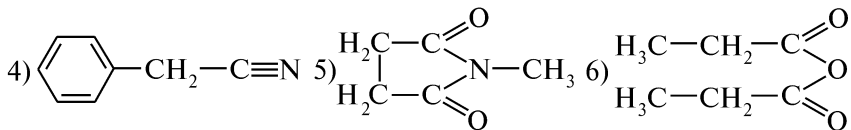
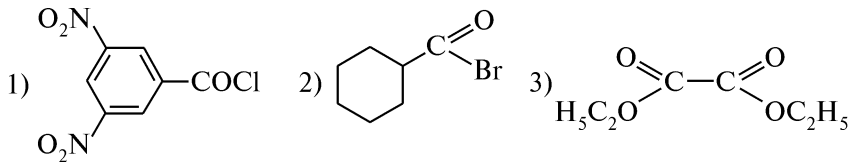
Сложные эфиры

Этерификация

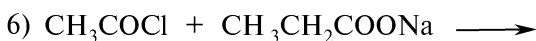
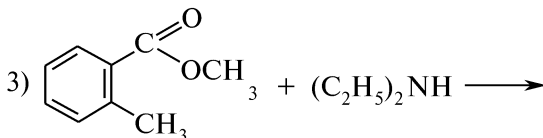
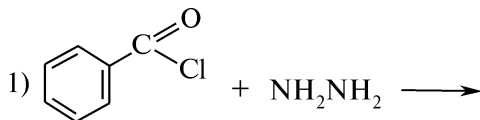
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

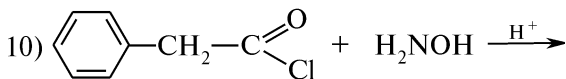
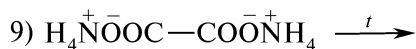
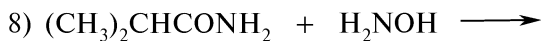
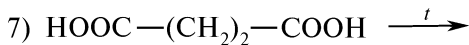
1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) бензилформиат; 2) бромангидрид α -бромпропионовой кислоты; 3) N-фенилбензгидразид; 4) амид циклогексанкарбоновой кислоты; 5) моногидроксиамид янтарной кислоты; 6) ангидрид масляной кислоты; 7) нитрил фенилуксусной кислоты; 8) фталимид; 9) изопропиловый эфир *m*-толуиловой кислоты; 10) N,N-диэтилэтанамид; 11) *n*-нитроацетанилид; 12) бензоилхлорид; 13) ацетонитрил; 14) этилизобутират; 15) малеиновый ангидрид; 16) гидразид валериановой кислоты; 17) бензогидроксамовая кислота.

2. Назовите приведенные соединения:



3. Напишите схемы реакций и назовите исходные соединения и конечные продукты:





4. Напишите уравнения реакций пропаноилхлорида со следующими реагентами: 1) H_2O (NaOH); 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; 3) CH_3OH ; 4) натрия феноксид; 5) анилин; 6) толуол (AlCl_3). Назовите продукты реакций.

5. Напишите уравнения реакций фталевого ангидрида со следующими реагентами: 1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 2) NH_3 , t ; 3) 2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (конц. H_2SO_4); 4) NaOH (H_2O); 5) Br_2 (FeBr_3). Назовите продукты реакций.

6. Исходя из бензола, через ряд последовательных реакций, предложите схему получения этилбензоата.

7. В какой последовательности уменьшается реакционная способность в реакции щелочного гидролиза следующих сложных эфиров: 1) метилацетат, метилформиат, метилизобутират, метилпропионат; 2) *n*-аминофенилацетат, *n*-метилфенилацетат, *n*-нитрофенилацетат, фенилацетат? Ответ поясните.

8. Приведите схемы и механизмы кислотного и щелочного гидролиза этилацетата.

9. Напишите уравнения реакций получения бензамида из этилбензоата, бензоилхлорида и ангидрида бензойной кислоты. Расположите вышеприведенные реагенты в порядке уменьшения ацилирующей способности. Ответ поясните.


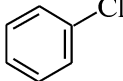

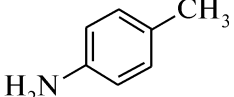
10. Какие соединения образуются при действии на ацетамид следующих реагентов: 1) H_2O (H^+); 2) P_2O_5 , t ; 3) NaNH_2 ; 4) LiAlH_4 ; 5) H_2O (OH^-); 6) $\text{Br}_2 + \text{KOH}$; 7) конц. H_2SO_4 ? Напишите уравнения и назовите продукты реакции. Приведите механизмы реакций 1) и 5).

11. Напишите схемы реакций гидролиза следующих функциональных производных кислот: 1) бутаноилхлорида; 2) уксусного ангидрида; 3) бензамида; 4) этилформиата.

12. Какие соединения образуются при действии на пропилацетат следующих реагентов: 1) H_2O (H^+); 2) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (H^+); 3) H_2O (OH^-); 4) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$? Напишите схемы реакций и назовите продукты.

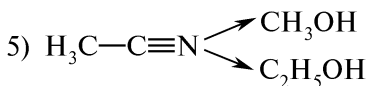
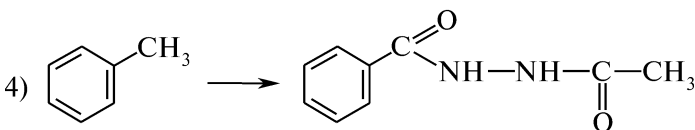
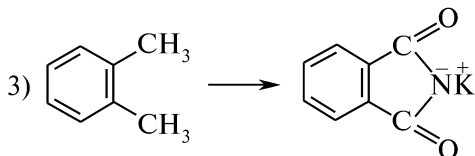
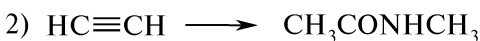
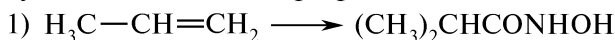
13. Напишите схемы взаимодействия бензонитрила со следующими реагентами: 1) H_2O (H^+); 2) Br_2 (FeBr_3); 3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$. Назовите полученные соединения.

14. Напишите схемы реакций, позволяющих отличить следующие пары соединений:

- 1) CH_3COOH и $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 2) CH_3COOH и $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
 3) CH_3CONH_2 и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 4)  и 
 5)  и 

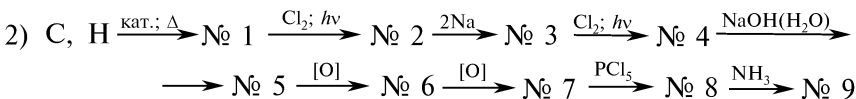
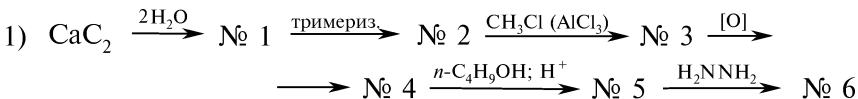
Назовите исходные соединения, промежуточные и конечные продукты.

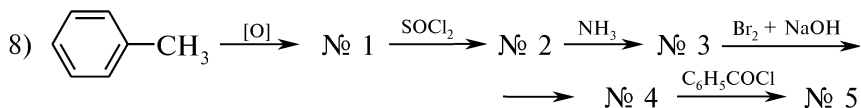
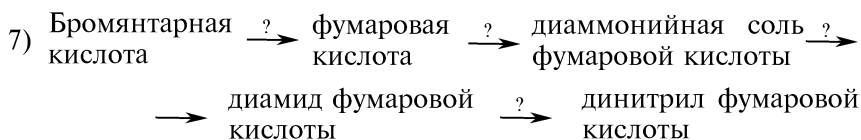
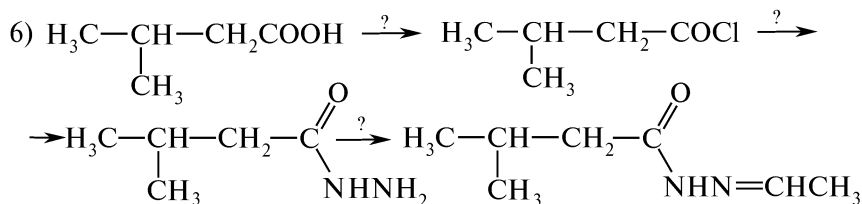
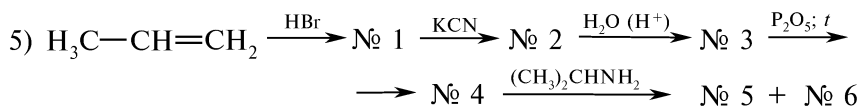
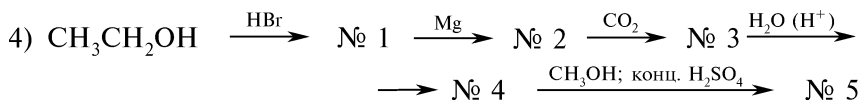
15. Напишите схемы реакций, позволяющих осуществить следующие химические превращения:



Назовите исходные соединения, промежуточные и конечные продукты.

16. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие схемы химических превращений:





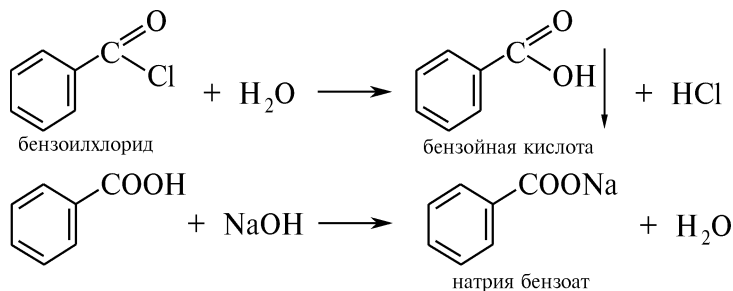
Назовите продукты. Укажите условия реакций.

ПРАКТИКУМ

Опыт 100. Реакции бензоилхлорида

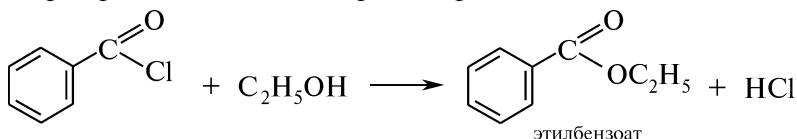
Внимание! Опыт выполняют в вытяжном шкафу!

А. В пробирку помещают 1 мл воды и 3—4 капли бензоилхлорида, который нерастворим в воде и опускается на дно пробирки. Смесь нагревают до слабого кипения. При непродолжительном кипячении смеси наблюдают растворение капель хлорангидрида. Содержимое пробирки охлаждают и наблюдают выделение из раствора кристаллического осадка бензойной кислоты, который растворяется при добавлении нескольких капель 5 %-ного раствора натрия гидроксида:



В отличие от бензойной кислоты ее натриевая соль растворима в воде.

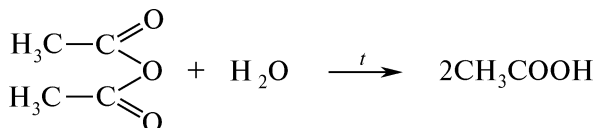
Б. В пробирку к 1 мл этилового спирта при взбалтывании приливают равный объем бензоилхлорида. Продолжая энергичное встряхивание, осторожно нейтрализуют кислоту среду 5 %-ным раствором натрия гидроксида до слабощелочной реакции на лакмус. Смесь разогревается, запах бензоилхлорида постепенно исчезает и на поверхность всплывает слой приятно пахнущего этилбензоата. Если эфир не отслаивается, его высаливают, добавляя до насыщения раствора кристаллический натрия хлорид:



Опыт 101. Взаимодействие уксусного ангидрида с водой и спиртом

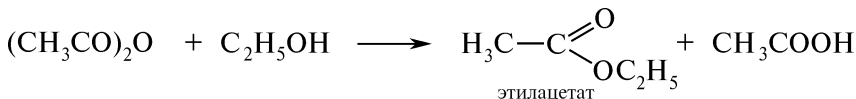
Внимание! Опыт выполняют в вытяжном шкафу!

А. В пробирку помещают 1 мл воды и 0,5–1 мл уксусного ангидрида. При комнатной температуре наблюдается расслаивание жидкостей (внизу — уксусный ангидрид). Содержимое пробирки встряхивают и нагревают до кипения. Расслаивание жидкостей исчезает, так как уксусный ангидрид при нагревании полностью гидролизуется водой с образованием уксусной кислоты. При комнатной температуре реакция протекает очень медленно:



Б. В пробирку помещают 1 мл этанола, 1 мл уксусного ангидрида и нагревают смесь до кипения. После охлаждения раствора в пробирку приливают 2–3 мл холодной воды.

Наблюдают отслаивание этилацетата и ощущают его приятный запах:

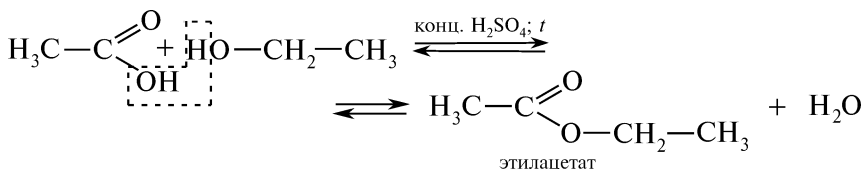


Если эфир не отслаивается, его высаливают добавлением к смеси до насыщения кристаллического натрия хлорида.

Опыт 102. Получение и гидролиз этилацетата

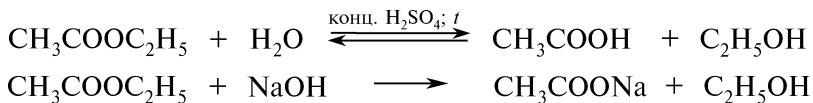
А. В пробирку помещают 2 мл этанола, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки встряхивают и на 10 мин помещают в горячую (60–70 °С) водяную баню, не допуская кипения жидкости в про-

бирке. После охлаждения раствора в пробирку приливают 2 мл воды. Наблюдают появление эфирного слоя в пробирке и ощущают специфический запах этилацетата:



Граница раздела слоев эфира и воды более отчетливо заметна при осторожном покачивании пробирки. Отмечают изменение объема эфирного слоя в пробирке после добавления 3 мл насыщенного раствора натрия хлорида.

Б. В три отдельные пробирки помещают по 6 капель отстоявшегося этилацетата, полученного в опыте А, и 1 мл воды. В одну из пробирок добавляют 2 капли 10 %-ного раствора серной кислоты, в другую — 2 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Пробирки, постоянно встряхивая, нагревают на водяной бане (~70 °С). Отмечают разницу в скорости исчезновения капель сложного эфира и его запаха:

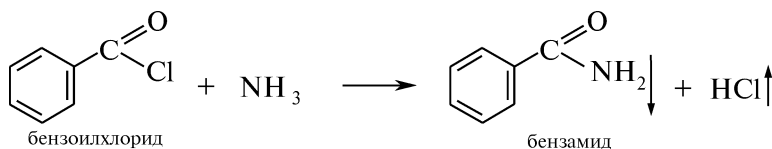


Серная кислота ускоряет процесс гидролиза сложных эфиров. В большей степени гидролиз ускоряется щелочью, которая связывает образующуюся кислоту, делая при этом гидролиз необратимым.

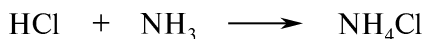
Опыт 103. Получение бензамида

Внимание! Опыт выполняют в вытяжном шкафу!

В пробирку с 2 мл 25 %-ного раствора аммиака осторожно по каплям при охлаждении и сильном встряхивании добавляют 1 мл хлористого бензоила. Происходит значительное разогревание смеси, растворение капель хлористого бензоила, исчезновение его запаха и образование белого осадка бензамида:

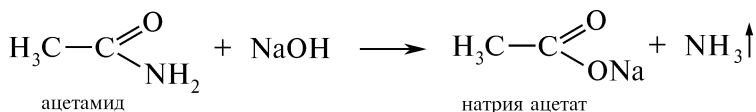


Если по окончании реакции ощущается запах хлористого бензоила, следует добавить еще несколько капель концентрированного раствора аммиака. Избыток аммиака связывает выделяющийся хлороводород:

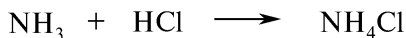


Опыт 104. Реакции ацетамида

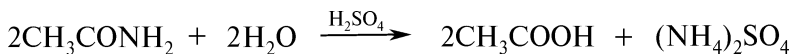
А. В пробирку помещают 1 мл 10 %-ного раствора ацетамида и 10 капель 5 %-ного раствора натрия гидроксида. При нагревании содержимого пробирки в пламени горелки ощущают резкий характерный запах аммиака:



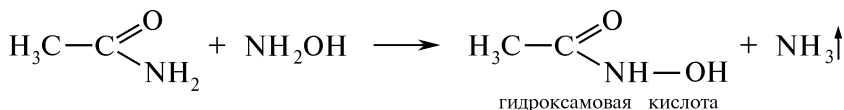
При внесении в пробирку стеклянной палочки, смоченной концентрированной хлороводородной кислотой, наблюдают образование белого облака:



Б. В пробирку помещают 1 мл 10 %-ного раствора ацетамида и 3—4 капли 10 %-ного раствора серной кислоты. Смесь кипятят и постепенно начинают ощущать характерный запах уксусной кислоты:



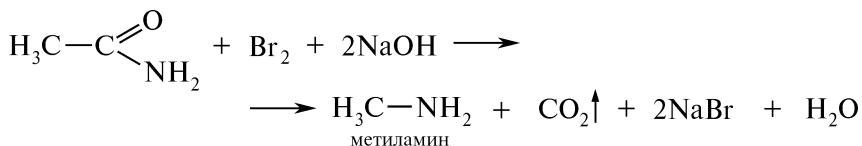
В. В пробирку помещают 1 лопаточку гидроксиламина гидрохлорида, 10 капель воды и добавляют 3 капли 10 %-ного раствора ацетамида. Смесь кипятят в течение 2—3 мин:



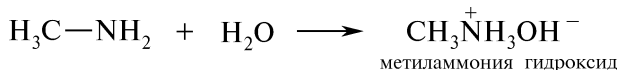
После охлаждения раствора в пробирку добавляют 2 капли 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Наблюдают появление красно-фиолетового окрашивания смеси, обусловленного образованием желатного комплекса.

Опыт 105. Расщепление амидов кислот (перегруппировка Гофмана)

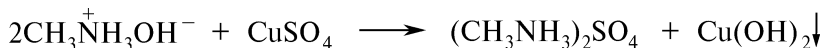
В пробирку на высоту 5—6 мм помещают ацетамид и 10 капель воды. Содержимое пробирки встряхивают, прибавляют 5 капель бромной воды и 10 капель 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с 1 мл воды и кипятят в течение 3—5 мин. Наблюдают выделение пузырьков газа:



В результате реакции образуется газообразный метиламин, который растворяется в воде с образованием метиламмония гидроксида:



Наличие амина в реакционной среде подтверждают образованием осадка меди (II) гидроксида синего цвета после добавления в пробирку 2 каплю 2 %-ного раствора меди (II) сульфата:

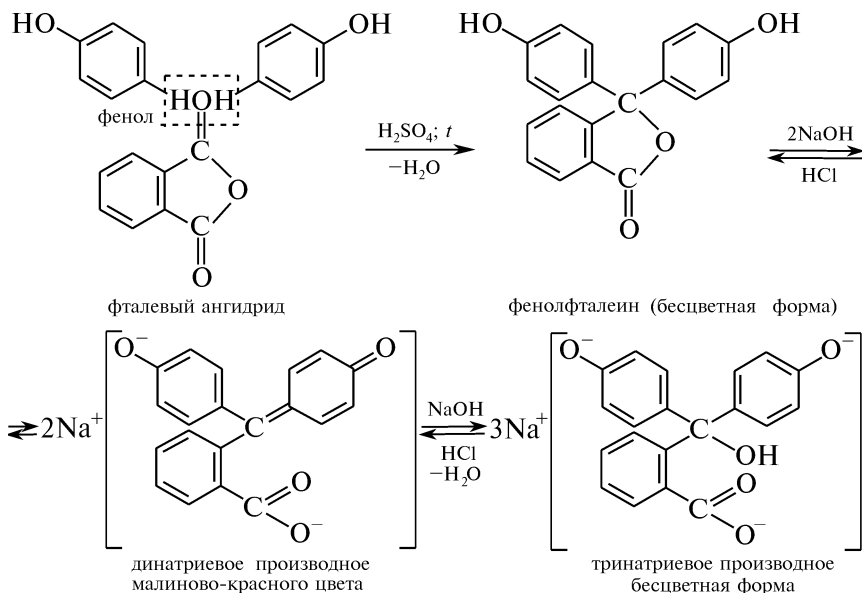


Опыт 106. Получение и свойства фенолфталеина

В сухую пробирку помещают несколько кристаллов фталевого ангидрида, 1 каплю жидкого фенола, 1 каплю концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают в пламени горелки до появления темно-красного окрашивания смеси. После остывания смеси в пробирку осторожно прибавляют 10 капель воды.

На кусочек фильтровальной бумаги (3×3 см) наносят каплю полученного раствора и в центр образовавшегося пятна помещают каплю 5 %-ного раствора натрия гидроксида. Появляется пятно малинового цвета, которое постепенно принимает форму кольца. При смачивании части малинового кольца каплями 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты происходит обесцвечивание, при подщелачивании каплями 5 %-ного раствора натрия гидроксида обесцвеченный участок кольца вновь окрашивается в малиновый цвет.

Избыток щелочи вызывает исчезновение окраски вследствие образования бесцветного тринатриевого производного:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Объясните, почему галогенангидриды карбоновых кислот являются более сильными ацилирующими реагентами, чем сами кислоты, их ангидриды и сложные эфиры. Расположите приведенные реагенты в порядке возрастания ацилирующей способности. Обладают ли амиды карбоновых кислот ацилирующей способностью?
2. Каким образом можно сместить равновесие реакции этерификации в сторону образования сложного эфира? Приведите схему и механизм реакции образования этилацетата.
3. Приведите схемы и механизм кислотного и щелочного гидролиза этилацетата. Какая из этих реакций необратима и почему?
4. Что называют высаливанием сложных эфиров и в чем суть этого процесса?
5. Приведите схемы кислотного и щелочного гидролиза ацетамида.
6. Чем обусловлено появление окраски при добавлении щелочи к фенолфталеину? Что наблюдается при действии избытка щелочи? Напишите схемы соответствующих превращений.
7. Напишите схему качественной реакции, позволяющей обнаружить гидроксамовые кислоты.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Инфракрасные спектры. Карбоновые кислоты могут быть идентифицированы с помощью ИК-спектроскопии.

Характеристические частоты карбоновых кислот и их производных приведены в табл. 3.13. Идентифицировать карбоксильную группу позволяют интенсивные полосы, обусловленные валентными колебаниями групп O—H и C=O. Другие характеристические частоты карбоновых кислот находятся в области 1420—1340 и 950—900 см⁻¹. Значение частоты валентных колебаний карбонильной группы карбоновых кислот существенно зависит от электронной природы заместителя углеводородного радикала (см. табл. 3.13). В дикарбоновых кислотах происходит взаимодействие карбоксильных групп, однако поглощение двух групп C=O, как правило, наблюдается в виде одной интенсивной полосы.

Производные карбоновых кислот имеют в ИК-спектрах свои особенности. В ангидридах происходит взаимодействие симметричных и асимметричных колебаний C=O-групп, поэтому в спектре наблюдаются две полосы (1840—1780 и 1780—1720 см⁻¹). В амидах, кроме колебаний карбонильной группы, имеются колебания аминогруппы. Сложные эфиры имеют две полосы, обусловленные колебаниями двух различных C—O-связей: спиртовой и кислотной.

Электронные спектры поглощения (ЭСП). Насыщенные карбоновые кислоты характеризуются слабым поглощением в области 205—210 нм ($\epsilon \sim 50$), которое обусловлено $n \rightarrow \pi^*$ -переходами. ЭСП функциональных производных насыщенных кислот незначительно отличаются от спектров кислот.

**Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах
карбоновых кислот и их производных**

Тип колебаний	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Соединение
Валентные, ν_{O-H}	3700—3600*	Средняя	Карбоновые кислоты
	3300—2500**	Средняя	
Валентные, ν_{N-H}	3550—3350*	Средняя	Первичные и вторичные амиды
	3500—3100**	Средняя	
Валентные, $\nu_{C=O}$	1850—1740	Сильная	Галогенангидриды
	1840—1780	Сильная	Ангидриды***
	1780—1720	Сильная	
	1780—1750	Сильная	Фенилкарбоновые кислоты
	1760—1700	Сильная	Виниловые эфиры
	1750—1730	Сильная	Эфиры насыщенных кислот
	1730—1710	Сильная	Эфиры α, β -ненасыщенных ароматических кислот
	1725—1700	Сильная	Насыщенные кислоты
	1715—1690	Сильная	α, β -Ненасыщенные кислоты
1700—1680	Сильная	Первичные, вторичные и третичные амиды (полоса амид I)	
Деформационные, δ_{N-H}	1650—1620	Средняя	Первичные амиды (полоса амид II)
	1570—1510	Средняя	Вторичные амиды (полоса амид III)
Деформационные, δ_{O-H}	1420—1340	Переменная	Карбоновые кислоты
Валентные, ν_{C-N}	1360—1030	Переменная	Амиды
Валентные, $\nu_{C=O}$	1250—1180	Сильная	Эфиры насыщенных карбоновых кислот
Деформационные, δ_{O-H} (неплоские)	950—900	Переменная	Карбоновые кислоты

* Узкая полоса, соответствующая колебаниям неассоциированной группы

** Очень широкая полоса, соответствующая колебаниям ассоциированной группы

*** Две полосы, соответствующие симметричным $\nu_{C=O}$ и асимметричным $\nu_{C=O}$ колебаниям карбонильной группы

В случае α,β -ненасыщенных кислот происходит сопряжение карбонильной группы с этиленовым фрагментом, что приводит к bathochromному смещению полосы и росту ее интенсивности.

Спектры ПМР. В большинстве случаев сигнал протона карбоксильной группы обнаруживается в области 10,0–13,3 м. д. в виде уширенного синглета. Этот протон легко вступает в дейтериевый обмен и в некоторых случаях может не проявляться в спектре.

Сигналы протонов NH амидной группы наблюдаются в виде уширенного синглета в широком диапазоне от 5,0 до 12,0 м. д. Сигналы протонов алифатических амидов смещены в сильное поле по сравнению с сигналами ароматических амидов, а сигналы первичных амидов смещены в сильное поле по сравнению с сигналами вторичных амидов.

Задание 1. Объясните, как можно различить с помощью данных: 1) ИК-спектроскопии — амид масляной кислоты и N-метиламид бензойной кислоты; 2) УФ-спектроскопии — фенилуксусную и уксусную кислоты; 3) ПМР-спектроскопии — этилбензоат и хлорангидрид бензойной кислоты.

Задание 2. Укажите характеристические частоты в ИК-спектре амида пропионовой кислоты (рис. 3.14).

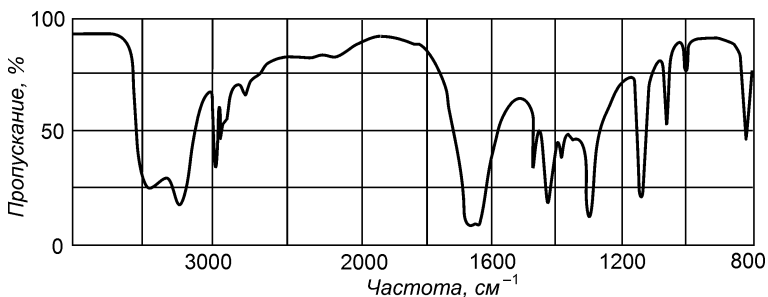


Рис. 3.14. ИК-спектр амида пропионовой кислоты

Задание 3. В ИК-спектре ароматической кислоты состава $C_{10}H_{12}O_2$ наблюдается широкая полоса поглощения при 3000–2500 cm^{-1} и интенсивная полоса при 1700 cm^{-1} . Спектр ПМР кислоты содержит дублет с $\delta = 1,2$ м. д. (6 протонов), мультиплет с $\delta = 2,78$ м. д. (1 протон), мультиплет с $\delta = 7,1$ м. д. (4 протона) и синглет с $\delta = 11$ м. д. (1 протон). Какова структура данного соединения, если известно, что при окислении образуется терефталевая кислота?

III.22. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, номенклатура, изомерия и способы получения галогенокарбонových кислот.
2. Зависимость кислотных свойств галогенокислот от природы, количества атомов галогенов и расположения их относительно карбоксильной группы.
3. Химические свойства галогенокарбонových кислот. Повышенная подвижность атома галогена в α -положении у алифатических, а также в *орто*- и *пара*-положениях у ароматических галогенокарбонových кислот.
4. Номенклатура, изомерия и способы получения спирто- и фенолокислот.
5. Химические свойства гидроксикислот. Отношение α -, β - и γ -гидроксикислот к нагреванию. Расщепление α -гидроксикислот.
6. Химические свойства салициловой кислоты и получение на ее основе производных, применяемых в качестве лекарственных препаратов.
7. Классификация, номенклатура, изомерия и способы получения оксокарбонových кислот.
8. Декарбоксилирование α - и β -оксокислот.
9. СН-Кислотность, таутомерия и двойственная реакционная способность ацетоуксусного эфира. Синтез карбонových кислот и кетонов на основе ацетоуксусного эфира.
10. Классификация, номенклатура, изомерия и способы получения аминокислот. Специфические реакции.
11. Идентификация гетерофункциональных карбонových кислот.
12. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Активированная метиленовая группа

Галогенокислоты

Гидроксикислоты (спиртокислоты, фенолокислоты)

Лактамы

Лактиды

Лактоны

Оксокислоты (альдегидокислоты, кетоникислоты)

Расщепление ацетоуксусного эфира (кетонное, кислотное)

Сложноэфирная конденсация

Кляйзена

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений и назовите их по систематической номенклатуре: 1) β -бромпропионовая кислота; 2) молочная кислота; 3) салициловая кислота; 4) кумариновая кислота; 5) галловая кислота; 6) винная кислота; 7) яблочная кислота; 8) лимонная кислота; 9) глиоксиловая кис-

лота; 10) пировиноградная кислота; 11) ацетоуксусная кислота; 12) глицин; 13) аланин; 14) антраниловая кислота; 15) щавелевоуксусная кислота. Укажите, какие из приведенных соединений обладают оптической активностью. Изобразите их проекционные формулы Фишера. Назовите энантиомеры. Что называют мезоформой, рацемической формой? В чем их сходство и различие?

2. Назовите приведенные соединения:

- | | |
|--|---|
| 1) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHBrCOOH}$ | 9) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ |
| 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ | 10) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ |
| 3) Cl_3CCOOH | 11) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ |
| 4) $\text{HOOCCHClCH}(\text{OH})\text{COOH}$ | 12) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{Br}^-$ |
| 5) $\text{BrCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ | 13) $(\text{F}_3\text{C}-\text{CO})_2\text{O}$ |
| 6) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCOON}$ | 14) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOCH}_3$ |
| 7) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ | 15) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ |
| 8) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CONHNH}_2$ | |

3. Исходя из уксусной кислоты предложите схемы получения бромуксусной, гидроксиуксусной и аминоксусной кислот.

4. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие схемы химических превращений:

- этилен \longrightarrow этиловый эфир α -бромпропионовой кислоты;
- ацетилен \longrightarrow α -оксипропионовая кислота;
- уксусная кислота \longrightarrow ацетоуксусный эфир;
- этилацетат \longrightarrow янтарная кислота.

5. Напишите схемы реакции α -бромпропионовой кислоты со следующими реагентами: 1) NaOH (H_2O); *t*; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (H^+); 3) PCl_5 ; 4) 2KOH (H_2O); 5) KCN ; 6) $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$. Назовите продукты.

6. Какие продукты образуются при взаимодействии молочной кислоты со следующими реагентами: 1) CH_3OH (H^+ ; *t*); 2) конц. HBr , *t*; 3) PCl_5 ; 4) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; 5) конц. H_2SO_4 , *t*; 6) Na ; 7) NaOH (H_2O)? Напишите соответствующие уравнения реакций.

7. Дайте определения понятиям «спиртокислоты» и «фенолокислоты». Приведите схему и механизм реакции получения салициловой кислоты по методу Кольбе—Шмитта. Почему у салициловой кислоты кислотность выше, чем у ее *пара*- и *мета*-изомеров? Напишите схемы качественных реакций, позволяющих отличить салициловую кислоту от: 1) фенола; 2) бензойной кислоты; 3) ацетилсалициловой кислоты.

8. Сравните отношение к нагреванию: 1) α -, β - и γ -гидрокси-кислот; 2) α -, β - и γ -аминокислот. Назовите продукты.

9. Напишите схемы реакций глиоксиловой кислоты со следующими реагентами: 1) NaHSO_3 ; 2) HCN ; 3) H_2NOH ; 4) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

10. В какие соединения превращается пировиноградная кислота при взаимодействии со следующими реагентами: 1) NaHCO_3 ; 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (H^+ ; t); 3) HCN ; 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$; 5) NaHSO_3 ; 6) разб. H_2SO_4 ; t ? Напишите соответствующие уравнения реакций.

11. Сравните отношение к нагреванию β -кетокaproновой и α -метил- β -кетовалериановой кислот.

12. Напишите схему получения ацетоуксусного эфира из этилового эфира уксусной кислоты сложной эфирной конденсацией Кляйзена. Приведите таутомерные формы ацетоуксусного эфира.

13. Напишите схемы кетонного и кислотного расщепления ацетоуксусного эфира. Назовите продукты.

14. Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите продукты взаимодействия ацетоуксусного эфира с натрия гидросульфитом, бромной водой, циановодородной кислотой, металлическим натрием и ацетилхлоридом.

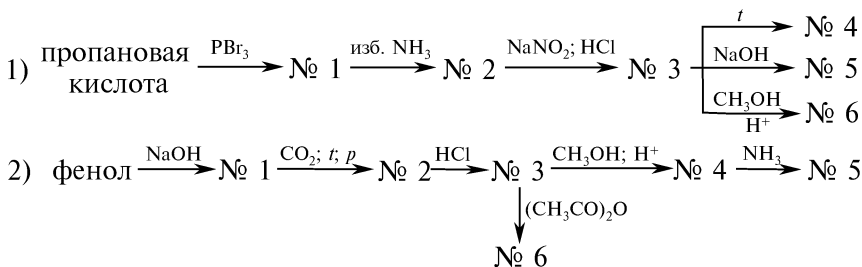
15. Исходя из ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов предложите схемы получения: 1) метилэтилкетона; 2) 2-метилбутановой кислоты. Укажите условия.

16. Дайте определение понятию «цвиттер-ион». Напишите схему образования внутримолекулярной соли α -аланина. Приведите уравнения и назовите продукты реакций, подтверждающих следующие свойства α -аланина: 1) амфотерность; 2) отношение к нагреванию; 3) образование дипептидов.

17. Напишите схемы взаимодействия α -аминомасляной и антраниловой кислот со следующими реагентами: 1) NaOH (H_2O); 2) HCl ; 3) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; 4) CH_3I ; 5) NaNO_2 ; HCl ; 0°C . Назовите продукты.

18. С помощью каких химических реакций можно отличить соединения: 1) хлоруксусная и уксусная кислоты; 2) молочная и салициловая кислоты; 3) глиоксиловая и пировиноградная кислоты; 4) глицин и антраниловая кислота?

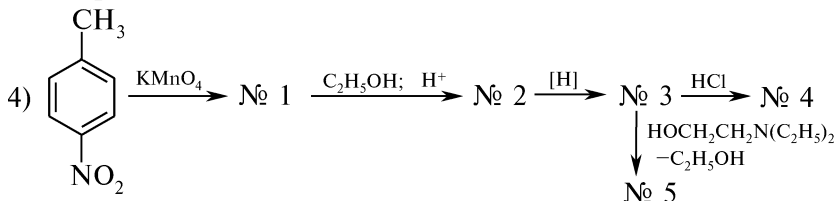
19. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие схемы химических превращений:



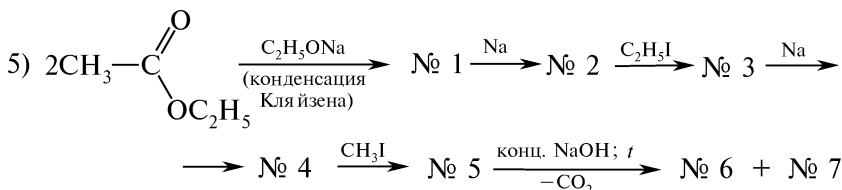
Какие лекарственные препараты соответствуют химическим структурам № 2—6?



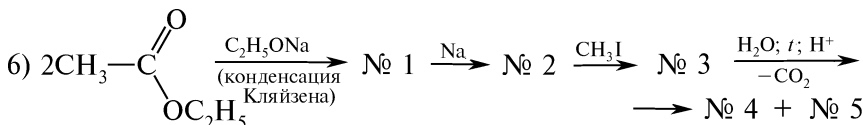
Под какими названиями и в каких целях используют в медицинской практике соединения № 2—4?



Как называется лекарственный препарат, соответствующий химической структуре соединению № 3?



Назовите вид таутомерии соединения № 1 и объясните его двойственную реакционную способность.

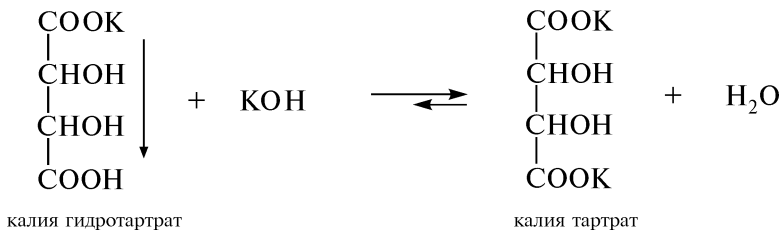


Приведите название и механизм превращения соединения № 3 в продукт № 4.

ПРАКТИКУМ

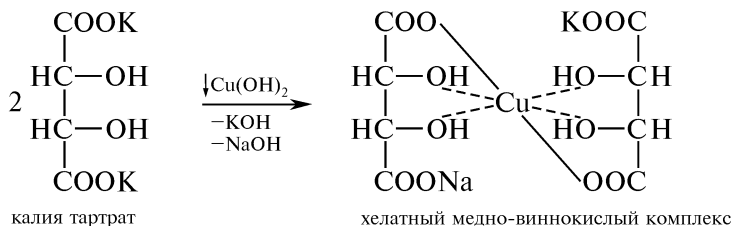
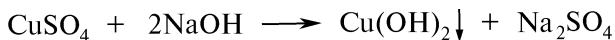
Опыт 107. Доказательство строения молочной кислоты

А. В сухую пробирку помещают 0,5 мл молочной кислоты и осторожно приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Отверстие пробирки закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Содержимое пробирки осторожно нагревают в пламени горелки. Жидкость в пробирке темнеет и пенится. Молочная кислота при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты разлагается с образованием уксусного альдегида и муравьиной кислоты, которая в данных условиях разлагается до углерода (II) оксида и воды. При поджигании выделяющегося из газоотводной трубки газа наблюдают голубую окраску пламени, что свидетельствует о выделении углерода (II) оксида:



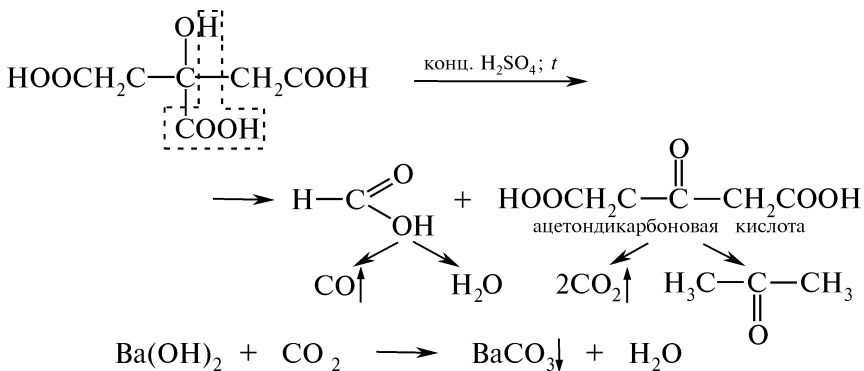
Раствор соли сохраняют для проведения опыта Б.

Б. В пробирку помещают по 4 капли 2 %-ного раствора меди сульфата и 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Наблюдают образование синего осадка меди (II) гидроксида, который при последующем добавлении раствора калия тартрата растворяется, образуя хелатный медно-виннокислый комплекс:

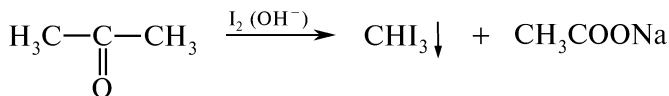


Опыт 109. Расщепление лимонной кислоты под действием концентрированной серной кислоты

В сухую пробирку на высоту 5 мм помещают кристаллическую лимонную кислоту и осторожно приливают 1 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с 1 мл баритовой воды. Исходную смесь нагревают в пламени горелки и наблюдают бурное выделение пузырьков газа. Образование белого осадка бария карбоната свидетельствует о выделении углерода (IV) оксида:



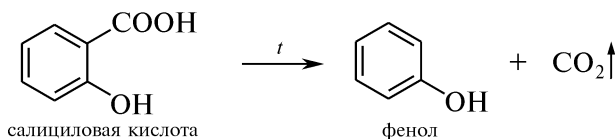
Продолжая нагревание исходной смеси, конец газоотводной трубки опускают в пробирку, содержащую 1 мл раствор йода в калия йодиде, предварительно обесцвеченный добавлением нескольких капель 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Наблюдают образование желтого осадка и ощущают характерный запах йодоформа:



При поджигании газа, выделяющегося из газоотводной трубки, наблюдают голубую окраску пламени, что свидетельствует о выделении углерода (II) оксида.

Опыт 110. Возгонка и разложение салициловой кислоты

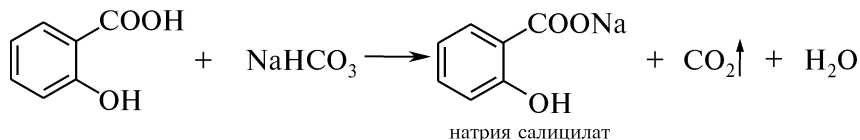
В сухую пробирку на высоту 5 мм помещают салициловую кислоту и нагревают в пламени горелки. Салициловая кислота при нагревании выше $t_{\text{пл}} = 156-157^\circ\text{C}$ возгоняется в виде белого налета на холодных стенках пробирки. Продолжают нагревать не только дно пробирки, но и стенки выше уровня жидкости, чтобы пары кислоты проходили через нагретую зону. В результате декарбонирования кислоты образуется фенол, который определяют по характерному запаху:



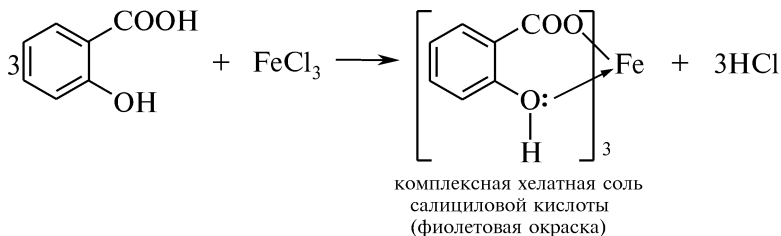
Выделившийся углерода (IV) оксид при пропускании через баритовую воду образует белый осадок бария карбоната.

Опыт 111. Реакции салициловой кислоты

А. В две пробирки наливают по 1 мл 5 %-ного раствора натрия гидрокарбоната. В одну пробирку на кончике шпателя добавляют салициловую кислоту, в другую — такое же количество фенола. Содержимое пробирок встряхивают. В пробирке с салициловой кислотой наблюдают выделение пузырьков газа. В пробирке с фенолом видимых изменений не наблюдают, так как фенолы не вытесняют угольную кислоту из ее солей:

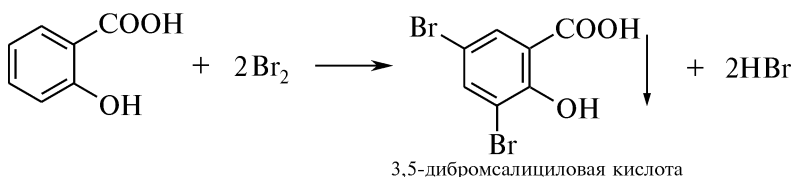


Б. В пробирке в 1 мл воды растворяют несколько кристаллов салициловой кислоты и добавляют 1 каплю 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Наблюдают появление интенсивного фиолетового окрашивания.

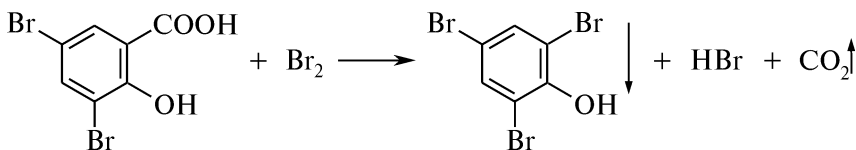


При добавлении в пробирку равного объема этанола окраска комплекса сохраняется, в отличие от хелатного комплекса фенола с железа (III) хлоридом.

В. В две пробирки помещают отдельно по несколько кристаллов салициловой и бензойной кислот, растворив их в 5—10 каплях воды. Встряхивая содержимое пробирок, прибавляют по 2—3 капли бромной воды. В пробирке с салициловой кислотой, в отличие от бензойной кислоты, выпадает осадок белого цвета:



При добавлении избытка бромной воды окраска осадка становится светло-желтой, что связано с декарбоксилированием и образованием 2,4,6-трибромфенола:



Содержимое пробирки для удаления избытка брома осторожно кипятят в течение 1 мин и наблюдают растворение осадка. 2,4,6-Трибромфенол превращается в 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен-2,5-он-1 (см. опыт 59).

В фармацевтической практике эта реакция лежит в основе бромометрического метода определения салициловой кислоты.

Опыт 112. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

В пробирку на кончике шпателя помещают ацетилсалициловую кислоту и приливают 2 мл воды. Полученный раствор делят на две части, одну из которых кипятят 2—3 мин, а затем охлаждают. В каждую пробирку добавляют по 3 капли 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Содержимое пробирки, подвергавшееся нагреванию, приобретает фиолетовую окраску, что свидетельствует о наличии фенольного гидроксила, образовавшегося в результате гидролиза ацетилсалициловой кислоты:

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Напишите схему расщепления молочной кислоты под действием концентрированной серной кислоты при нагревании. С помощью каких химических реакций обнаруживают продукты расщепления?
2. Напишите схемы реакций, доказывающих принадлежность винной кислоты к дикарбоновым кислотам и α -гликолям.
3. Сравните растворимость кислых и средних солей винной кислоты.
4. Сравните отношение фенола и салициловой кислоты к действию натрия гидрокарбоната.
5. О наличии какой функциональной группы свидетельствует реакция салициловой кислоты с железом (III) хлоридом? Можно ли с помощью этой реакции отличить фенол от салициловой кислоты? Ответ поясните.
6. Приведите схемы реакций, подтверждающих наличие в молекуле салициловой кислоты: 1) фенольного гидроксила; 2) карбоксильной группы; 3) ароматического кольца. Назовите продукты.
7. Приведите схемы реакций, протекающих при взаимодействии молочной, винной, салициловой и аминуксусной кислот с медью (II) гидроксидом.
8. Напишите схему таутомерных превращений ацетоуксусного эфира. Какой структурный фрагмент обуславливает появление характерного окрашивания с раствором железа (III) хлорида?
9. Напишите схему кислотного и кетонного расщепления ацетоуксусного эфира. Укажите условия реакций.
10. С помощью каких химических реакций можно обнаружить продукты расщепления ацетоуксусного эфира?

III.23. СУЛЬФОКИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Номенклатура и способы получения алкан- и аренсульфокислот. Сульфорирующие реагенты. Прямое и не прямое сульфирование.
2. Химические свойства алкан- и аренсульфокислот.
3. Хлорангидриды сульфокислот как исходные продукты в синтезе производных сульфокислот — сложных эфиров, амидов, гидразидов и уреидов.
4. Аренсульфамиды. Хлорпроизводные амидов и алкилуреиды аренсульфокислот.
5. Сульфаниловая кислота как структурный фрагмент химиотерапевтических средств. Сульфаниламидные препараты.
6. Идентификация сульфокислот и их производных.
7. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

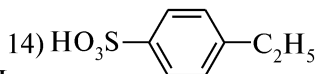
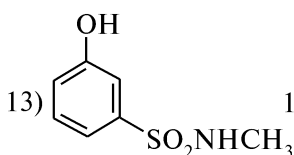
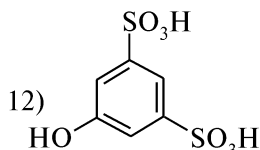
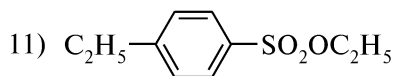
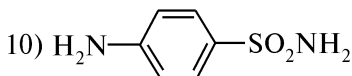
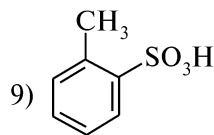
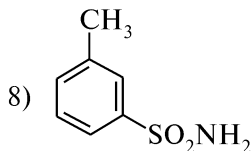
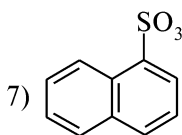
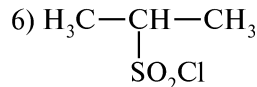
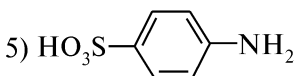
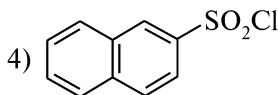
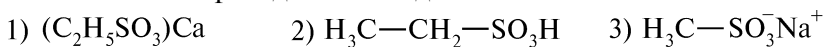
Десульфирование
Мерсоляты
Сульфирование

Сульфонаты
Сульфонолы
Тозилаты

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) метансульфокислота; 2) *n*-толуолсульфокислота; 3) бензолсульфокислота; 4) натрия пропансульфонат; 5) 1,3-бензолдисульфокислота; 6) бензолсульфонилхлорид; 7) этилпропансульфонат; 8) метил-*n*-толуолсульфонат; 9) пропиловый эфир бензолсульфокислоты; 10) *o*-толуолсульфонамид; 11) *N,N*-диметилсульфонамид; 12) натриевая соль 1-бутансульфоновой кислоты.

2. Назовите приведенные соединения:



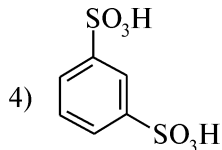
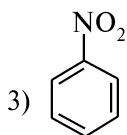
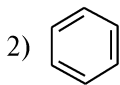
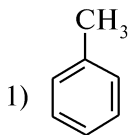
3. Приведите схемы получения: 1) этансульфоновой кислоты из соответствующего галогенопроизводного углеводорода и натрия сульфита; 2) натрия пропансульфоната из предельного углеводорода; 3) метансульфоновой кислоты из соответствующего меркаптана.

4. Напишите схемы реакций сульфоокисления и сульфохлорирования *n*-бутана. К какому типу реакций они относятся? Приведите механизм реакции сульфирования. Назовите промежуточные и конечные продукты.

5. Приведите схему и механизм реакции сульфирования бензола. Назовите промежуточные и конечные продукты.

6. Напишите схему равновесия, которое устанавливается при диссоциации бензолсульфокислоты в воде. Какие свойства характеризует константа этого равновесия? Почему бензолсульфокислота проявляет более выраженные кислотные свойства ($pK_a = 0,7$), чем бензойная ($pK_a = 4,18$)?

7. Назовите приведенные соединения и расположите их в ряд по возрастанию реакционной способности в реакции сульфирования:



Ответ поясните.

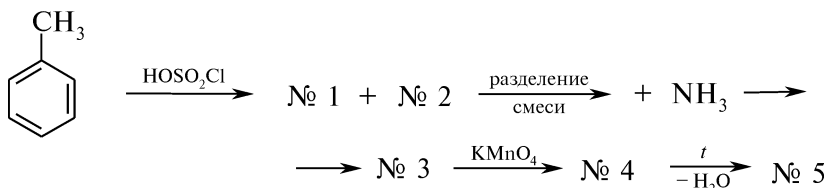
8. Напишите схемы и назовите продукты взаимодействия бензолсульфокислоты со следующими реагентами: 1) NaOH (H₂O); 2) PCl₅; 3) CH₃OH.

9. Напишите схемы и назовите продукты взаимодействия *n*-толуолсульфохлорида со следующими реагентами: 1) 2NH₃; 2) CH₃OH; 3) NaOH; 4) H₂N—NH₂; 5) H₂O; 6) H₃C—NH₂; 7) C₆H₅OH.

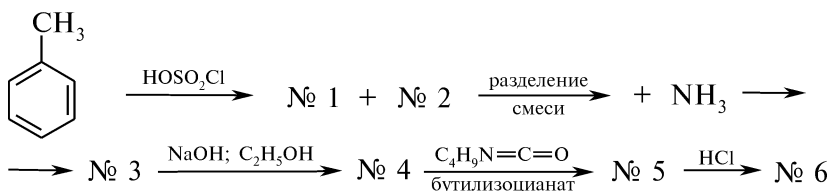
10. Предложите схему синтеза антисептического препарата хлорамин Б (натрия *N*-хлорбензолсульфонамид), исходя из бензола и хлорсульфоновой кислоты.

11. Напишите уравнения реакций и назовите промежуточные продукты при получении:

1) имида *o*-сульфобензойной кислоты (сахарина) из толуола



2) *N'*-(*n*-метилбензолсульфонил)-*N''*-бутилмочевины (бутамида) из толуола



12. Какую реакцию называют десульфированием? Как можно получить бензол из бензолсульфокислоты? Объясните, почему в отличие от бензолсульфокислоты *n*-толуолсульфокислота десульфировается легче, а *n*-бромбензолсульфокислота — труднее.

13. Приведите схемы, позволяющие в молекуле бензолсульфокислоты заменить сульфогруппу на группы: 1) NH₂; 2) OH; 3) CN; 4) COOH. Укажите тип и механизм реакций.

14. Охарактеризуйте влияние сульфогруппы на направление и скорость электрофильного замещения в ароматическом ядре. Напишите схемы реакций бензолсульфокислоты со следующими ре-

агентами: 1) конц. H_2SO_4 ; 2) Cl_2 (AlCl_3); 3) конц. HNO_3 ; конц. H_2SO_4 . Назовите продукты.

15. На примере синтеза *o*-нитроанилина из сульфаниловой кислоты проиллюстрируйте использование сульфогруппы для защиты атомов углерода бензольного кольца.

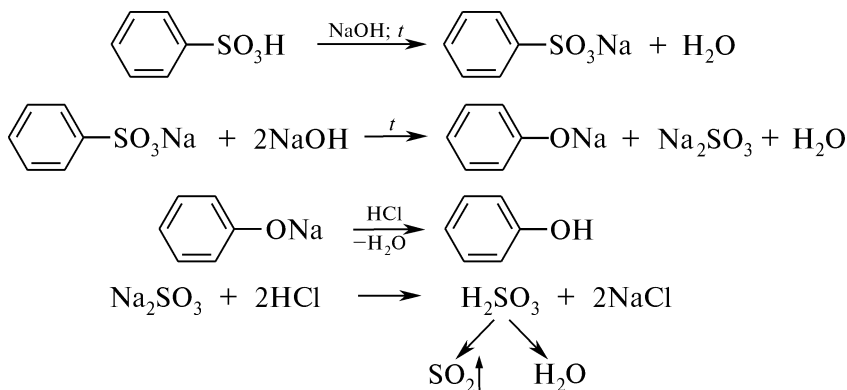
16. Напишите схему взаимодействия сульфаниловой кислоты с бромной водой и назовите образующийся продукт.

17. Напишите уравнения реакций, подтверждающих кислотные свойства сульфаниловой кислоты и амфотерные свойства ее амида.

ПРАКТИКУМ

Опыт 114. Сплавление сульфокислот с натрия гидроксидом

В сухой пробирке из тугоплавкого стекла смешивают по 1 лопатке бензолсульфокислоты и натрия гидроксида. Содержимое пробирки нагревают в пламени горелки до образования однородного плава. К охлажденному плаву добавляют 3—4 капли концентрированной хлороводородной кислоты и наблюдают бурное выделение пузырьков серы (IV) оксида:



Выделение серы (IV) оксида подтверждает наличие сульфогруппы в исследуемом соединении. Подкисленный плав ароматической сульфокислоты дает качественную реакцию на фенольный гидроксил (см. опыт 56).

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для анализа структуры сульфокислот и их производных можно использовать ИК- и ПМР-спектроскопию. Следует отметить, что гигроскопичность сульфокислот и высокая реакционная способность сульфохлоридов осложняют их анализ. Предварительно их переводят в устойчивые кристаллические сульфамиды. Как видно из данных табл. 3.14, ИК-спектры производных сульфокислот характеризуются интенсивными полосами валентных

**Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах сульфокислот
и их производных**

Соединения	Частоты, см ⁻¹	Интенсивность	Колебания
RSO ₃ H	~ 2900	Сильная, широкая полоса	ν_{OH}
	1352—1342	Переменная	$\nu_{\text{S—O}}^a$
	1165—1150	Переменная	$\nu_{\text{S—O}}^s$
	910—895	Переменная	ν_{SO}
RSO ₂ Cl	1390—1360	Сильная	ν_{SO}^a
	1185—1168	Сильная	ν_{SO}^s
RSO ₂ NH ₂	1380—1310	Сильная	ν_{SO}^a
	1180—1140	Сильная	ν_{SO}^s
	3300—3250	Средняя	ν_{NH_2}
	910—900	Переменная	ν_{SN}
	3330—3270	Средняя	ν_{NH}
RSO ₃ ⁻ Me ⁺	1230—1120	Сильная	$\nu_{\text{SO}_3}^a$
	1080—1025	Слабая	$\nu_{\text{SO}_3}^s$

колебаний S=O, а спектры сульфамидов — также полосами валентных колебаний связей N—H.

Спектры ПМР характеризуются наличием сигналов протонов ароматических или алифатических радикалов углеводородного скелета сульфокислот. В слабом поле наблюдаются сигналы кислых протонов групп —SO₃H и —SO₂NH₂.

Задание. В какой области ИК-спектра проявляются валентные колебания SO₂-группы в сульфокислотах, сульфохлоридах и сульфамидах? В ИК-спектре бензолсульфохлорида (рис. 3.15) укажите характеристические полосы поглощения.

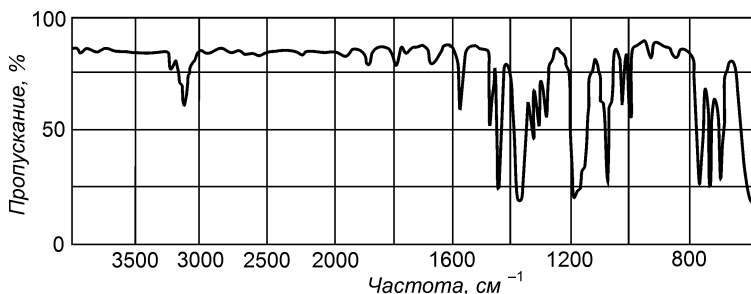


Рис. 3.15. ИК-спектр бензолсульфохлорида

III.24. ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Хлорангидриды угольной кислоты (хлормуравьиная кислота и фосген).
2. Эфиры и амиды угольной кислоты (карбаминовая кислота, карбамид, уретаны).
3. Получение и свойства мочевины:
 - гидролиз;
 - образование солей;
 - алкилирование;
 - ацилирование (уреиды, уреидокислоты);
 - взаимодействие с азотистой кислотой и гипобромитами;
 - отношение к нагреванию.
4. Биуретовая реакция и ее значение.
5. Гуанидин, основные свойства. Гуанидиновый фрагмент в биологически активных соединениях (аргинин, стрептидин).

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Биурет

Биуретовая реакция

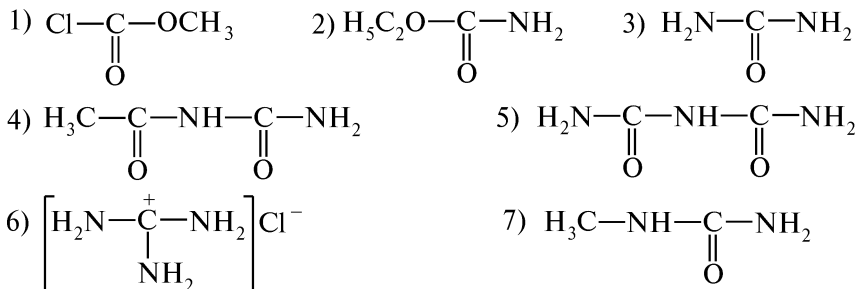
Уреид

Уреидокислота

Уретан

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
1) хлоругольная кислота; 2) фосген; 3) моноэтилкарбонат; 4) диэтиловый эфир угольной кислоты; 5) карбаминовая кислота; 6) карбамид; 7) гуанидин.
2. Назовите приведенные соединения:



3. Напишите схему получения продукта, образующегося при взаимодействии углерода (II) оксида с хлором на свету. Приведите схемы реакций полученного продукта со следующими реагентами:
1) эквимольным количеством этанола; 2) избытком этанола; 3) избытком аммиака; 4) водой. Назовите продукты.

4. Напишите схемы реакций метилового эфира хлоругольной кислоты с эквимолярным количеством аммиака и назовите полученные продукты. Какие соединения называют уретанами?

5. Напишите схему промышленного получения мочевины.

6. Какой атом в молекуле мочевины является основным центром и протонируется в реакции солеобразования?

7. Напишите схемы получения мочевины нитрата и оксалата.

8. Приведите схемы реакций, подтверждающих нуклеофильные свойства мочевины. Назовите продукты.

9. Какие соединения называют уреидами? Приведите примеры уреидокислоты и циклического уреида.

10. Напишите схему синтеза лекарственного препарата снотворного действия — бромизовала (уреид α -бромизовалериановой кислоты), исходя из α -бромизовалериановой кислоты.

11. Какие химические процессы протекают при медленном нагревании кристаллической мочевины до температуры 150—160 °С? Напишите уравнения реакций и назовите основной и побочный продукты.

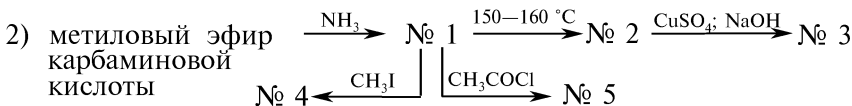
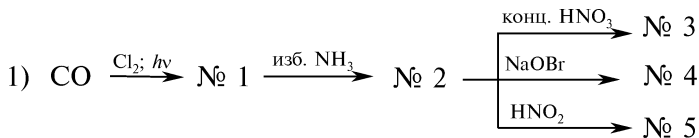
12. Напишите схему биуретовой реакции. Каково ее практическое значение?

13. Приведите схему разложения мочевины при взаимодействии со следующими реагентами: 1) азотистой кислотой; 2) натрия гипобромитом. Можно ли данные реакции использовать для количественного определения мочевины? Ответ поясните.

14. С помощью электронных эффектов покажите распределение электронной плотности в молекуле гуанидина. Напишите схему протонирования гуанидина и объясните причину устойчивости образующегося катиона.

15. Напишите схемы реакций гуанидина со следующими реагентами: 1) HCl; 2) C₂H₅I; 3) CH₃COCl; 4) CH₂(COOC₂H₅)₂. Назовите продукты.

16. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие схемы химических превращений:



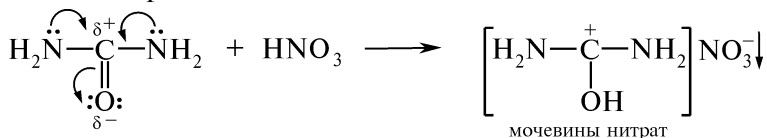
Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

Опыт 115. Растворимость мочевины и ее нитрата в воде

В пробирку на высоту 5 мм помещают сухую мочевины и добавляют 2 капли воды. Образуется прозрачный концентрированный раствор, что подтверждает хорошую растворимость мочевины в воде. При нанесении капли раствора на полоску красной лакмусовой бумаги видимых изменений не наблюдается. Раствор мочевины нейтрален (лакмус).

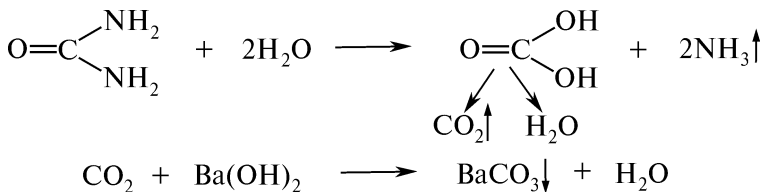
В пробирку с водным раствором мочевины добавляют 2—3 капли концентрированной азотной кислоты. Наблюдают выделение обильного труднорастворимого в воде кристаллического осадка — мочевины нитрата:



Способность мочевины к образованию трудно растворимых солей с концентрированной азотной и щавелевой кислотами используется для обнаружения мочевины в растворах.

Опыт 116. Гидролиз мочевины

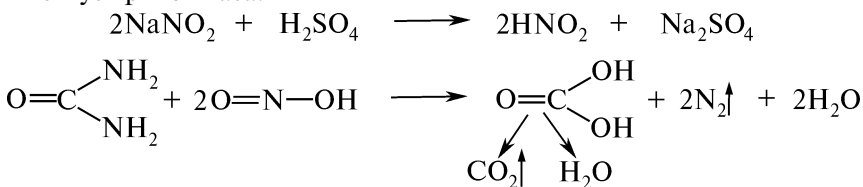
В пробирку на высоту 5 мм помещают мочевины и осторожно, не смачивая верхнюю часть пробирки, добавляют 10 капель баритовой воды. Содержимое пробирки нагревают. Наблюдают выделение пузырьков газа и образование белого осадка бария карбоната:



Ощущают характерный запах аммиака. Красная лакмусовая бумага, смоченная водой, в парах аммиака окрашивается в синий цвет.

Опыт 117. Разложение мочевины азотистой кислотой

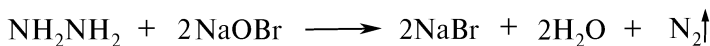
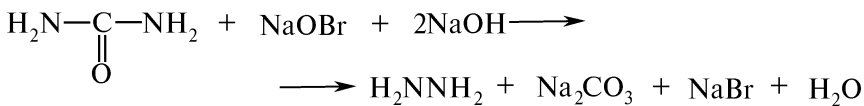
В пробирку на высоту 5 мм помещают мочевины и 2 капли воды. К полученному раствору добавляют 2 капли 5 %-ного раствора натрия нитрита и 1 каплю концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки встряхивают и наблюдают бурное выделение пузырьков газа:



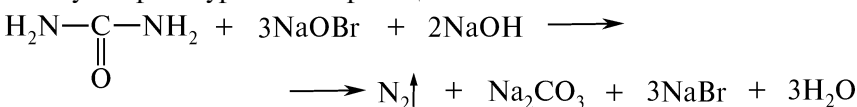
Данная реакция используется для количественного определения мочевины путем измерения объема выделившегося азота.

Опыт 118. Взаимодействие мочевины с натрия гипобромитом

В пробирку на высоту 5 мм помещают мочевины и 2 капли воды. Содержимое пробирки встряхивают и по каплям добавляют насыщенный раствор натрия гипобромита. Наблюдают бурное выделение пузырьков газа:



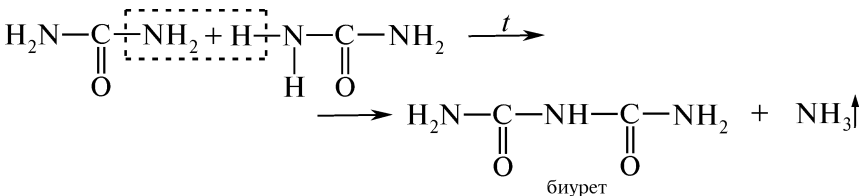
Суммарное уравнение реакции:



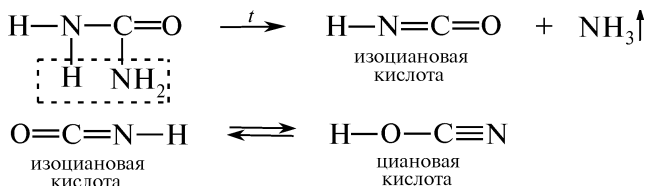
Мочевина под действием гипобромитов разлагается с выделением азота.

Опыт 119. Термическое разложение мочевины

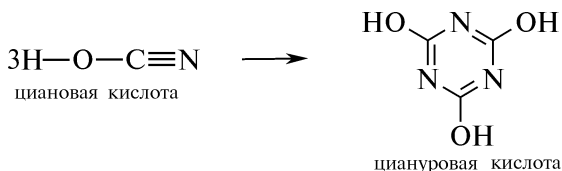
В сухую пробирку на высоту 5 мм помещают мочевины и осторожно нагревают в пламени горелки. Мочевина начинает плавиться, на холодных частях пробирки оседает частичный возгон аммония цианата NH_4OCN . Через несколько секунд наблюдают выделение пузырьков газа. Ощущают характерный запах аммиака. Красная лакмусовая бумага, смоченная водой, в парах аммиака окрашивается в синий цвет. Плав постепенно густеет и затвердевает — образуется биурет:



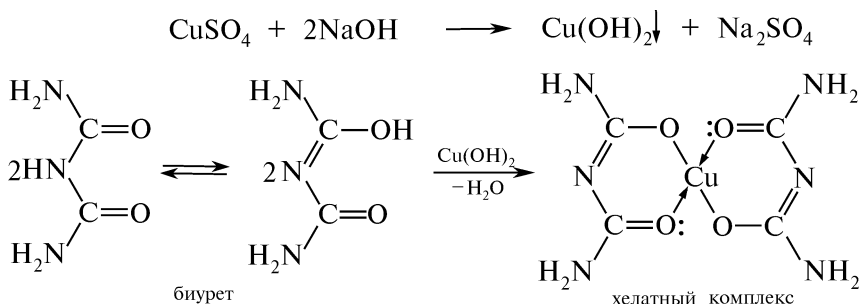
Наряду с биуретом при дальнейшем нагревании мочевины образуется изоциановая кислота, которая превращается в таутомерную форму — циановую кислоту:



Циановая кислота легко тримеризуется в циануровую кислоту:



После охлаждения плава в пробирку добавляют 5—6 капель воды и кипятят 2—3 мин. Легкорастворимый биурет переходит в раствор, а труднорастворимый осадок циануровой кислоты в течение 3—4 мин оседает на дно пробирки. Осторожно сливают прозрачную надосадочную жидкость (раствор биурета) и добавляют к ней 2 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида, а затем 1 каплю 2 %-ного раствора меди (II) сульфата. Наблюдают появление розово-фиолетовой окраски, обусловленной образованием комплексной медной соли биурета (биуретовая реакция). Избыток меди (II) сульфата нежелателен, так как он маскирует характерную розовую окраску за счет интенсивного синего окрашивания раствора:



К твердому осадку, оставшемуся в пробирке, добавляют 2—3 капли 10 %-ного раствора аммиака гидроксида и содержимое энергично встряхивают. При добавлении 1 капли 2 %-ного раствора меди (II) сульфата наблюдают выделение сиреневого осадка комплексной медной соли циануровой кислоты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Почему реакция солеобразования мочевины протекает только с одним эквивалентом азотной кислоты?
2. С помощью каких химических реакций идентифицируют продукты гидролиза мочевины? Напишите соответствующие уравнения реакций.
3. Напишите схему взаимодействия мочевины с азотистой кислотой. Почему данную реакцию используют для количественного определения мочевины (метод Слайка)?
4. Каково практическое применение взаимодействия мочевины с гипобромитом калия?
5. Какие химические реакции протекают при нагревании мочевины?
6. Напишите схему образования комплексной соли биурета с ионами меди (II).

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

ИК-спектры производных угольной кислоты (табл. 3.15) характеризуются наличием интенсивных полос поглощения в области $1800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$. Спектры производных карбаминовой кислоты и мочевины характеризуются также наличием полос поглощения переменной интенсивности валентных колебаний N—N в области $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$.

Таблица 3.15
Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах
производных угольной кислоты

Соединения	Частоты, см^{-1}	Интенсивность	Колебания
H_2NCOOR	3480—3390	Средняя	ν_{NN}
	3340—3250	Средняя	ν_{NN}
	1730—1705	Сильная	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
ROCOOR	~1740	Сильная	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
	1280—1240	Сильная	ν_{OCO}
ArOCOOR	1720	Сильная	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
	1250—1210	Сильная	ν_{OCO}
ArOCOORAr	~1800	Сильная	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
	1220—1205	Сильная	ν_{OCO}
RNHCONHR'	~3300	Средняя	ν_{NN}
	1660—1635	Сильная	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
	1613—1575	Сильная	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$

Задание. Пользуясь данными табл. 3.15, предположите, по каким полосам поглощения можно отличить ИК-спектры N-метилмочевины и диэтилового эфира угольной кислоты.

III.25. ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация и номенклатура гетероциклических соединений.

2. Способы получения трех- и четырехчленных кислород- и азотсодержащих гетероциклов.

3. Строение, физические и химические свойства оксирана, оксетана, азиридина и азетидина:

- реакции нуклеофильного присоединения (A_N), протекающие с разрывом связи «гетероатом—углерод»;

- реакции N-алкилирования, N-ацилирования и N-нитро-
 зирования в ряду азотсодержащих гетероциклов.
 4. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

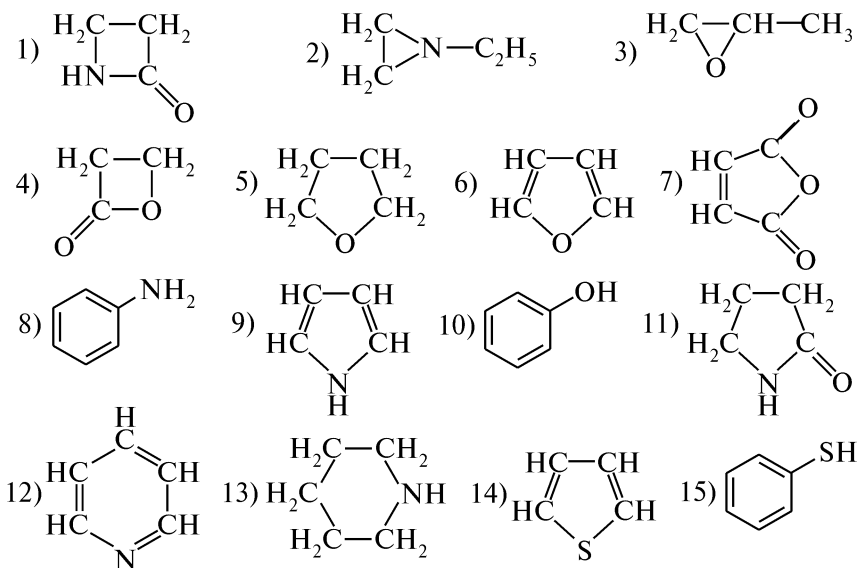
Азетидин
Азетидинон-2
Азиридин
Гетероатом

Гетероцикл
Оксетан
Оксиран

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 1) этиленоксид; 2) этиленимин; 3) N-метилазиридин; 4) 3-этил-
 оксетан; 5) N-нитроазетидин.

2. Назовите следующие соединения и укажите, какие из них
 относятся к гетероциклическим соединениям:



Среди гетероциклических соединений укажите: 1) трех-, че-
 тырех-, пяти- и шестичленные гетероциклы; 2) кислород-, азот-
 и серосодержащие гетероциклы; 3) насыщенные, ненасыщенные
 и ароматические гетероциклы.

3. Напишите уравнения реакций получения трех- и четырех-
 членных кислородсодержащих гетероциклов.

4. Напишите схемы циклизации соответствующих галогенами-
 нов, лежащих в основе получения азиридина и азетидина.

5. Объясните, почему трех-, четырехчленные кислород- и азотсо-
 держащие гетероциклы проявляют высокую реакционную способность.

6. Напишите схемы и назовите продукты взаимодействия оксирана со следующими реагентами: 1) CH_3NH_2 ; 2) HBr ; 3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H^+ ; 4) H_2O , H^+ ; 5) CH_3MgBr . Назовите продукты. Укажите, по какому механизму протекают данные реакции.

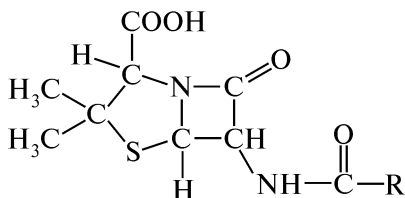
7. Сравните реакционную способность оксирана и его протонированной формы в реакциях нуклеофильного присоединения A_N . Ответ поясните.

8. Напишите схемы получения следующих соединений из оксирана: 1) диэтаноламин; 2) 2-хлорэтанол; 3) пропанол-1.

9. Напишите уравнения реакций, характеризующих основные и нуклеофильные свойства азиридина и азетидина.

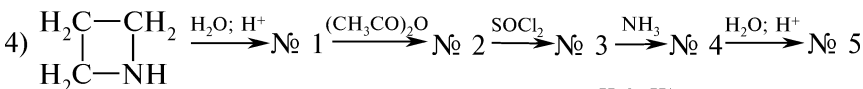
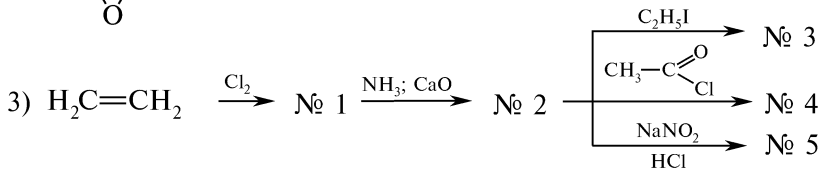
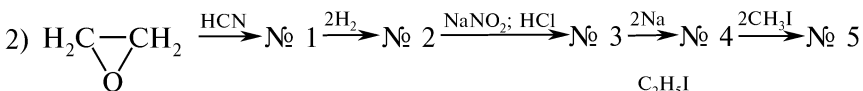
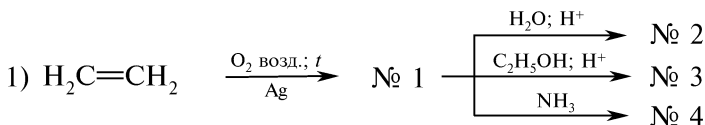
10. Напишите уравнения реакций, позволяющих получить из азетидина: 1) пропандиамин-1,2; 2) 3-аминопропанол-1; 3) 3-хлорпропанамин-1.

11. Могут ли антибиотики группы пенициллина общей формулы



существовать в кислой или щелочной среде?

12. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие схемы химических превращений:



Назовите продукты.

III.26. ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация и номенклатура пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом.
2. Ароматичность гетероциклических соединений. Понятие о гетероатоме пиррольного и пиридинового типов.
3. Кислотно-основные свойства гетероциклов.
4. Способы получения пиррола, фурана и тиофена:
 - циклизация 1,4-дикарбонильных соединений (синтез Палале—Кнорра);
 - взаимные превращения пиррола, фурана и тиофена (цикл реакций Юрьева);
 - специфические способы получения.
5. Физические и химические свойства пиррола, фурана и тиофена:
 - ацидофобность фурана и пиррола;
 - реакции электрофильного замещения (S_E);
 - восстановление;
 - окисление.
6. Специфические химические свойства пиррола и фурана. Реакционная способность калия пирролида.
7. Идентификация пиррола, фурана и тиофена.
8. Важнейшие производные пиррола, фурана и тиофена (пирролидон-2, порфин, фурфурол, биотин).
9. Индол: строение, способы получения, физические и химические свойства. Индоксил, индиго, изатин, триптофан, серотонин.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

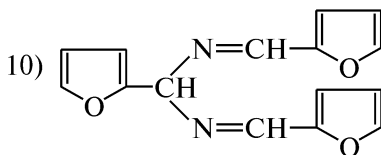
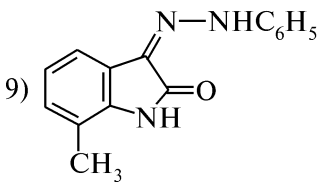
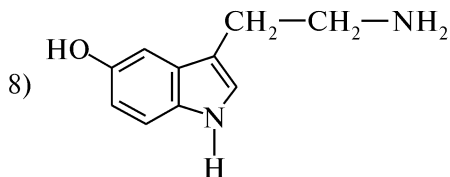
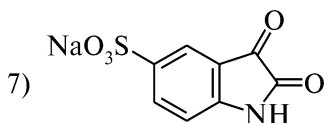
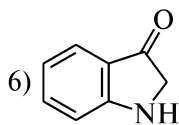
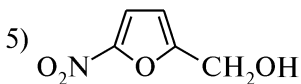
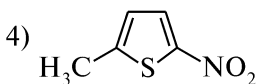
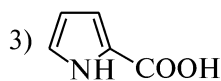
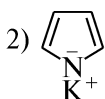
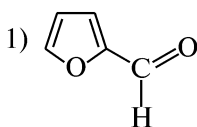
<i>Ацидофобность</i>	<i>Пиррол</i>
<i>Гетероатом пиридинового типа</i>	<i>Пирролид-анион</i>
<i>Гетероатом пиррольного типа</i>	<i>Пирролидин</i>
<i>Гетероциклы π-дефицитные</i>	<i>Пирролидон-2</i>
<i>Гетероциклы π-избыточные</i>	<i>Пирролин</i>
<i>Изатин</i>	<i>Таутомерия лактам-лактимная</i>
<i>Индиго</i>	<i>Тиофен</i>
<i>Индигокармин</i>	<i>Фуран</i>
<i>Индоксил</i>	<i>Фурфурол</i>
<i>NH-Кислота</i>	

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
1) α -метилфуран; 2) N-этилпиррол; 3) тиофен; 4) β -ацетилтиофен; 5) N-винилпирролидон-2; 6) пирролин-2; 7) пирролидин;

8) оксолан; 9) бензо[*b*]фуран; 10) β-индолилуксусная кислота; 11) триптофан; 12) индигокармин; 13) семикарбазон 5-нитро-фурфура; 14) фуруин; 15) индиго белое.

2. Назовите следующие соединения:



3. Назовите гетероциклические соединения, образующиеся при нагревании: 1) гександиона-2,5 с фосфора (V) оксидом; 2) янтарного альдегида с концентрированной серной кислотой; 3) гептандиона-2,5 с аммиаком; 4) 4-оксопентаналь с фосфора (V) сульфидом. Напишите соответствующие уравнения реакций.

4. Напишите схемы реакций, протекающих при пропускании над алюминия оксидом ($t \sim 450^\circ\text{C}$) смеси: 1) α-метилфурана с метиламином; 2) тиофена с этиламином; 3) α-метилпиррола с сероводородом; 4) 2-этилпиррола с водой. Назовите продукты.

5. Охарактеризуйте электронное строение пиррола, фурана и тиофена. Объясните, почему данные гетероциклы являются π-избыточными электронными системами и как это влияет на их реакционную способность.

6. Сопоставьте ароматичность пиррола, фурана, тиофена и бензола. Ответ поясните. Почему фуран в отличие от пиррола и тиофена наиболее легко вступают в реакцию Дильса—Альдера? Напишите уравнение реакции.

7. Сравните отношение пиррола, фурана и тиофена к действию минеральных кислот. Как влияет природа заместителя в гетероцикле на степень ацидофобности?

8. Почему пиррол, фуран и тиофен легче, чем бензол, вступают в реакции электрофильного замещения (S_E)? Напишите схе-

мы и назовите продукты нитрования, сульфирования, галогенирования и ацилирования пиррола, фурана и тиофена. Объясните основное направление реакций S_E в приведенных гетероциклических соединениях.

9. Приведите схемы и назовите продукты взаимодействия пиррола со следующими реагентами: 1) NaNH_2 ; 2) H_2O (Al_2O_3 , $\sim 450^\circ\text{C}$); 3) H_2 ($\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$); 4) 2H_2 (Pt); 5) H_2CrO_4 ; 6) CH_3MgBr ; 7) $[\text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}]\text{Cl}^-$. Какие свойства проявляет пиррол в реакциях с натрием амидом и реагентом Гриньяра?

10. Сравните отношение к действию минеральных кислот пиррола, пирролина и пирролидина. Какое из приведенных соединений обладает наиболее выраженными основными свойствами? Напишите схемы реакций пирролидина со следующими реагентами: 1) HCl ; 2) CH_3I ; 3) CH_3COCl ; 4) NaNO_2 , HCl . Назовите продукты.

11. Известно, что бензол, полученный из каменноугольной смолы, загрязнен тиофеном. Приведите схему реакции, используемую для химической очистки бензола от примеси тиофена.

12. Назовите продукты, образующиеся при взаимодействии калия пирролида со следующими реагентами: 1) йодметаном, $< 0^\circ\text{C}$; 2) ацетилхлоридом, t ; 3) углерода (IV) оксидом, t , p ; 4) хлороформом и натрия гидроксидом (реакция Раймера—Тимана). Напишите уравнения реакции.

13. С помощью какого простого и доступного метода идентифицируют пиррол и фуран? Что при этом наблюдают? Напишите схему индофениновой реакции.

14. На примере фурфурола приведите следующие схемы: 1) реакции «серебряного зеркала»; 2) восстановления; 3) нитрования; 4) аммонолиза; 5) реакции Канниццаро; 6) фууроиновой конденсации; 7) реакции Перкина; 8) конденсации Кляйзена; 9) образования оксима и фенилгидразона. Назовите продукты.

15. Назовите продукты, образующиеся в результате: 1) циклизации N -формил- o -толуидина; 2) конденсации анилина и ацетилена; 3) перегруппировки фенилгидразона ацетона. Напишите уравнения реакций.

16. Охарактеризуйте электронное строение индола. Сравните химические свойства пиррола и индола. Напишите схемы реакций индола со следующими реагентами: 1) KOH ; 2) CH_3MgBr ; 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONO}_2$; 4) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SO}_3$; 5) SO_2Cl_2 ; 6) $[\text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}]\text{Cl}^-$; 7) H_2 , Pt . Назовите продукты.

17. Объясните, почему в отличие от пиррола в молекуле индола реакции S_E протекают по β -положению. Напишите схему нитрования β -метилиндола и назовите продукт.

18. Укажите вид таутомерии и приведите схему таутомерных превращений индоксила.

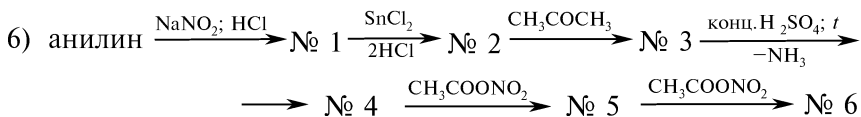
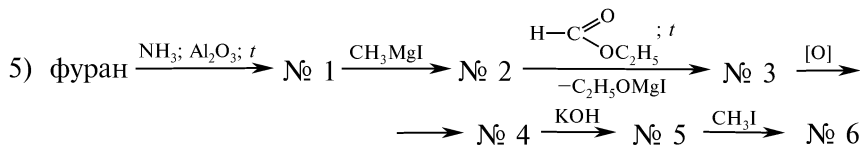
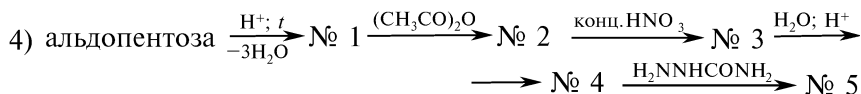
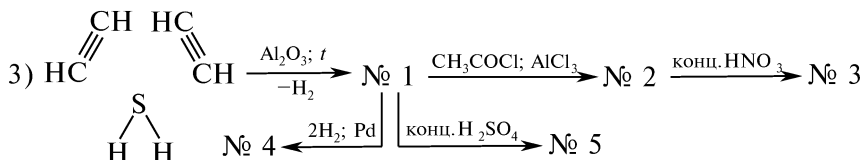
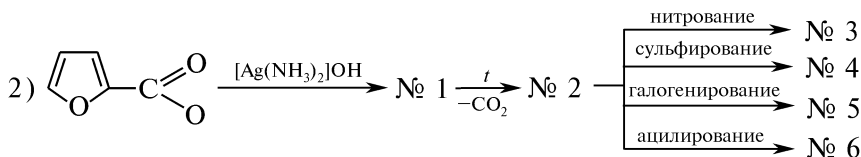
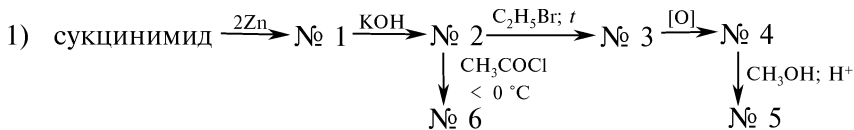
19. Предложите схему получения индиго из индоксила. Приведите схему взаимных превращений синего и белого индиго. Чем обусловлено изменение окраски в процессе этих реакций?

20. Приведите схему получения изатина из индиго. Укажите вид таутомерии и напишите таутомерные превращения изатина.

21. Напишите уравнения реакций изатина со следующими реагентами: 1) NaOH; 2) H₂NOH; 3) C₅H₅NHNH₂. Объясните, почему в молекуле изатина β-карбонильная группа более реакционноспособна.

22. Предложите схемы получения: 1) метилового эфира пиррол-2-карбоновой кислоты из пиррола; 2) 2-ацетил-5-нитрофурана из фурана; 3) 1-метилиндол-3-сульфо кислоты из анилина; 4) α-фурилакриловой кислоты из фурфуrolа. Напишите уравнения реакций и назовите промежуточные продукты.

23. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие химические превращения:

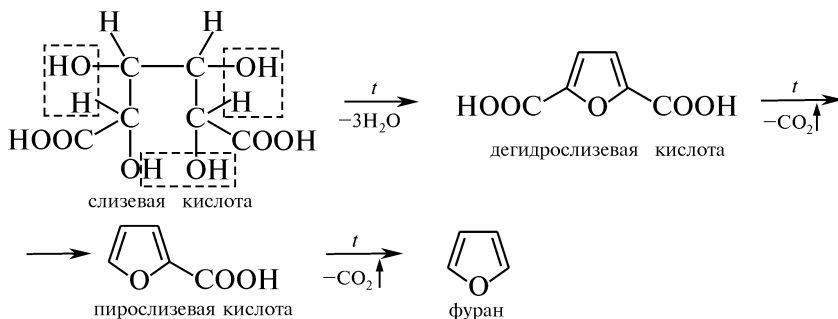


Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

Опыт 120. Получение и обнаружение фурана

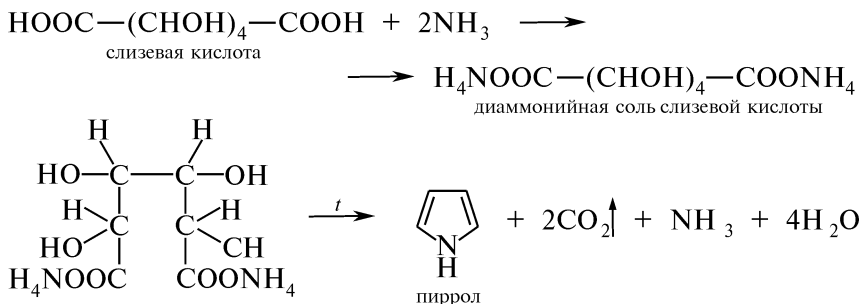
В сухую пробирку помещают около 0,5 г слизиной кислоты и нагревают до разложения. Выделяющиеся при разложении слизиной кислоты пары фурана обнаруживают с помощью сосновой лучины, смоченной концентрированной хлороводородной кислотой. В парах фурана сосновая лучина окрашивается в зеленый цвет:



Опыт 121. Получение и обнаружение пиррола

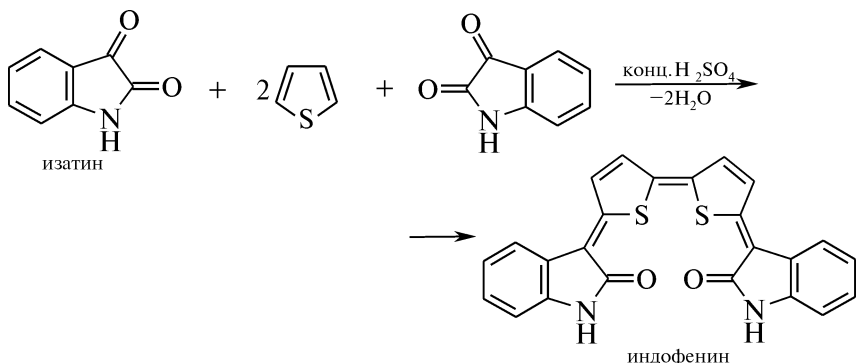
Внимание! Опыт выполняют в вытяжном шкафу!

В пробирке смешивают около 0,5 г слизиной кислоты и 1 мл концентрированного раствора аммиака, затем добавив 0,5 мл глицерина, закрепляют ее почти горизонтально в держателе штатива. Осторожно прогревают в пламени горелки нижнюю часть пробирки. Сначала выделяются пары воды, затем смесь пенится. Образующиеся летучие продукты обладают неприятным специфическим запахом. Продолжая нагревание, в пробирку вносят сосновую лучину, смоченную концентрированной хлороводородной кислотой. Выделяющиеся пары пиррола окрашивают лучину в ярко-красный цвет:



Опыт 122. Обнаружение тиофена (индофениновая реакция)

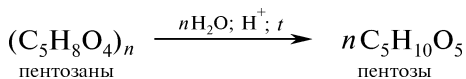
В сухой пробирке нагревают 0,5 мл тиофена, 2 капли концентрированной серной кислоты и несколько кристаллов изатина. Наблюдается появление темно-синего окрашивания раствора, обусловленного образованием индофенина:



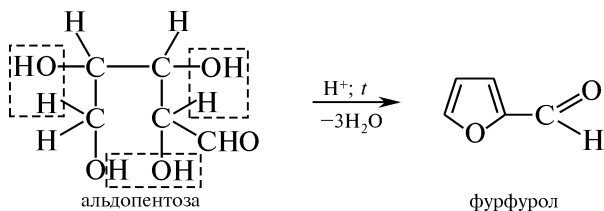
Опыт 123. Получение и обнаружение фурфурола

А. В пробирку помещают около 1 г растительного сырья (древесные опилки, отруби, подсолнечная лузга, вишневая камедь или измельченные кукурузные початки), добавляют 2 мл концентрированной хлороводородной кислоты, 2 мл воды, 2—3 капли 1 %-ного раствора железа (III) хлорида (катализатор) и помещают на водяную баню.

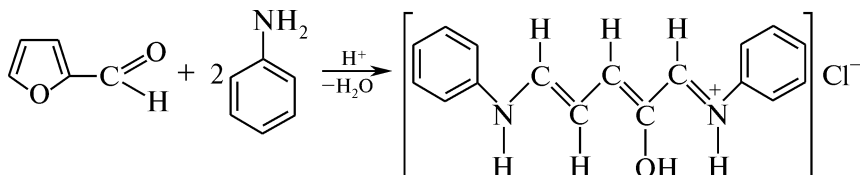
Растительное сырье содержит полисахариды — пентозаны общей формулы $(C_5H_8O_4)_n$, которые при нагревании в кислой среде гидролизуются, образуя пентозы состава $C_5H_{10}O_5$, чаще альдопентозы — ксилозу и арабинозу:



Образующиеся альдопентозы подвергаются внутримолекулярной дегидратации с образованием фурфурола:

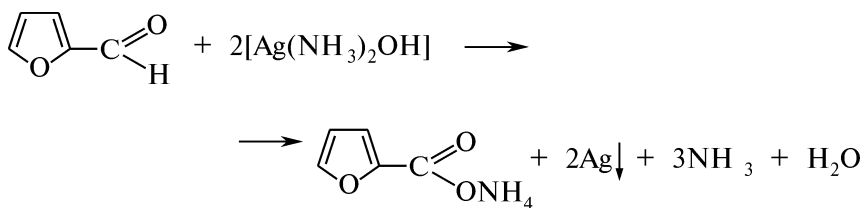


Затем в пробирку опускают полоску фильтровальной бумаги, смоченную смесью анилина и ледяной уксусной кислоты (1 : 1). В парах выделяющегося фурфурола полоска фильтровальной бумаги окрашивается в розово-красный цвет, что объясняется образованием продукта конденсации фурфурола с анилином, сопровождающимся раскрытием фуранового цикла:



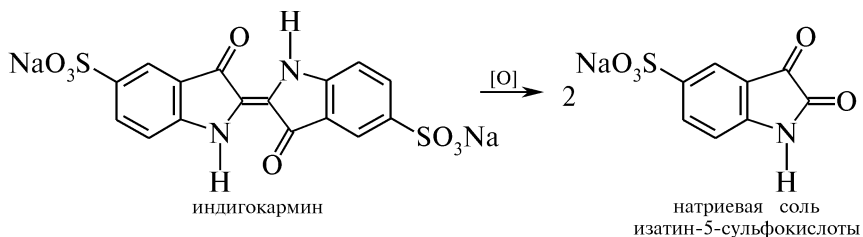
Б. В пробирку помещают 0,4 мл свежеперегнанного анилина, 0,2 мл концентрированной хлороводородной кислоты, 2 мл этанола и 2 мл свежеперегнанного фурфуrolа в 2 мл этанола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 5 мин. При охлаждении раствора наблюдают образование кристаллического осадка фиолетового цвета.

В. На предметном стекле смешивают 1 каплю раствора фурфуrolа, полученного в опыте А, с 1 каплей реактива Толленса. Фурфуrol при комнатной температуре восстанавливает аммиачный раствор серебра оксида. Наблюдают выделение свободного серебра в виде тонкого зеркального слоя или серого осадка:

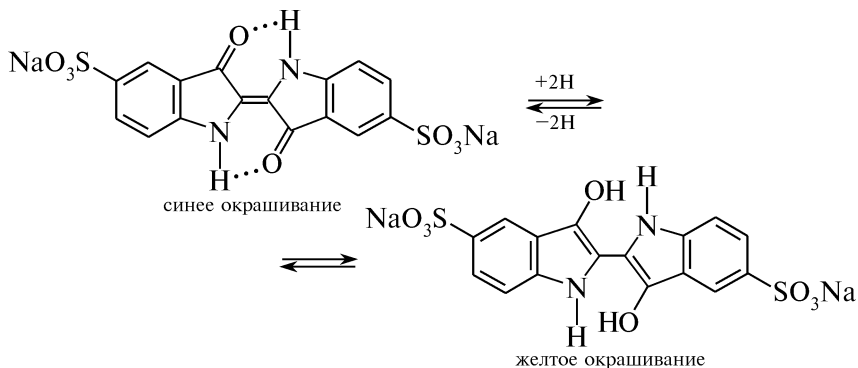


Опыт 124. Реакции индигокармина

А. Отношение к окислителям. В пробирку помещают 0,5 мл 0,5 %-ного раствора индигокармина и 2—3 капли концентрированной азотной кислоты. При комнатной температуре или слабом нагревании синяя окраска раствора изменяется на желто-коричневую:



Б. Отношение к восстановителям. В пробирку помещают по 2 капли 0,5 %-ных растворов индигокармина и глюкозы. Смесь подщелачивают 1—2 каплями 5 %-ного раствора натрия карбоната и разбавляют 5 каплями воды. Полученный раствор осторожно, без взбалтывания, нагревают в наклонно фиксированной пробирке и наблюдают постепенную смену окраски от синей, через фиолетовую, к светло-желтой. Затем пробирку энергично встряхивают. Раствор постепенно окрашивается в синий цвет. При стоянии жидкость снова желтеет. Изменение окраски повторяется до тех пор, пока в растворе будет присутствовать глюкоза, способная в щелочной среде восстанавливать индигокармин.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Напишите схемы получения пиррола и фурана, исходя из слизевой кислоты.
2. С помощью каких качественных реакций можно идентифицировать пиррол, фуран и тиофен?
3. Напишите схему получения фурфурола из природного сырья, содержащего пентозаны.
4. С помощью каких химических реакций доказывают наличие альдегидной группы в молекуле фурфурола? Напишите соответствующие уравнения реакций.
5. Охарактеризуйте отношение индигокармина к действию окислителей и восстановителей. Напишите соответствующие уравнения реакций.
6. Объясните причину изменения окраски раствора индигокармина при взаимодействии с раствором глюкозы.

III.27. ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Номенклатура и способы получения пиразола, имидазола, тиазола, оксазола и изоксазола.
2. Ароматичность пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами.
3. Физические и химические свойства пиразола, имидазола и тиазола:
 - амфотерность и азольная таутомерия диазолов;
 - основность и нуклеофильность тиазола;
 - взаимодействие с электрофильными реагентами;
 - восстановление;
 - окисление.
4. Пиразолон-5: получение, таутомерные превращения (CH₂-, OH-, NH-формы), химические свойства, производные.

5. Бензимидазол: получение, таутомерия, химические свойства, производные.

6. 2-Аминотиазол: получение, химические свойства, производные.

7. Оксазол и изоксазол: получение, химические свойства.

8. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Азольная таутомерия

Азолы

Бензимидазол

Изоксазол

Имидазол

Оксазол

Пиразол

Пиразолон-5

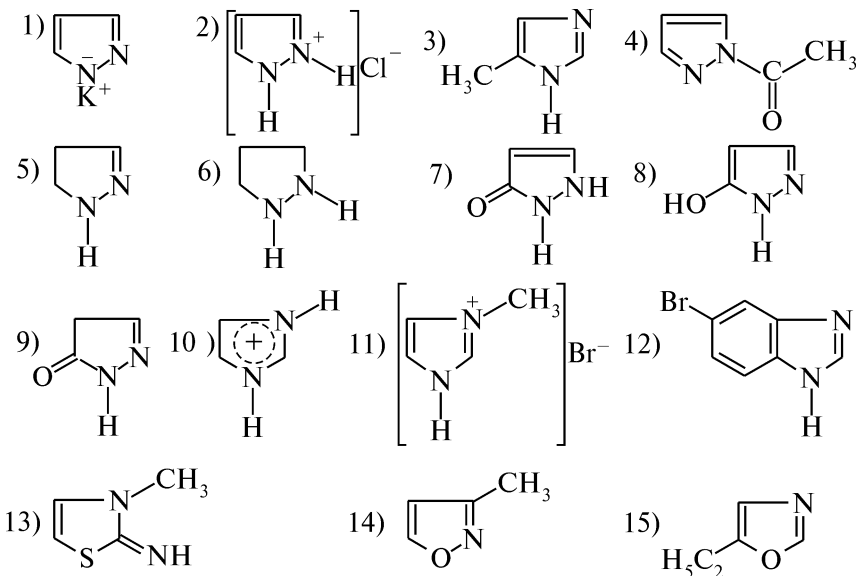
Тиазол

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- 1) 1,2-диазол; 2) 1,3-тиазол; 3) 1,2-оксазол; 4) 4-аминопиразол;
 5) 2,4-диметилтиазол; 6) 5(6)-нитробензимидазол; 7) тиазолия хлорид;
 8) 2-амино-4-метилтиазол; 9) имидазол-4-сульфокислота; 10) 2,3-диметил-1-фенилпиразолон-5;
 11) 4-нитрозоантипирин; 12) 2,5-диэтилоксазол; 13) 3,5-диметилизоксазол.

2. Назовите приведенные соединения:



3. Укажите, какие из нижеприведенных гетероциклических соединений обладают ароматичностью: 1) пиразол; 2) бензимидазол; 3) тиазол; 4) пиразолидин; 5) оксазол; 6) 2-пиразолин; 7) тиазолидин; 8) изоксазол. Определите тип гибридизации гетероатомов в молекулах.

4. Дайте определение понятию «азолы». Охарактеризуйте электронное строение пиразола, имидазола, тиазола, оксазола и изоксазола.

5. Объясните, какое влияние на химические свойства оказывает атом азота пиридинового типа в молекулах пиразола и имидазола в сравнении с пирролом.

6. Приведите схемы азольной таутомерии 3-метилпиразола, 5-метилимидазола и укажите равноценные положения в циклах.

7. Напишите схемы реакций, подтверждающие амфотерный характер пиразола и имидазола.

8. Напишите уравнения возможных реакций пиразола и имидазола со следующими реагентами: 1) HCl ; 2) KOH ; 3) CH_3I ; 4) CH_3COCl ; 5) конц. HNO_3 , t ; 6) конц. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ (олеум); 7) Br_2 (H_2O); 8) Cl_2 ; 9) 2H ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$); 10) 2H_2 (Pt); 11) $2\text{H}_2\text{O}_2$. Назовите продукты.

9. Приведите схему таутомерных превращений пиразолона-5 (CH_2^- , OH^- , NH -формы).

10. Напишите схемы последовательных превращений, позволяющих исходя из ацетоуксусного эфира и фенилгидразина осуществить синтез антипирина и амидопирина.

11. Изобразите структурные формулы и укажите химические названия лекарственных препаратов — производных пиразолона-5 (антипирин, амидопирин, анальгин). Напишите схемы реакций, позволяющих отличить данные препараты друг от друга.

12. Приведите схему ферментативного декарбоксилирования гистидина [α -амино- β -(имидазоллил-4)-пропионовой кислоты]. Назовите продукт и укажите его значение в обменных процессах организма.

13. Предложите схему синтеза бензимидазола из *o*-фенилендиамина и соответствующей карбоновой кислоты. Напишите схемы взаимодействия бензимидазола со следующими реагентами: 1) HCl ; 2) NaOH ; 3) CH_3I ; 4) конц. HNO_3 , t ; 5) конц. H_2SO_4 , t . Назовите продукты.

14. Сравните кислотные и основные свойства имидазола и бензимидазола. Ответ поясните. Приведите схему таутомерных превращений бензимидазола.

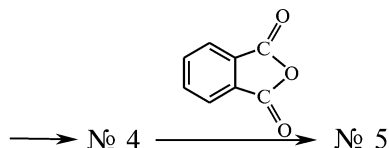
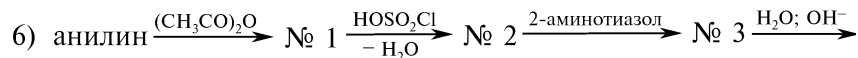
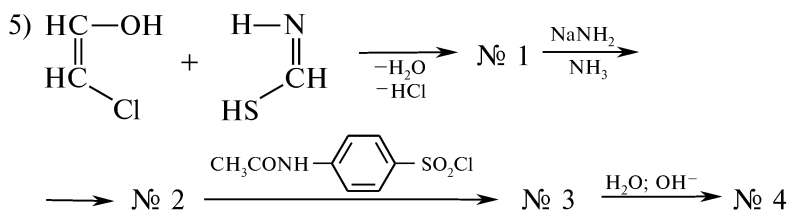
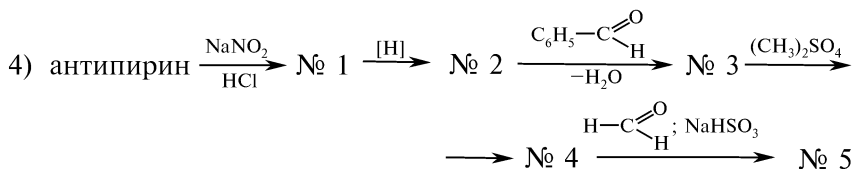
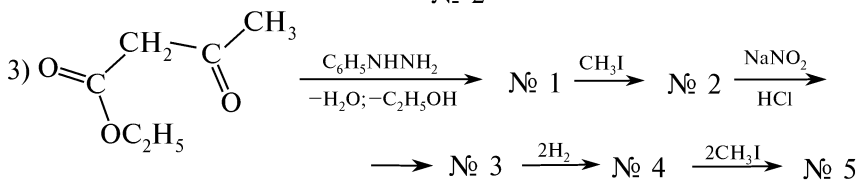
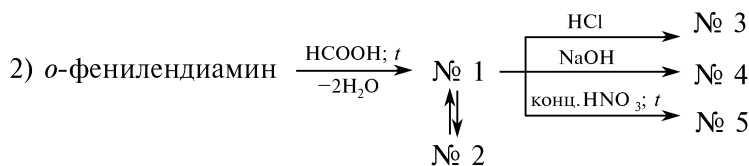
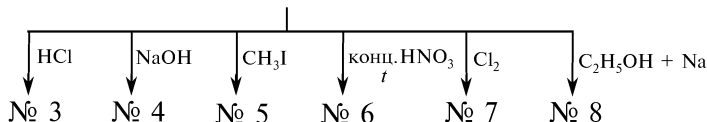
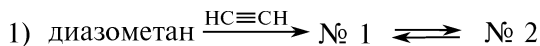
15. Приведите схему синтеза тиазола из хлоруксусного альдегида и тиоформамида. В каких таутомерных формах взаимодействуют исходные соединения в условиях синтеза Ганча?

16. Напишите схемы реакций 4-метилтиазола со следующими реагентами: 1) HCl ; 2) CH_3I ; 3) NaNH_2 , t ; 4) конц. HNO_3 , t ; 5) CH_3COOH . Назовите продукты.

17. Приведите схему получения 2-аминотиазола (синтез Ганча). Напишите схемы взаимодействия 2-аминотиазола со следующими реагентами: 1) HCl ; 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$; 3) CH_3COCl ; 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$. Назовите продукты.

18. Приведите схемы получения: 1) оксазола — циклодегидратацией α -ацетиламинопропанона в присутствии минеральных кислот; 2) изоксазола — реакцией 1,3-дикарбонильных соединений с гидросиламином.

19. Напишите уравнения реакций, позволяющие осуществить следующие схемы химических превращений:

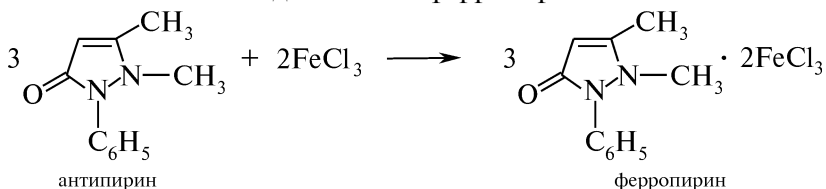


Назовите продукты.

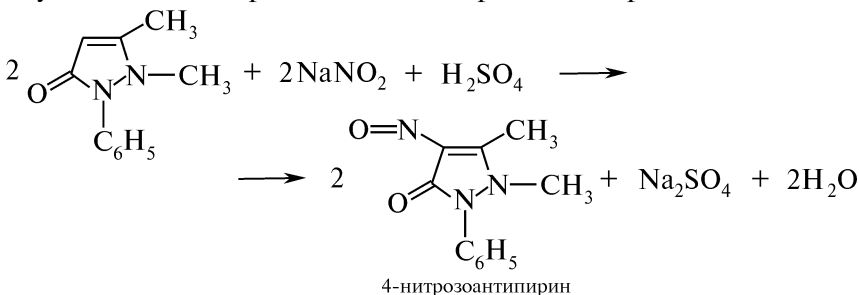
ПРАКТИКУМ

Опыт 125. Качественные реакции на антипирин

А. В пробирке в 4 каплях воды растворяют несколько кристаллов антипирина. К полученному раствору добавляют 1 каплю 1 %-ного раствора железа (III) хлорида и наблюдают появление интенсивно-оранжевого окрашивания, обусловленного образованием комплексного соединения — ферропирин:

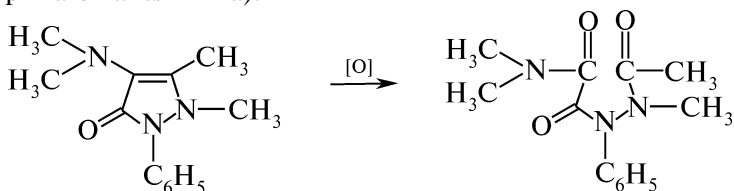


Б. В пробирке в 4 каплях воды растворяют несколько кристаллов антипирина. К полученному раствору добавляют 1 каплю 10 %-ного раствора натрия нитрита и 3 капли разведенной серной кислоты. Наблюдают появление изумрудно-зеленого окрашивания, обусловленного образованием 4-нитрозоантипирина:

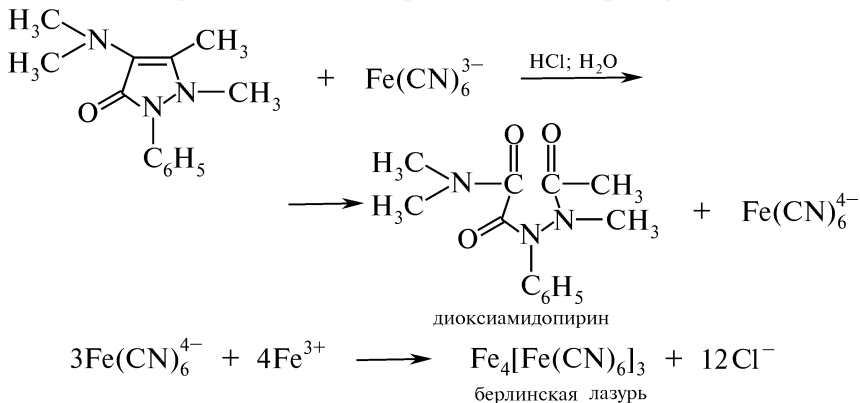


Опыт 126. Качественные реакции на амидопирин

А. В пробирке в 4 каплях воды растворяют несколько кристаллов амидопирина. К полученному раствору добавляют 1 каплю 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Появляется синее, быстро исчезающее окрашивание. В пробирку добавляют еще 3 капли 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Образуется хлопьевидный коричневый осадок. При последующем подкислении содержимого пробирки 2 каплями разведенной хлороводородной кислоты осадок растворяется, а раствор приобретает неисчезающее интенсивное сине-фиолетовое окрашивание (отличительная реакция амидопирина от анальгина):



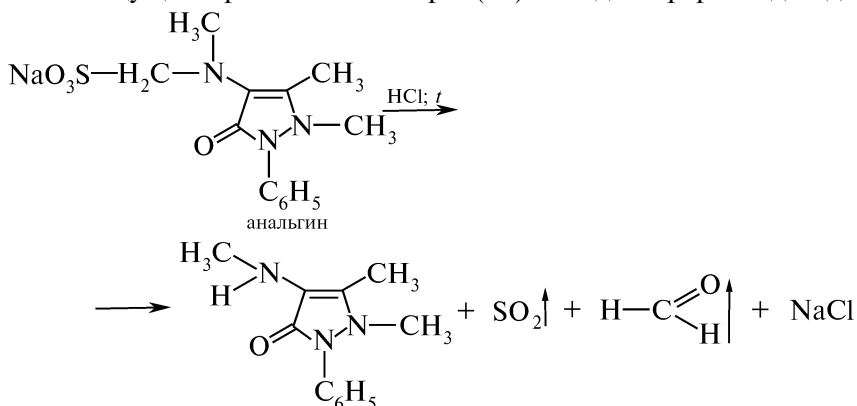
Б. В пробирке в 4 каплях воды растворяют несколько кристаллов амидопирина. К полученному раствору добавляют 10 капель свежеприготовленного раствора калия гексацианоферрата (III) $K_3Fe(CN)_6$ и 1 каплю 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Наблюдают появление темно-синего окрашивания раствора, обусловленного образованием берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (отличительная реакция амидопирина от антипирина):



Опыт 127. Качественные реакции на аналгин

А. В пробирке в 4 каплях воды растворяют несколько кристаллов аналгина и добавляют 1 каплю 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Наблюдают появление темно-синего окрашивания, переходящего в темно-зеленое, а затем в желтое.

Б. В пробирку помещают несколько кристаллов аналгина, 5 капель воды и 4 капли 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты. Содержимое пробирки нагревают в течение 2 мин на водяной бане. Ощущают резкий запах серы (IV) оксида и формальдегида:



Затем в пробирку к охлажденному раствору добавляют 2 капли 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Наблюдают постепенное появление желто-красного окрашивания. Данная реакция позволяет отличить аналгин от других препаратов группы пиразолона-5.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Напишите структурные формулы и приведите химические названия лекарственных препаратов группы пиразолона-5.
2. С помощью каких качественных реакций можно отличать антипирин, амидопирин и анальгин друг от друга? Напишите схемы реакций.
3. Почему при действии азотистой кислоты амидопирин в отличие от антипирина окисляется, а не подвергается нитрозированию?

III.28. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ. ПИРИДИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Номенклатура пиридина и его производных.
2. Способы получения пиридина и его гомологов.
3. Физические и химические свойства пиридина:
 - реакции, протекающие с участием гетероатома;
 - реакции замещения атомов водорода пиридинового цикла (электрофильное (S_E) и нуклеофильное (S_N) замещения);
 - восстановление;
 - окисление.
4. N-Оксид пиридина: строение, отношение к электрофильным и нуклеофильным реагентам.
5. Пиколины: получение, свойства.
6. Гидроксипиридины и аминопиридины: способы получения, таутомерия, химические свойства.
7. Пиридинкарбоновые кислоты: номенклатура, способы получения, химические свойства, важнейшие функциональные производные.
8. Идентификация пиридина и его производных.
9. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

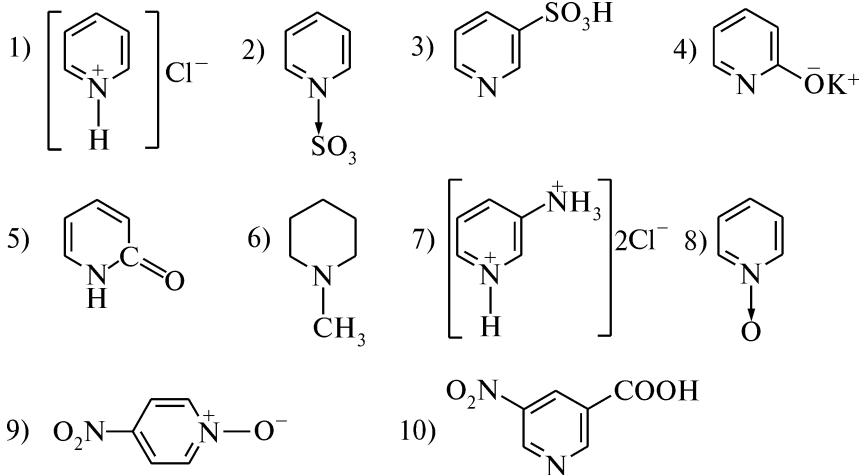
Амино-иминная таутомерия
Аминопиридины
Гидроксипиридины
N-Оксид пиридина
Пиколины
Пиперидин

Пиридин
Пиридиния соли
Пиридинкарбоновые кислоты
Пиридиновый атом азота
Пиридоны

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
1) β -пиколин; 2) N-оксид пиридина; 3) пиридиния сульфат;
4) γ -этилпиридин; 5) N-метилпиридиния йодид; 6) N-ацетилпиридиния хлорид; 7) изоникотиновая кислота; 8) пиридинол-2;
9) пиридон-4; 10) пиридинамин-3; 11) пиперидиния хлорид.

2. Назовите приведенные соединения:



3. Напишите схемы получения пиридина из: 1) ацетилена и циановодородной кислоты; 2) соответствующих альдегидов и аммиака.

4. Охарактеризуйте электронное строение пиридина. Объясните, почему пиридин является π -дефицитной ароматической системой.

5. Напишите схемы возможных реакций пиридина с следующими реагентами: 1) HBr ; 2) конц. H_2SO_4 , 0°C ; 3) конц. H_2SO_4 , SO_3 , HgSO_4 , t ; 4) KNO_3 , конц. H_2SO_4 , t ; 5) Br_2 (CCl_4); 6) Br_2 , SO_3 , t ; 7) KMnO_4 (H_2O); 8) CH_3COOH ; 9) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; 10) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; 11) CH_3COCl (AlCl_3); 12) KOH (H_2O); 13) $\text{KOH}_{(\text{тв})}$, t ; 14) NaNH_2 , $\text{NH}_{3(\text{ж})}$. Назовите продукты

6. Отметьте сходство и различия в химических свойствах бензола и пиридина. Объясните, почему пиридин не вступает в реакцию алкилирования и ацилирования по Фриделю—Крафтсу.

7. Сравните реакционную способность пиррола и пиридина. Объясните различное отношение циклов к действию минеральных кислот. Напишите схемы нитрования, сульфирования, галогенирования пиррола и пиридина. Назовите продукты.

8. Приведите схему получения N-оксида пиридина. Сравните отношение пиридина и N-оксида пиридина к действию электрофильных и нуклеофильных реагентов. Напишите схемы нитрования, сульфирования, аминирования, гидроксирования и ацилирования N-оксида пиридина. Назовите продукты.

9. Напишите схемы частичного и полного восстановления пиридина. Укажите условия. Назовите продукты и объясните причину различий в основности пиридина и пиперидина.

10. Приведите схемы получения α -, β - и γ -пиколинов из соответствующих альдегидов и аммиака. Назовите исходные соедине-

ния. Объясните, почему α - и γ -пиколины в отличие от β -пиколина: 1) вступают в реакцию конденсации с альдегидами и кетонами; 2) при действии натрия амида образуют металлоорганические соединения.

11. Напишите схемы реакций α -пиколина со следующими реагентами: 1) бензальдегидом в присутствии цинка хлорида при нагревании; 2) натрия амидом с последующим алкилированием йодметаном; 3) хлороводородной кислотой; 4) надуксусной кислотой; 5) калия перманганатом. Назовите продукты.

12. Приведите схемы получения α -, β - и γ -гидроксипиридинов из пиридина. Напишите возможные таутомерные превращения гидроксипиридинов.

13. Объясните, почему при взаимодействии 3-гидроксипиридина с железа (III) хлоридом, в отличие от его изомеров, появляется более интенсивное пурпурное окрашивание.

14. Напишите схемы взаимодействия α -, β - и γ -гидроксипиридинов со следующими реагентами: 1) KNO_3 , конц. H_2SO_4 , t ; 2) CH_3I . Назовите продукты.

15. Приведите схемы получения α -, β - и γ -аминопиридинов из пиридина. Напишите возможные таутомерные превращения аминопиридинов.

16. Охарактеризуйте основные центры в молекулах аминопиридинов. Напишите схемы взаимодействия α -, β - и γ -аминопиридинов со следующими реагентами: 1) хлороводородная кислота; 2) йодметан; 3) ацетилхлорид. Назовите продукты. Объясните имеющиеся различия в направлении реакций.

17. Приведите примеры реакций электрофильного замещения S_E в ряду α -, β - и γ -аминопиридинов. Назовите продукты.

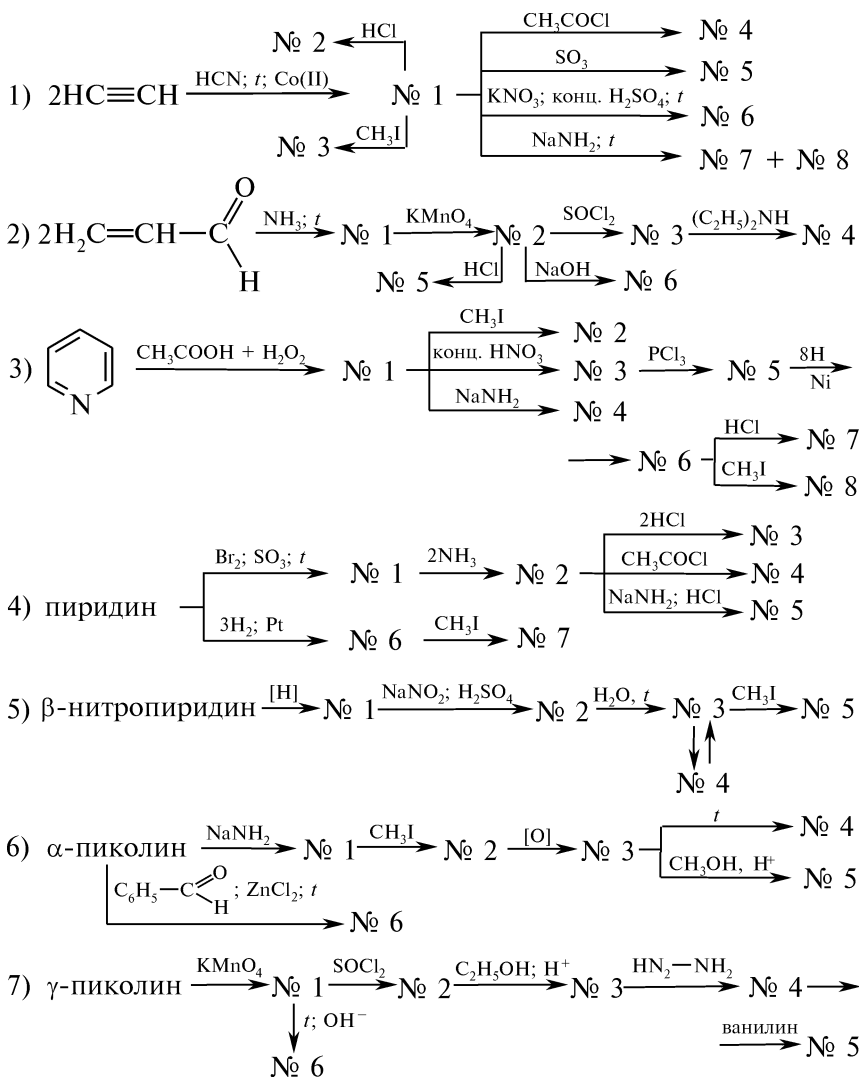
18. Напишите схемы получения пиридинкарбоновых кислот исходя из соответствующих пиколинов. Приведите реакции, подтверждающие амфотерный характер пиридинкарбоновых кислот.

19. Расположите приведенные карбоновые кислоты в порядке возрастания кислотности и объясните различие в величинах их pK_a (в воде): пиколиновая (1,50), никотиновая (2,07), изоникотиновая (1,80) и бензойная (4,17) кислоты.

20. Напишите схемы реакций никотиновой кислоты со следующими реагентами: 1) HCl ; 2) CH_3I ; 3) CH_3COCl ; 4) NaOH (H_2O); 5) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H^+ ; 6) SOCl_2 ; 7) NH_3 , t ; 8) t , OH^- . Назовите продукты.

21. Напишите схемы последовательных реакций, позволяющих получить: 1) диэтиламид никотиновой кислоты из соответствующего пиколина; 2) изониазид (гидразид изоникотиновой кислоты) из γ -этилпиридина; 3) фтивазид (4-гидокси-3-метоксibenзилиденгидразид изоникотиновой кислоты) из соответствующей пиридинкарбоновой кислоты. Назовите промежуточные соединения.

22. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие схемы химических превращений:



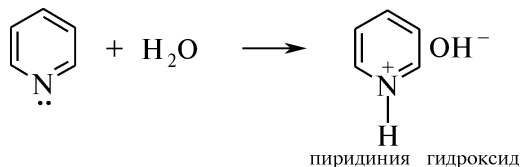
Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

Внимание! Опыты выполняют в вытяжном шкафу!

Опыт 128. Реакции пиридина

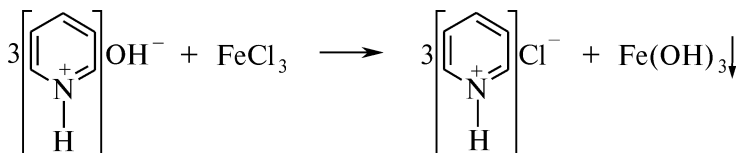
В пробирку помещают 2 капли пиридина и 10 капель воды. Ощущают характерный запах пиридина. Наблюдают образование гомогенного раствора, который используют для проведения последующих опытов. Пиридин смешивается с водой в любых соотношениях, взаимодействуя с ней:



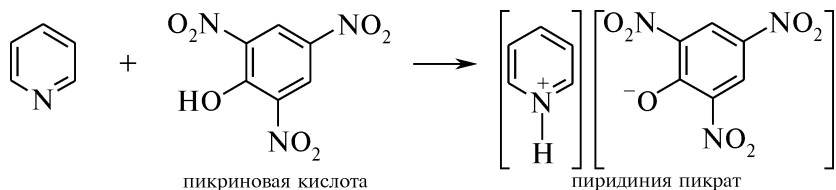
А. На полоску красной лакмусовой бумаги наносят с помощью стеклянной палочки каплю водного раствора пиридина и наблюдают появление синего окрашивания. Водный раствор пиридина имеет щелочную реакцию.

Б. В пробирку помещают 2 капли водного раствора пиридина и 1 каплю 1 %-ного раствора железа (III) хлорида. Наблюдают образование буро-коричневого осадка железа (III) гидроксида.

Эта реакция подтверждает наличие пиридиния гидроксида в водном растворе пиридина:



В. В пробирку помещают 1 каплю водного раствора пиридина и 2 капли насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. Содержимое пробирки встряхивают и наблюдают образование желтых игольчатых кристаллов пиридиния пикрата:

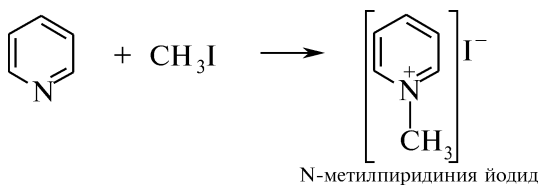


Полученный кристаллический осадок соли растворим в избытке пиридина.

Г. В пробирку помещают 2 капли водного раствора пиридина и 4 капли 10 %-ного раствора танина. Наблюдают образование белого осадка.

Опыт 129. Образование четвертичной аммониевой соли пиридина

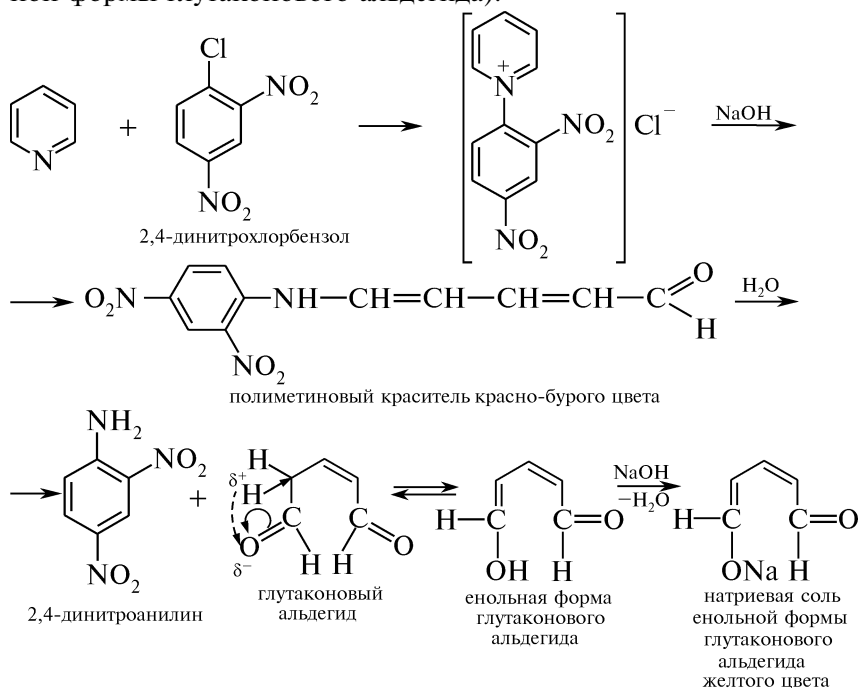
В пробирку помещают по 2 капли пиридина и йодметана. Однородная смесь разогревается, желтеет, мутнеет и расслаивается. Наблюдают выделение быстро твердеющего масла:



Опыт 130. Образование глутаконового альдегида (реакция Цинце)

В пробирку помещают 3 капли пиридина, несколько кристаллов 2,4-динитрохлорбензола и 3 мл 95 %-ного этанола. Полученную смесь кипятят в течение 2—3 мин и охлаждают.

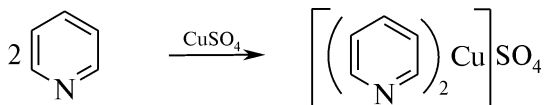
В пробирку добавляют 2 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида и наблюдают появление красно-бурой окраски малоустойчивого полиметинового красителя, который в результате гидролиза превращается в глутаконовый альдегид. Постепенно окраска раствора становится желтой (образование натриевой соли енольной формы глутаконового альдегида):



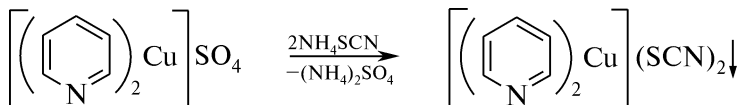
Данная реакция характерна для производных пиридина со свободными α - и α' -положениями.

Опыт 131. Образование тройного комплексного соединения пиридина

В пробирку помещают 2 мл 1 %-ного раствора пиридина и 1 каплю 10 %-ного раствора меди (II) сульфата. Наблюдают образование комплексного соединения интенсивно-синего цвета:



К полученному окрашенному раствору добавляют 4 капли 20 %-ного раствора аммония роданида и наблюдают появление ярко-зеленого осадка тройного комплексного соединения:



Данная реакция используется для доказательства подлинности пиридина и его производных.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Почему водный раствор пиридина изменяет окраску красной лакмусовой бумаги?
2. Напишите схему взаимодействия водного раствора пиридина с железом (III) хлоридом.
3. Какие свойства пиридин проявляет в реакции с пикриновой кислотой и йодметаном? Напишите уравнения реакций и назовите продукты.
4. С помощью какой химической реакции можно подтвердить наличие пиридинового цикла со свободными α - и α' -положениями?
5. Напишите схему образования комплексной соли пиридина, образующейся при взаимодействии с медью (II) сульфатом и последующем добавлении аммония роданида. Можно ли использовать данную реакцию для доказательства подлинности пиридина и его производных?

III.29. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ. ХИНОЛИН, ИЗОХИНОЛИН, АКРИДИН

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Номенклатура и электронное строение хинолина, изохинолина и акридина.
2. Получение хинолина и его производных. Синтез Скраупа и синтез Дёбнера—Миллера.
3. Получение изохинолина. Синтез Бишлера—Напиральского.
4. Синтетические способы получения акридина и его производных.
5. Физические и химические свойства хинолина, изохинолина и акридина:
 - реакции, протекающие с участием гетероатома;
 - реакции электрофильного замещения (S_E), особенности их протекания и правила ориентации в хинолиновом и изохинолиновом ядре;
 - реакции нуклеофильного замещения (S_N);
 - восстановление;
 - окисление.
6. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

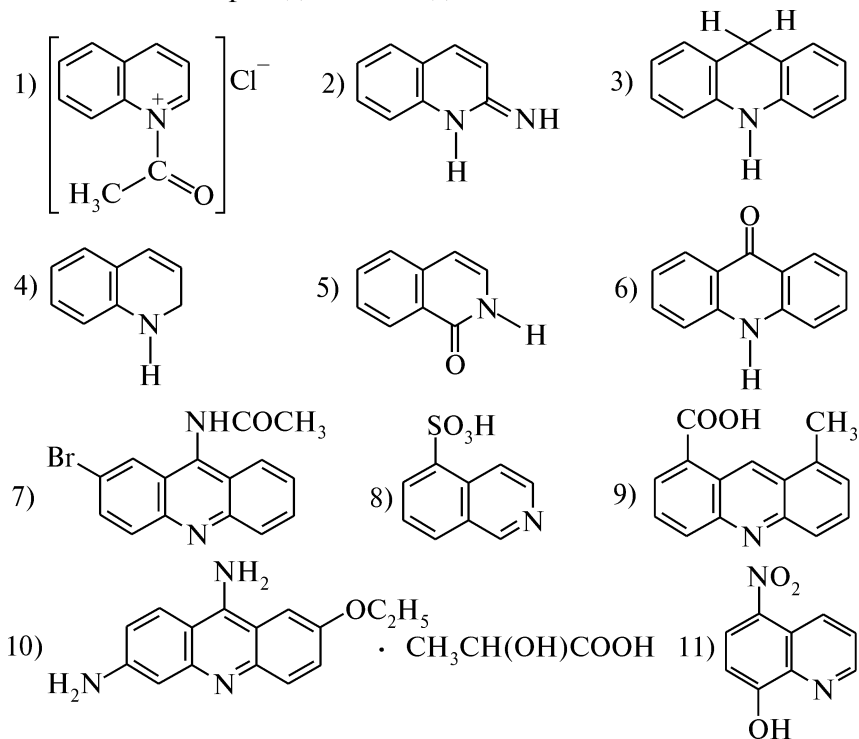
Азааналоги антрацена
Азааналоги нафталина
Акридин
Акридин
Изохинолин

N-Оксиды азинов
Синтез Бишлера—Напиральского
Синтез Дёбнера—Миллера
Синтез Скраупа
Хинолин

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) бензо[*b*]пиридин; 2) бензо[*c*]пиридин; 3) 8-гидроксихинолин; 4) 8-гидрокси-7-йод-5-хлорхинолин; 5) дибензо[*b,e*]пиридин; 6) 6,9-диамино-2-этоксиакридин; 7) 9-(4'-диэтиламино-1'-метил-бутиламино)-2-метокси-6-хлоракридина дигидрохлорид; 8) 3,6-диамино-10-метилакридиния хлорид; 9) 2,3-хинолиндикарбоновая кислота. Приведите другие возможные названия указанных соединений.

2. Назовите приведенные соединения:



3. Используя синтез Скраупа, напишите схемы получения следующих соединений: 1) 8-гидроксихинолина; 2) 6-метокси-8-нитрохинолина; 3) 8-гидрокси-5-нитрохинолина.

4. Напишите схемы реакций, последовательное осуществление которых приводит к превращению: 1) *o*-аминофенола в хинозол

(8-гидроксихинолина сульфат); 2) 4-метокси-2-нитроанилина в 8-амино-6-метоксихинолин (полупродукт в синтезе плазмоцида и хиноцида — противомаларийных препаратов); 3) 2-(*n*-гидрокси-фенил)-антрапиловой кислоты в этакридина лактат (риванол). Укажите условия протекания реакций.

5. Расположите в ряд по убыванию основности конденсированные азины, если pK_{BH^+} в воде (20 °С) составляет: пиридина — 5,25; хинолина — 4,94; изохинолина — 5,42; акридина — 1,60. Ответ поясните.

6. Сравните основность приведенных соединений и объясните имеющиеся различия: 1) хинолин ($pK_{BH^+} = 4,94$) и 4-аминохинолин ($pK_{BH^+} = 8,46$); 2) 2-аминохинолин ($pK_{BH^+} = 7,37$) и 3-аминохинолин ($pK_{BH^+} = 4,95$); 3) 2-аминохинолин ($pK_{BH^+} = 7,37$) и 4-аминохинолин ($pK_{BH^+} = 8,46$).

7. Обладает ли 8-гидроксихинолин амфотерным характером? Напишите схемы реакций 8-гидроксихинолина с раствором серной кислоты, солями меди (II) и железа (III). Назовите продукты и укажите их применение.

8. Сравните реакционную способность пиррола, пиридина, хинолина и акридина в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения. Какие из указанных реакций наиболее характерны для приведенных гетероциклов? Ответ поясните.

9. На примере реакций нитрования и сульфирования объясните правила ориентации в хинолиновом и изохинолиновом ядрах.

10. Напишите схемы взаимодействия хинолина со следующими реагентами: 1) хлороводородная кислота; 2) серная кислота (на холоду); 3) йодметан; 4) нитрующая смесь; 5) натрия амид; 6) калия гидроксид. Укажите условия. Назовите продукты. Приведите механизмы нитрования и аминирования хинолина.

11. Напишите схему синтеза 8-гидроксихинолина из хинолина. Охарактеризуйте химические свойства полученного продукта. Напишите химические формулы лекарственных препаратов — производных 8-гидроксихинолина.

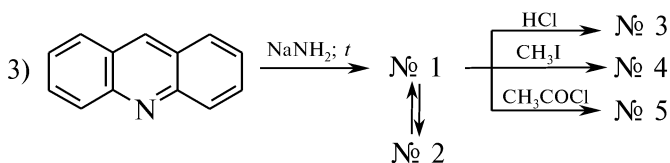
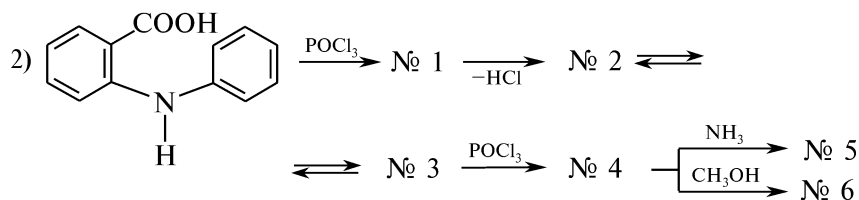
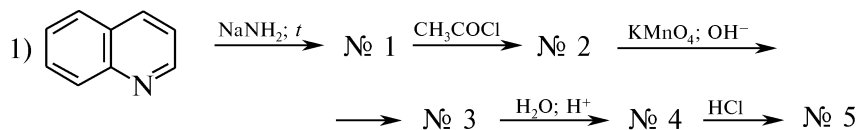
12. Напишите схемы реакций изохинолина со следующими реагентами: 1) HCl; 2) CH₃I; 3) CH₃COCl; 4) конц. H₂SO₄ (на холоду); 5) конц. H₂SO₄, 220 °С; 6) конц. HNO₃, конц. H₂SO₄; 7) KOH, *t*; 8) NaNH₂, *t*; 9) CH₃COOH, H₂O₂; 10) KMnO₄ (OH⁻); 11) [H], Ni. Назовите продукты.

13. Приведите схему синтеза акридина на основе: 1) конденсации дифениламина с муравьиной кислотой; 2) циклизации *N*-фенилантрапиловой кислоты. Назовите промежуточные продукты.

14. Напишите схемы реакций акридина со следующими реагентами: 1)) HCl; 2) CH₃I; 3) CH₃COCl; 4) KOH, *t*; 5) NaNH₂, *t*; 6) [H], Ni; 7) CH₃COOH, H₂O₂; 8) KMnO₄ (OH⁻); 9) K₂Cr₂O₇ (CH₃COOH). Назовите продукты.

15. Объясните, почему в молекуле 9-хлоракридина атом галогена подвижен и легко замещается. Напишите схемы реакций 9-хлоракридина со следующими реагентами: 1) NH_3 ; 2) CH_3OH ; 3) H_2O , t ; 4) H_2 , Ni . Назовите продукты.

16. Напишите уравнения реакций, позволяющие осуществить следующие схемы химических превращений:



Назовите продукты.

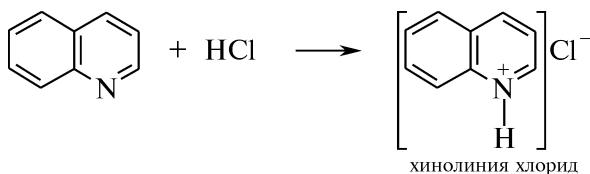
ПРАКТИКУМ

Внимание! Опыты выполняют в вытяжном шкафу!

Опыт 132. Реакции хинолина

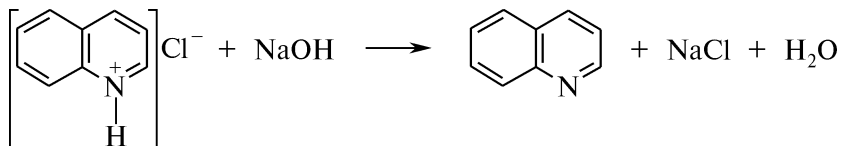
А. В пробирку помещают 0,5 мл хинолина и 3 мл воды. Содержимое пробирки энергично встряхивают. Хинолин малорастворим в холодной воде (6 : 100). После отстаивания водно-хинолиновой смеси тяжелые капли хинолина опускаются на дно пробирки, а водный раствор сливают и используют для проведения опытов.

Б. В пробирку помещают 2—3 капли хинолина и по каплям при встряхивании до получения гомогенного раствора добавляют концентрированную хлороводородную кислоту:



Хинолин при взаимодействии с сильными кислотами образует хорошо растворимые в воде соли. При добавлении в пробирку не-

скольких капель 10 %-ного раствора натрия гидроксида наблюдают выделение капель хинолина:

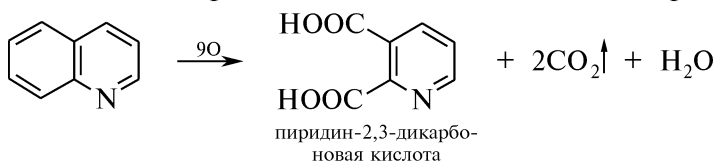


Для хинолина характерны реакции, аналогичные пиридину (см. опыт 128). Реакции проводят с насыщенным водным раствором хинолина.

В. С лакмусовой бумагой и железа (III) хлоридом. Основные свойства хинолина слабо выражены.

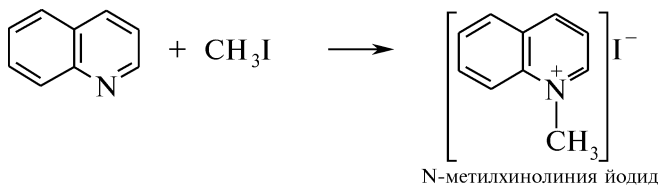
Г. Взаимодействие с пикриновой кислотой и раствором танина. Наблюдают образование желтого осадка хинолиния пикрата и белого осадка с танином.

Д. Окисление хинолина калия перманганатом в щелочной среде. В пробирку помещают 0,2 мл насыщенного водного раствора хинолина, по 2 капли 2 %-ного раствора калия перманганата и 5 %-ного раствора натрия карбоната. Содержимое пробирки встряхивают и нагревают в пламени горелки. Наблюдают обесцвечивание раствора:



Опыт 133. Образование четвертичной аммониевой соли хинолина

В пробирку помещают по 2 капли хинолина и йодметана. Пробирку слегка нагревают в пламени горелки. Наблюдают выделение быстро твердеющего желтого масла:



Опыт 134. Флуоресценция водных растворов акридина и его производных

В пробирку помещают 5 мл 0,2 %-ного раствора этакридина лактата. В проходящем свете наблюдают зеленую флуоресценцию раствора.

Сильно разбавленные растворы акридина и его солей имеют фиолетовую флуоресценцию. Цвета флуоресценции замещенных гомологов акридина изменяются от фиолетово-голубого до оранжевого. Данное свойство используется для установления подлинности некоторых лекарственных препаратов акридинового ряда.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Сравните основные свойства пиридина и хинолина.
2. Напишите схемы взаимодействия пиридина и хинолина со следующими реагентами: 1) хлороводородная кислота; 2) йодэтан; 3) пикриновая кислота. Укажите реакции, в которых гетероциклы проявляют основные или нуклеофильные свойства.
3. Сравните отношение пиридина, хинолина и их гомологов к действию калия перманганата. Напишите соответствующие уравнения реакций.
4. С какой целью в фармацевтическом анализе используют способность препаратов акридинового ряда флуоресцировать?

III.30. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ. ПИРАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Номенклатура и изомерия шестичленных гетероциклов с атомом кислорода.
2. Получение и свойства гетероциклов группы пирана. α - и γ -пироны. Соли пирилия и их ароматичность.
3. Синтез и химические свойства конденсированных производных пиранов (кумарин, хромон).
4. Важнейшие представители производных хромона (флаван, изофлаван). Понятие о флавоноидах. Применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Изофлаван

Кумарин

α -Пиран

γ -Пиран

Пирилий-ион

α -Пиран

γ -Пиран

Соли пироксония (пирилия)

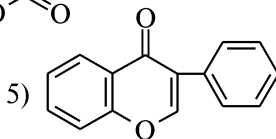
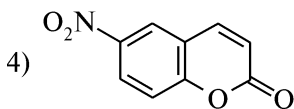
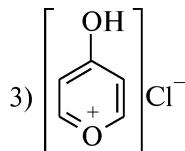
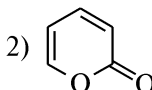
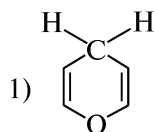
Флаван

Флавоноиды

Хромон

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) α -пиран; 2) γ -пиран; 3) 4-метоксипирилия йодид; 4) 4-гидроксикумарин; 5) бензо[*b*]пиран-4; 6) 2-фенилхромон.
2. Назовите приведенные соединения:



3. Объясните, почему: 1) пираны неустойчивы, а α - и γ -пираны являются стабильными структурами; 2) γ -пиран не образует производных по карбонильной группе (оксимов, гидразонов, оснований Шиффа); 3) γ -пиран с трудом вступает в реакции присоединения по месту разрыва двойных углерод-углеродных связей.

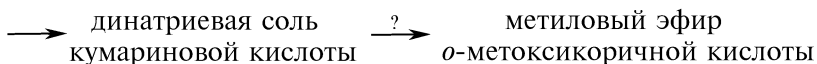
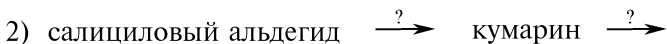
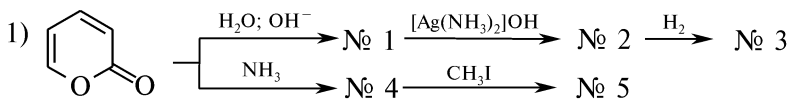
4. Напишите схемы взаимодействия γ -пирана со следующими реагентами: 1) HCl (в эфире); 2) NH₃; 3) CH₃I (в эфире). Назовите продукты.

5. Напишите схему получения кумарина из салицилового альдегида.

6. Напишите схемы взаимодействия кумарина со следующими реагентами: 1) изб. NaOH; 2) конц. HNO₃; 3) конц. H₂SO₄. Назовите продукты.

7. С какими из нижеприведенных соединений взаимодействует хромон: 1) HCl (в эфире); 2) NaOH; 3) FeCl₃; 4) H₂O? Назовите продукты.

8. Напишите уравнения реакций, позволяющие осуществить следующие схемы химических превращений:



Назовите реагенты и продукты.

III.31. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, номенклатура и изомерия шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами.

2. Способы получения изомерных диазинов и их производных:

— синтез пиридазина конденсацией гидразина с 1,4-дикарбонильными соединениями;

— синтез барбитуровой кислоты и ее превращение в пиридин;

— синтез пиразина конденсацией 1,2-диаминов с 1,2-дикарбонильными соединениями.

3. Физические и химические свойства пиридазина, пиридина и пиразина:

— основные и нуклеофильные свойства;

— реакции нуклеофильного замещения (S_N);

- активирующее влияние электронодонорных заместителей пиримидинового цикла в реакциях электрофильного замещения (S_E);
 - отношение к действию окислителей и восстановителей.
4. Получение, таутомерия и кислотные свойства барбитуровой кислоты и ее производных. Барбитураты.
 5. Свойства пиримидиновых оснований (урацил, тимин, цитозин). Таутомерные превращения.
 6. Фенотиазин: способы получения, физические и химические свойства.
 7. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Барбитураты

Диазины

Пиразин

Пиридазин

Пиримидин

Пиримидиновые основания

Тимин

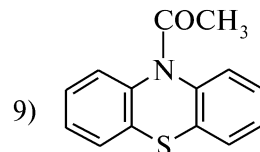
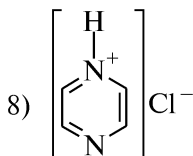
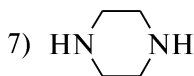
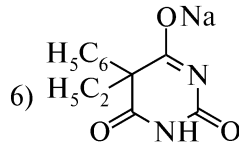
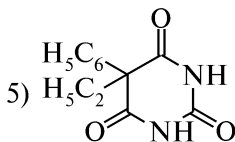
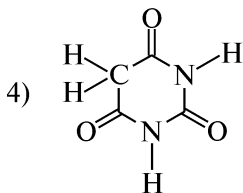
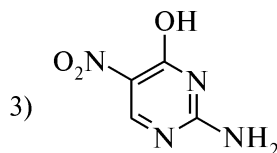
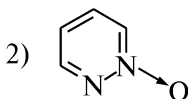
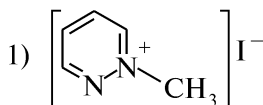
Урацил

Фенотиазин

Цитозин

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 - 1) 1,2-дiazин; 2) 2,4,6-тригидрокси-пиримидин; 3) N-оксид пиразина; 4) пиперазин; 5) урацил; 6) тимин; 7) цитозин; 8) дибензо[*b,e*]-4H-1,4-тиазин; 9) метиленовый синий.
2. Назовите приведенные соединения:



3. Напишите схемы последовательных химических превращений, позволяющих получить: 1) 3,6-диметилпиридазин из гександиона-2,5 и гидразина; 2) пиримидин из малонового эфира и мочевины; 3) пиразин из этилендиамина и глиоксаля. Назовите промежуточные продукты.

4. Охарактеризуйте электронное строение диазинов. Объясните, почему диазины, несмотря на наличие двух основных центров, образуют соли только с одним эквивалентом кислоты. Напишите соответствующее уравнение реакции.

5. Расположите в ряд по убыванию основности 1,2-, 1,3- и 1,4-диазины, если pK_{BH^+} в воде (20 °С) составляет: пиридазина — 2,33; пиримидина — 1,3; пиазина — 0,6. Ответ поясните.

6. Сравните реакционную способность пиримидина и пиридина в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения (S_E , S_N). Объясните имеющиеся различия. Напишите соответствующие уравнения реакций.

7. Наличие каких электронодонорных заместителей в молекуле пиримидина способствует протеканию реакций S_E ? Напишите схемы нитрования 2-амино-4-гидрокси-пиримидина и бромирования 2-амино-пиримидина. Назовите продукты.

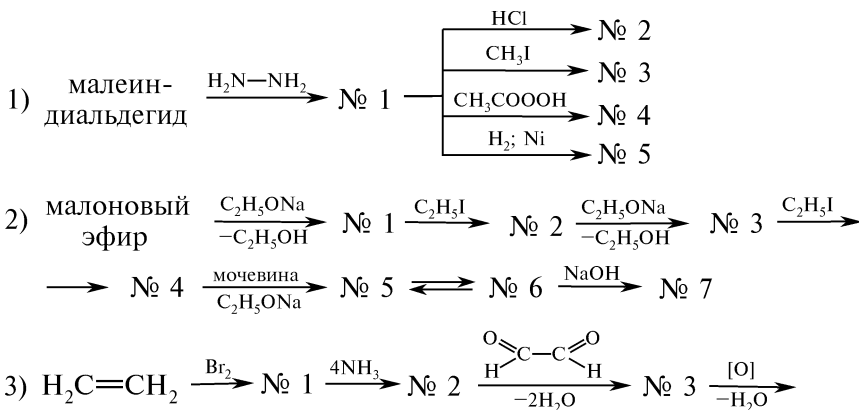
8. Приведите схему получения барбитуровой кислоты из малонowego эфира и мочевины. Напишите возможные таутомерные превращения барбитуровой кислоты. В структуре наиболее устойчивой таутомерной формы барбитуровой кислоты укажите группы, обуславливающие кето-енольную и лактам-лактимную таутомерию.

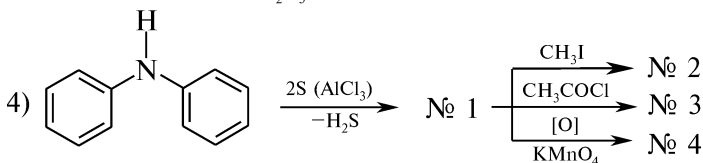
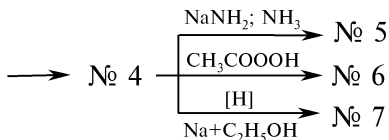
9. Напишите схемы и назовите продукты реакций барбитуровой и 5,5-диэтилбарбитуровой кислот с натрия гидроксидом. Назовите продукты.

10. Напишите схемы таутомерных превращений нуклеиновых оснований пиримидинового ряда (урацил, тимин, цитозин). Укажите, какая из таутомерных форм преобладает в равновесии. Назовите вид таутомерии.

11. Напишите схему получения фенотиазина из бензола и других необходимых реагентов. Назовите промежуточные продукты.

12. Напишите уравнения реакций, позволяющие осуществить следующие схемы химических превращений:





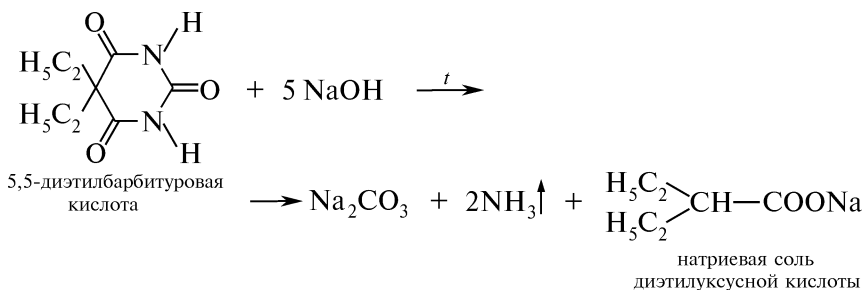
Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

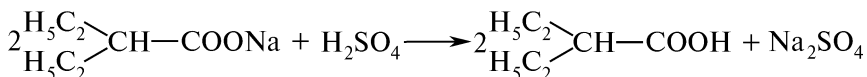
Опыт 135. Сплавление производных барбитуровой кислоты с натрия гидроксидом

Внимание! Опыт выполняют в вытяжном шкафу!

В ступку помещают лопатку 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты (барбитала) и двойное количество кристаллического натрия гидроксида. Смесь тщательно растирают, переносят в тигель и сплавляют. Ощущают характерный запах аммиака. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают красную лакмусовую бумагу, смоченную водой, в синий цвет:



Полученный сплав растворяют в воде и подкисляют разведенной серной кислотой. Наблюдают выделение пузырьков газа углерода (IV) оксида и ощущают запах прогорклого масла (свободная диэтилуксусная кислота):



Данная реакция подтверждает строение производных барбитуровой кислоты как циклических уреидов, которые при сплавлении с кристаллическим натрием гидроксидом подвергаются расщеплению.

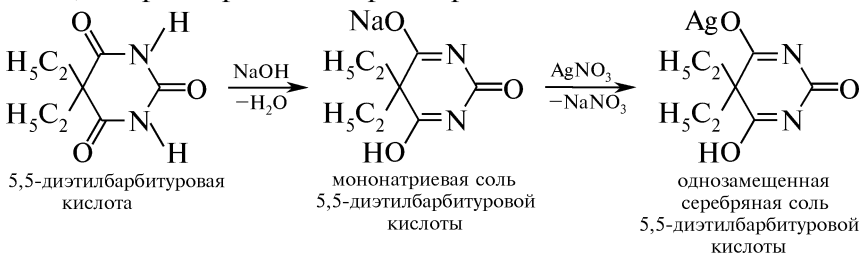
Опыт 136. Взаимодействие барбитуратов с раствором натрия гидроксида

В пробирку на кончике шпателя помещают 5,5-диэтилбарбитуровую кислоту и 1 мл воды. Содержимое пробирки встряхивают и к полученной суспензии приливают 1 мл 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Раствор становится прозрачным, что обусловлено образованием водорастворимых моно- и динатриевой солей 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Динатриевая соль 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты в водном растворе гидролизуеться. Равновесие в реакции смещено в сторону образования мононатриевой соли 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты:

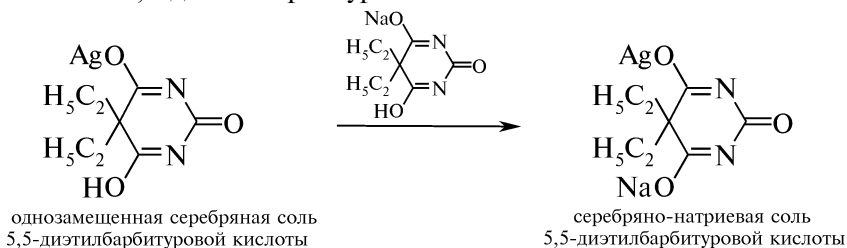


Опыт 137. Взаимодействие барбитуратов с серебра нитратом

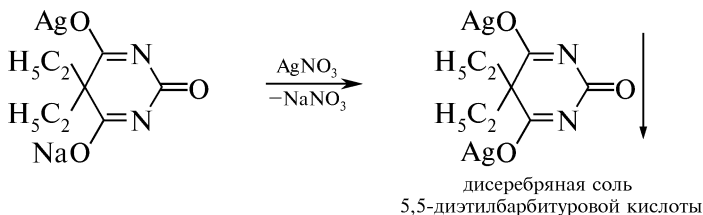
В пробирку на кончике шпателя помещают 5,5-диэтилбарбитуровую кислоту и 2 мл 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Смесь энергично встряхивают и фильтруют. К полученному фильтрату по каплям прибавляют 2 %-ный раствор серебра нитрата. Наблюдают образование белого осадка моносеребряной соли барбитала, исчезающего при встряхивании раствора:



Растворение однозамещенной серебряной соли 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты обусловлено присутствием в растворе мононатриевой соли и образованием растворимой серебрено-натриевой соли 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты:



При последующем добавлении 2 %-ного раствора серебра нитрата наблюдают выделение белого осадка дисеребряной соли 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты, не исчезающего при встряхивании:



Данная реакция является общегрупповой и позволяет подтвердить подлинность лекарственных препаратов — производных барбитуровой кислоты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Напишите схему реакции, протекающей при сплавлении фенобарбитала с кристаллическим натрия гидроксидом.
2. Можно ли рассматривать барбитуровую кислоту и ее производные как циклические уреиды? Напишите схему получения барбитала из малонового эфира и мочевины.
3. Почему при взаимодействии барбитала с водным раствором натрия гидроксида не удастся выделить динатриевую соль? Можно ли использовать данную реакцию в количественном анализе кислотных форм барбитуратов?
4. Напишите схему получения дисеребряной соли фенобарбитала. Укажите условия реакции. Какое значение имеет данная реакция в фармацевтическом анализе?

III.32. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ГЕТЕРОЦИКЛОВ. СЕМИЧЛЕННЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация и номенклатура конденсированных систем гетероциклов.
2. Способы получения, ароматичность, таутомерия пурина и его гидроксипроизводных (гипоксантина, ксантина, мочевой кислоты).
3. Физические и химические свойства пурина и его гидроксипроизводных:
 - кислотно-основные свойства;
 - таутомерные превращения (лактам-лактимная и азольная таутомерия);
 - реакции нуклеофильного замещения (S_N).

4. N-Метильные ксантины: источники получения, таутомерия, кислотно-основные свойства, применение.

5. Аминопурины: источники получения и свойства пуриновых оснований (аденин, гуанин).

6. Идентификация пурина и его производных (мурексидная реакция).

7. Птеридин: получение, свойства, производные.

8. Конденсированные гетероциклические системы группы аллоксазина и изоаллоксазина: получение, свойства (отношение к восстановлению).

9. Семичленные азотсодержащие гетероциклы: источники получения, свойства.

10. Отдельные представители, применение.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Аденин

Азепины

Аллоксазин

Гипоксантин

Гуанин

Диазепины

Изоаллоксазин

*Конденсированные системы
гетероциклов*

Кофеин

Ксантин

*N-Метильные производные
ксантина*

Мочевая кислота

Мурексид

Оксепин

Птеридин

Пуриновые основания

Теобромин

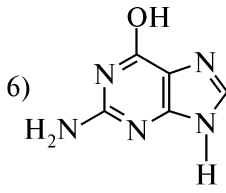
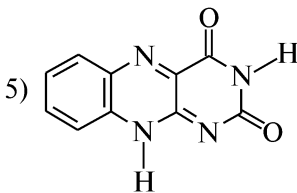
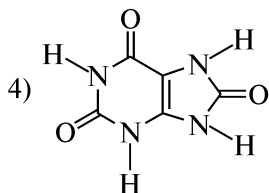
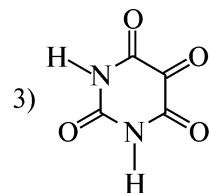
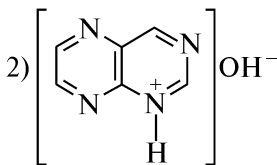
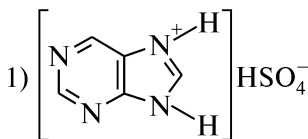
Теофиллин

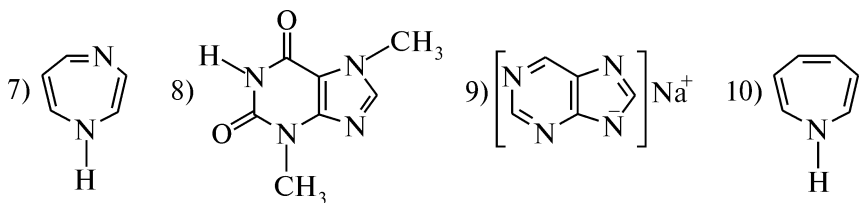
Ураты

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) имидазо[4,5-*d*]пиримидин; 2) гипоксантин; 3) ксантин; 4) мочевая кислота; 5) аденин; 6) гуанин; 7) теофиллин; 8) теобромин; 9) кофеин; 10) аллоксазин; 11) мурексид; 12) птеридин; 13) 3Н-азепин.

2. Назовите следующие соединения:





3. Напишите схему получения 8-метилпурина из 4,5-диаминопиримидина (по методу Траубе).

4. Охарактеризуйте электронное строение пурина. Напишите таутомерные формы пурина.

5. Напишите схемы реакций, подтверждающих амфотерный характер пурина. Назовите продукты.

6. Изобразите структурные формулы природных соединений, в состав которых входит пурин.

7. Приведите схемы таутомерных превращений оксопуринов. Назовите таутомерные формы.

8. С помощью каких реакций можно доказать амфотерный характер гипоксантина и ксантина? Напишите соответствующие уравнения реакций.

9. Объясните, почему мочева кислота — двухосновная, а не трехосновная. Напишите схемы получения кислых и средних солей мочево кислоты.

10. На примере мочево кислоты приведите схему мурексидной реакции. Назовите промежуточные продукты. Какое значение имеет данная реакция в фармации?

11. Напишите схемы реакций, доказывающих наличие в молекуле мочево кислоты пиримидинового и имидазольного циклов. Назовите продукты.

12. Приведите уравнения последовательных реакций, позволяющих из 2,6,8-трихлорпурина получить: 1) аденин; 2) гуанин; 3) гипоксантин; 4) ксантин. Назовите промежуточные продукты.

13. Напишите схемы химических превращений, позволяющих превратить: 1) мочево кислоту в пурин; 2) аденин в гипоксантин; 3) 4,5-диаминопиримидин в птеридин. Назовите промежуточные продукты.

14. Приведите схемы реакций, подтверждающих амфотерный характер N-метильных производных ксантина (теофиллина, теобромина). Почему кофеин проявляет только слабые основные свойства?

15. Напишите уравнения реакций, позволяющих идентифицировать N-метильные производные ксантина.

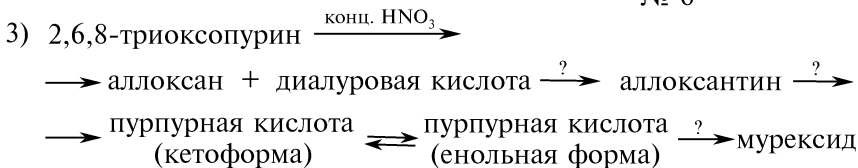
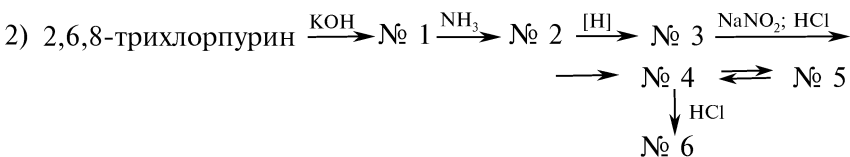
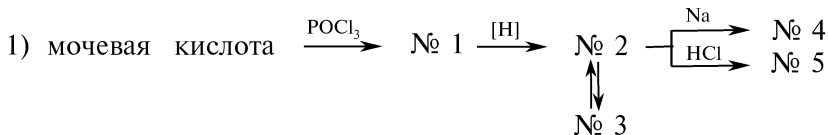
16. Охарактеризуйте строение и химические свойства птеридина.

17. Приведите таутомерные формы аллоксазина. Напишите схему восстановления изоаллоксазина. Назовите продукт.

18. Охарактеризуйте строение и химические свойства азепинов и диазепинов.

19. Напишите схемы реакций 1,4-бензодиазепина со следующими реагентами: 1) HCl; 2) H₂SO₄; 3) Br₂ (H₂O). Назовите продукты. Поясните, за счет какого основного центра в молекуле 1,4-бензодиазепина протекают реакции солеобразования с кислотами.

20. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие химические превращения:



Назовите реагенты, продукты.

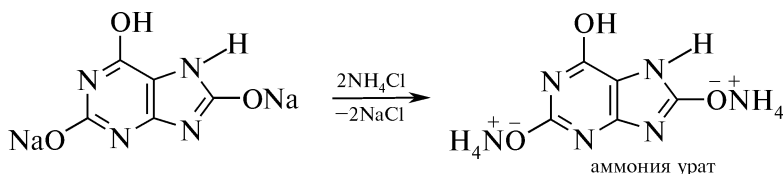
ПРАКТИКУМ

Опыт 138. Растворимость моче́вой кислоты и ее солей в воде

В пробирку помещают на кончике шпателя моче́вую кислоту и по каплям при встряхивании добавляют воду. После прибавления 10 капель воды отмечают плохую растворимость моче́вой кислоты. К полученной взвеси добавляют 1 каплю 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Раствор становится прозрачным вследствие образования хорошо растворимой в воде динатриевой соли моче́вой кислоты:



К полученному раствору добавляют 1 каплю насыщенного раствора хлорида аммония и наблюдают образование белого осадка диаммониевой соли кислоты моче́вой — аммония урата:



Опыт 139. Образование кислой натриевой соли мочевой кислоты

В пробирку помещают 1 мл 5 %-ного раствора динатриевой соли мочевой кислоты (см. опыт 138) и пропускают углерода (IV) оксид из аппарата Киппа (см. рис. 3.16). Через несколько минут наблюдают выделение труднорастворимой кислой мононатриевой соли мочевой кислоты.

Под микроскопом изучают характерные игольчатые кристаллы кислого натрия урата:

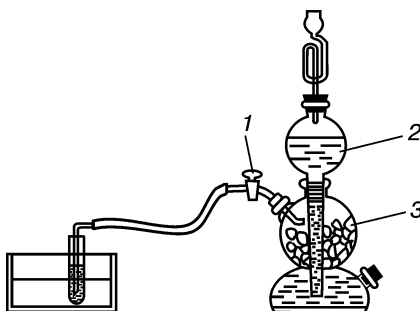
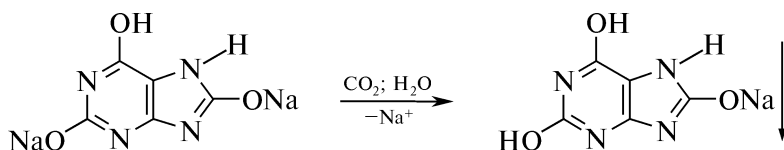


Рис. 3.16. Прибор для получения углерода (IV) оксида с помощью аппарата Киппа:

1 - кран регулирования скорости подачи углерода (IV) оксида; 2 - воронка с концентрированной хлороводородной кислотой; 3 - кусочки мрамора

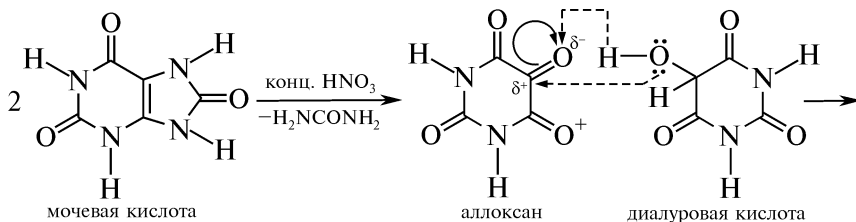


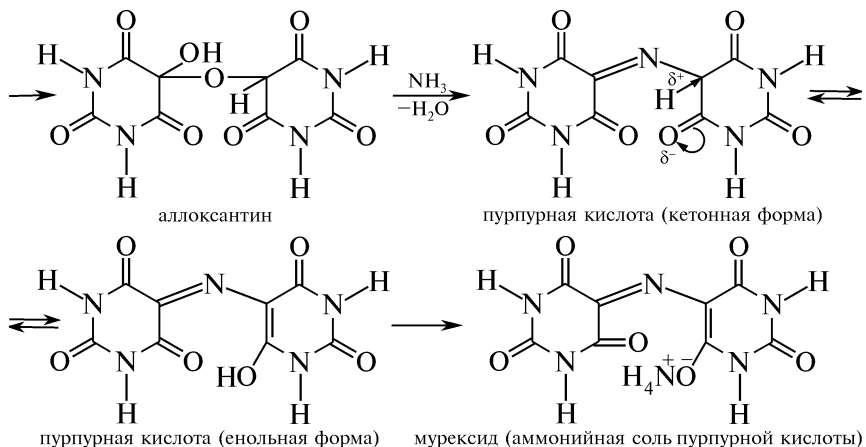
Опыт 140. Мурексидная реакция

Внимание! Опыт выполняют в вытяжном шкафу!

В фарфоровую чашку помещают несколько кристаллов мочевой кислоты и 3—4 капли концентрированной азотной кислоты. Полученную смесь осторожно упаривают над пламенем горелки досуха. Образовавшийся розово-красный остаток после остывания смачивают 1—2 каплями 10 %-ного раствора аммиака. Наблюдают появление пурпурно-фиолетовой окраски.

Мурексидная реакция является общегрупповой реакцией на пурин и его производные:

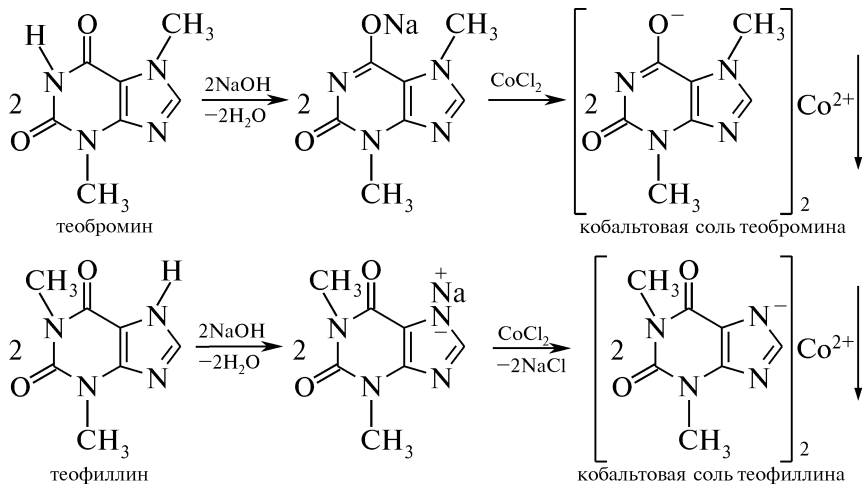




Опыт 141. Качественная реакция обнаружения N-метилксантинов

В три пробирки отдельно помещают по несколько кристаллов кофеина, теобромина, теофиллина и добавляют по 2 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Содержимое пробирок встряхивают в течение 2 мин, а затем в каждую добавляют по 2 капли 5 %-ного раствора кобальта (II) хлорида.

В пробирке с кофеином видимых изменений не наблюдают. В случае теобромина появляется быстро исчезающее фиолетовое окрашивание и выделяется серовато-голубой осадок кобальтовой соли. Теофиллин в этих условиях образует кобальтовую соль — белый осадок с розовым оттенком:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Напишите таутомерные формы мочевой кислоты и схему образования ее кислой и средней солей.

2. Объясните, почему углерода (IV) оксид из раствора динатриевой соли мочевой кислоты осаждает моонатриевую соль. Известно, что pK_{a1} мочевой кислоты (депротонирование атома азота в положении 9) составляет 5,4; pK_{a2} (депротонирование атома азота в положении 3) — 10,6; $pK_a(H_2CO_3)$ — 6,4.
3. Какое значение имеет мурексидная реакция в фармацевтическом анализе? Напишите схему мурексидной реакции на примере кофеина.
4. Почему кофеин, в отличие от теобромина и теофиллина, не взаимодействует с кобальта (II) хлоридом? Напишите схемы образования кобальтовых солей алкалоидов группы пурина.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УФ-спектры ароматических гетероциклических соединений с шестью π -электронами определяются характером гибридизации орбиталей. Орбиталь неподеленной электронной пары атома азота пиридина перпендикулярна π -электронной системе кольца, поэтому их перекрывание минимально и спектр пиридина очень напоминает спектр бензола, несмотря на то что атом азота электроотрицательнее атома углерода: $\lambda_{\text{макс}} = 195 \text{ нм}$ ($\epsilon = 7500$), 251 нм ($\epsilon = 2000$), 270 нм ($\epsilon = 450$).

Напротив, для пятичленного гетероциклического соединения пиррола характерно плоскостное сопряжение электронной пары атома азота с π -электронами бутадиеновой-1,3 системы; в результате такого сопряжения образуется необходимый для ароматичности секстет π -электронов. Спектр пиррола резко отличается от спектра бензола: $\lambda_{\text{макс}} = 210 \text{ нм}$ ($\epsilon = 5100$), 240 нм ($\epsilon = 3000$).

В *ИК-спектрах* структурно родственных ароматических гетероциклических соединений имеются типичные полосы поглощения. Для пятичленных гетероциклов — пиррола, фурана и тиофена — характерны полосы поглощения при 3100 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связей C—H, и при $1610\text{—}1515 \text{ см}^{-1}$ — соответствующие валентным колебаниям скелетных связей C—C. Полосы внеплоскостных деформационных колебаний в спектрах фурана и тиофена располагаются при $990\text{—}700 \text{ см}^{-1}$, а в спектре солей пиридиния она сдвигается к 1620 см^{-1} .

В химии ароматических гетероциклических соединений инфракрасная спектроскопия применяется главным образом для изучения таутомерных форм. Амино- и гидроксигетероарены могут соответственно существовать и в виде неароматических иминных и кетонных таутомеров. В такой ситуации отдельные полосы поглощения можно отнести к определенным функциональным группам и оценить соотношение таутомеров.

ПМР-спектроскопия позволяет успешно идентифицировать как ароматические гетероциклические соединения, так и их насыщенные производные, а также функциональные заместители, содержащие протоны.

Из анализа ПМР-спектров оксирана, оксетана и тетрагидрофурана (рис. 3.17) следует, что характерной является не только мультиплетность регистрируемых сигналов алифатических протонов, но и их химический сдвиг. Сигналы протонов, расположенных у α -углеродных атомов гетероцикла, регистрируют в более слабом поле.

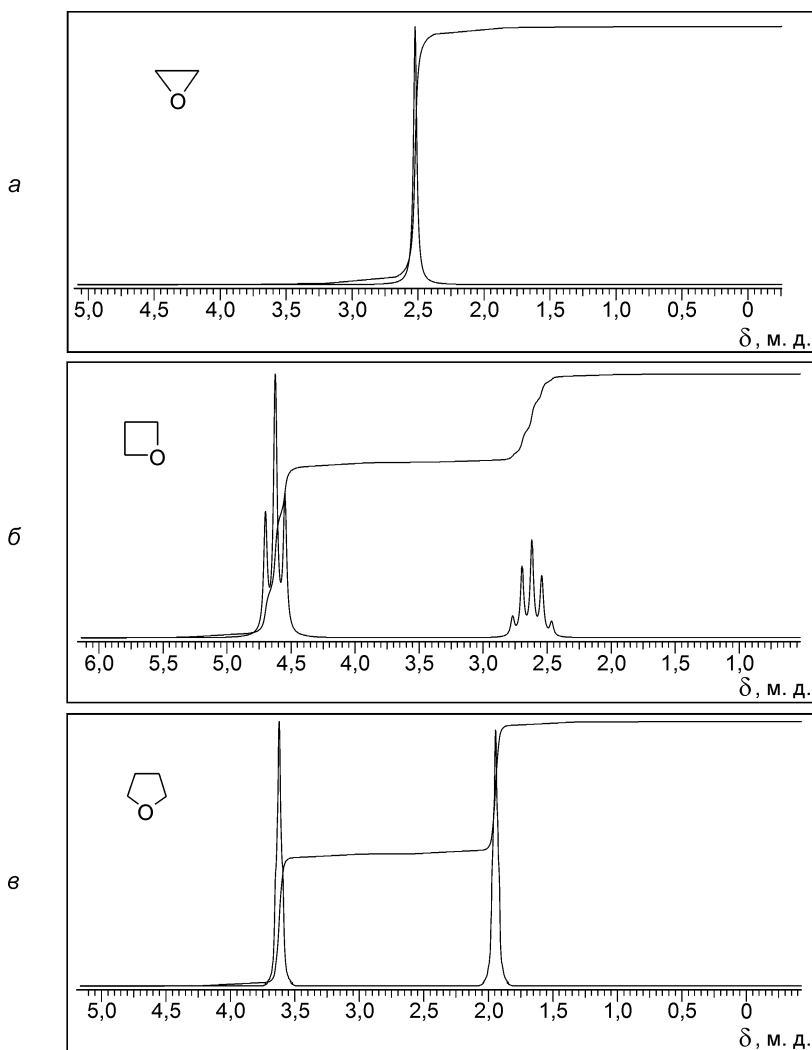


Рис. 3.17. ПМР-спектры оксирана (а), оксетана (б) и тетрагидрофурана (в)

На рис. 3.18 представлены ПМР-спектры пиррола, пиразола и имидазола. Характеристичны не только сигналы протонов NH в

области 13,0—11,0 м. д., а также мультиплетность и химический сдвиг ароматических протонов. С увеличением числа атомов азота в гетероцикле происходит не только упрощение спектров вследствие уменьшения количества протонов в молекуле, но и смещение их резонансных сигналов в слабое поле (от 6,0—7,0 м. д. у пиррола — к 8,2 м. д. у имидазола).

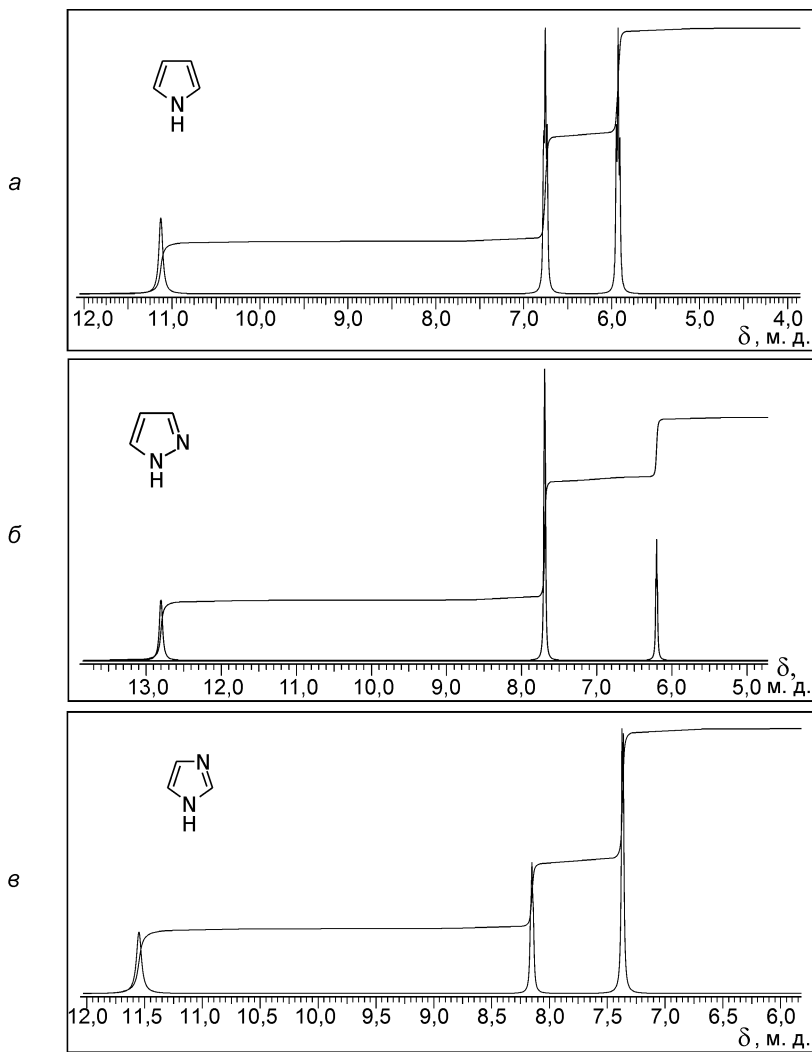


Рис. 3.18. ПМР-спектры пиррола (а), пиразола (б) и имидазола (в)

Задание 1. Укажите характеристические частоты в ИК-спектре 5-нитрофуран-2-карбоновой кислоты (рис. 3.19).

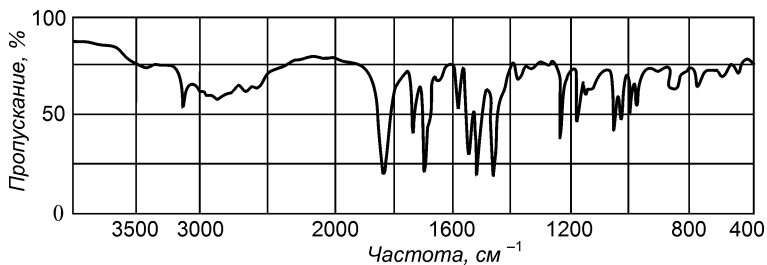


Рис. 3.19. ИК-спектр 5-нитрофуран-2-карбоновой кислоты.

Задание 2. Укажите в приведенных спектрах теofilлина, теобромина и кофеина (рис. 3.20) полосы поглощения, которые указывают на различия в структуре ксантинов: 1) наличие в молекуле теofilлина водородносвязанной NH-группы; 2) отсутствие в молекуле кофеина NH-группы; 3) существование теобромина в кристаллическом состоянии в лактимной форме (имеющей лишь одну $>C=O$ -группу).

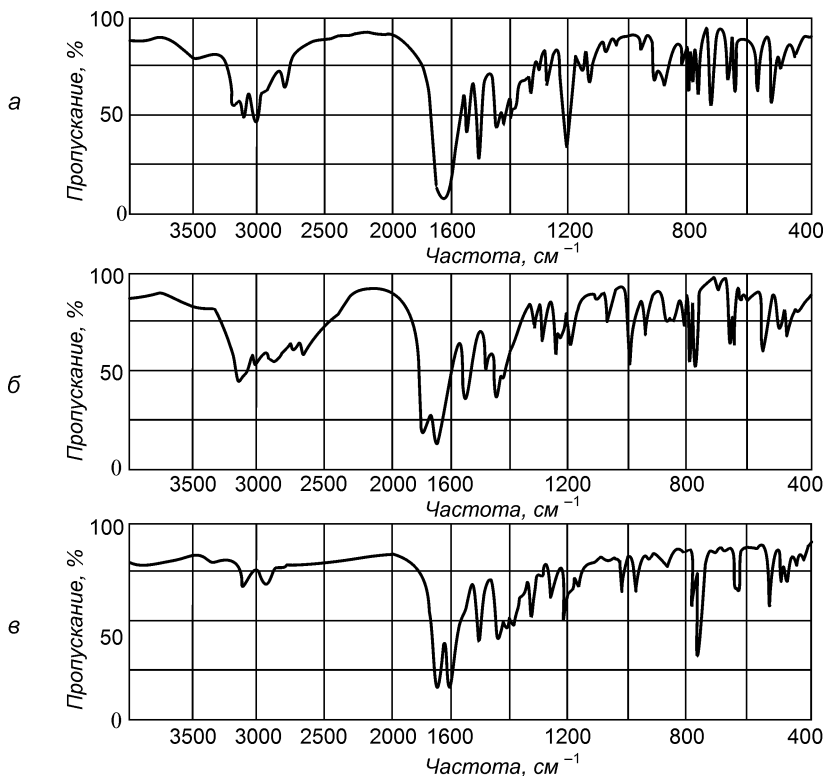


Рис. 3.20. ИК-спектры пуриновых алкалоидов (KBr):

a — теобромина; *б* — теofilлина; *в* — кофеина

Задание 3. На рис. 3.21 приведены ПМР-спектры пиридина, пириимидина и пиридазина. Проанализируйте спектры и сделайте отнесения наблюдающихся сигналов к соответствующим протонам.

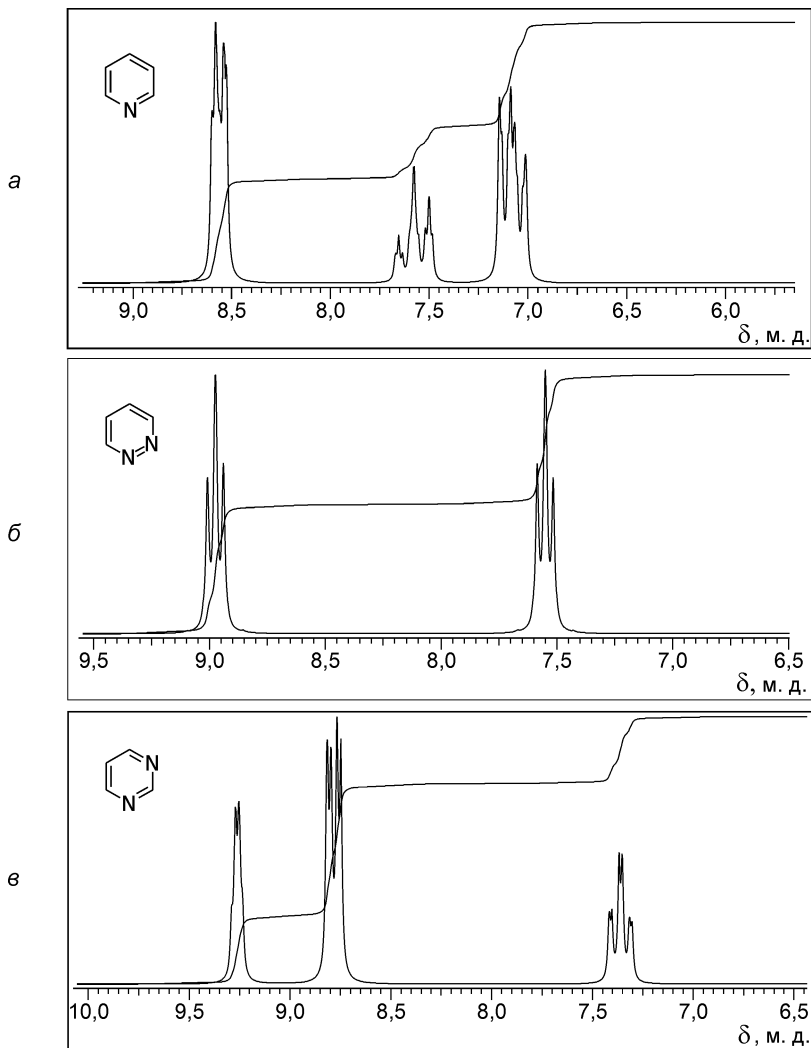


Рис. 3.21. ПМР-спектры пиридина (а), пиридазина (б) и пириимидина (в)

III.33. АЛКАЛОИДЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Нахождение в природе и методы выделения алкалоидов.
2. Классификация алкалоидов.
3. Общие, специфические и частные реакции обнаружения алкалоидов.
4. Отдельные представители:
 - алкалоиды группы пиридина и пиперидина (никотин, анабазин, лобелин);
 - алкалоиды группы хинолина (хинин);
 - алкалоиды группы изохинолина и фенантренизохинолина (папаверин, морфин, кодеин);
 - алкалоиды группы пурина (кофеин, теобромин, теофиллин);
 - алкалоиды группы тропана (атропин, скополамин, кокаин);
 - алкалоиды группы индола (резерпин, стрихнин).

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Азотистые основания

Алкалоиды

Реакции общие

Реакции специфические

Реакции частные

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений и приведите их тривиальные названия: 1) 3,7-диметилксантин; 2) 2,6-диоксо-1,3,7-триметилпурин; 3) 3-[2''-(N-метилпирролидил)]-пиридин; 4) 3-(α -пиперидил)-пиридин; 5) 6,7-диметокси-1-(3',4'-диметоксибензил)-изохинолин; 6) 6,7-диметокси-1-(3',4'-диметоксибензил)-изохинолин; 7) тропиновый эфир (\pm)-троповой кислоты.

2. Напишите структурные формулы важнейших алкалоидов групп пиридина, пиперидина, хинолина, изохинолина, фенантренизохинолина, пурина, тропана и индола.

3. Какие соединения называют алкалоидами? Охарактеризуйте методы их выделения из растительного сырья.

4. Объясните, почему алкалоиды проявляют основные свойства. Как можно выделить свободное основание алкалоида?

5. Напишите схему взаимодействия никотина с хлороводородной кислотой. Назовите продукт.

6. Напишите структурную формулу морфина и приведите нумерацию атомов. Укажите, какие конденсированные системы составляют основу морфина. Какие углеродные атомы являются общими для указанных систем?

7. С помощью какой химической реакции можно отличить морфин от кодеина?

8. Укажите центры хиральности в молекуле хинина. Напишите схемы реакций хинина со следующими реагентами: 1) HCl; 2) изб. HCl; 3) Br₂ (CCl₄).

9. Какие виды стереоизомерии характерны для алкалоидов группы тропана? Какая структура стереоизомера более предпочтительна? Ответ поясните.

10. Что общего и в чем отличие химического строения атропина, гиосциамина и скополамина?

11. Напишите схемы взаимодействия атропина с хлороводородной кислотой.

12. Напишите схему кислотного гидролиза кокаина. Назовите продукты.

ПРАКТИКУМ

Опыт 142. Взаимодействие алкалоидов с общеалкалоидными (осадительными) реактивами

На предметное стекло помещают 1—2 капли 1 %-ного раствора алкалоида и 1 каплю общеалкалоидного реактива. Наблюдают образование окрашенного осадка (см. табл. 3.16).

Опыт 143. Взаимодействие алкалоидов со специальными реактивами

На предметное стекло помещают 2—3 капли 1 %-ного раствора алкалоида и добавляют 1 каплю специального реактива. Наблюдают появление характерной окраски раствора (см. табл. 3.17).

Опыт 144. Флуоресценция разбавленных растворов хинина гидрохлорида

В пробирку помещают 2 капли 1 %-ного раствора хлороводородной соли хинина и добавляют 10 мл воды. Полученный раствор взбалтывают. Наблюдают слабую голубую флуоресценцию разбавленного раствора соли хинина. Флуоресценцию следует наблюдать в толстом слое жидкости сверху при неярком боковом солнечном освещении пробирки.

При подкислении или подщелачивании раствора флуоресценция исчезает.

Опыт 145. Таллейохинная проба (реакция хинина с бромной водой и аммиаком)

В пробирку помещают 1 каплю 1 %-ного раствора хинина гидрохлорида, 5 капель воды и 2 капли насыщенной бромной воды. Смесь перемешивают и добавляют 1 каплю 10 %-ного раствора аммиака. Наблюдают постепенное появление изумрудно-зеленого окрашивания раствора.

В результате окисления хинина бромной водой и последующей конденсации продукта окисления с аммиаком образуется таллейохин.

Окраска продуктов взаимодействия алкалоидов с осадительными реактивами

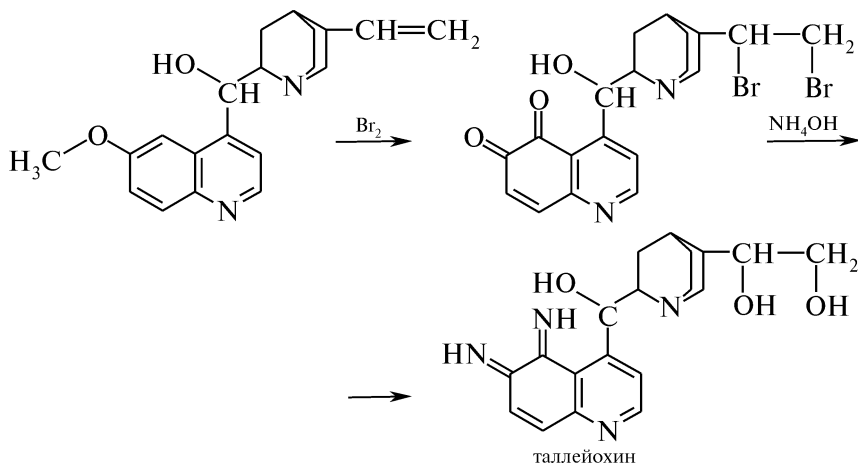
		Реактив						
Алкалоид	Вагнера— Бушарда $K[Pt_3]$	Майера $K_2[Hg_4]$	Драген- дорфа $K[Vi_4]$	Шейблера $H_3PO_4 \cdot$ $\cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$	Берграна $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot$ $\cdot 2H_2O$	Зонненштейна $H_3PO_4 \cdot$ $\cdot 12MoO_3 \cdot$ $\cdot 2H_2O$	Пикриновая кислота 	Раствор танина
Пахикарпина гидрохлорид	Бурый	Белый	Бурый	Желтоватый	Желтоватый	Желтоватый	Желтый	Белый
Атропина сульфат	—«—	—«—	Оранжевый	Белый	Белый	—«—	—«—	—«—
Хинина гидрохлорид	Красно- бурый	—«—	Темно- оранжевый	—«—	—«—	—«—	—«—	—«—
Папаверина гидрохлорид	—«—	—«—	Оранжевый	Желтоватый	Желтоватый	—«—	—«—	—«—
Морфина гидрохлорид	Бурый	Желтова- тый	Красно- оранжевый	Белый	Белый	—«—	—«—	—«—
Колеин	—«—	Белый	—«—	—«—	—«—	—«—	—«—	—«—
Кофеин	—«—	Реакция отрица- тельная	Оранжевый, переходящий в бурый	—«—	Белый (через 3—5 мин)	—«—	—«—	—«—
Платифиллина гидрогартрат	—«—	Белый	Оранжевый	—«—	Белый	—«—	—«—	—«—
Пилокарпина гидрохлорид	—«—	—«—	—«—	—«—	—«—	—«—	—«—	—«—

Окраска продуктов взаимодействия алкалоидов со специальными реактивами

	Реактив						Марки	Манделина $\text{NH}_4\text{VO}_3 +$ конц. H_2SO_4	Натрия нитропруссид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN}_5)\text{NO}] \cdot$ $2\text{H}_2\text{O}$
	конц. H_2SO_4	конц. HNO_3	Эрдмана конц. $\text{H}_2\text{SO}_4 +$ конц. HNO_3	Фреде $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 +$ конц. H_2SO_4	Фреде $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 +$ конц. H_2SO_4	Фреде $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 +$ конц. H_2SO_4			
Алкалоид	конц. H_2SO_4	конц. HNO_3	Эрдмана конц. $\text{H}_2\text{SO}_4 +$ конц. HNO_3	Фреде $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 +$ конц. H_2SO_4	Фреде $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 +$ конц. H_2SO_4	Манделина $\text{NH}_4\text{VO}_3 +$ конц. H_2SO_4	Натрия нитропруссид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN}_5)\text{NO}] \cdot$ $2\text{H}_2\text{O}$		
Пахикарпина гидрохлорид	–	–	–	–	–	–	Красно-корич- невый осадок		
Атропина сульфат	–	–	–	–	Желтое	–	–		
Хинина гидрохлорид	Голубая флу- оресценция	–	–	–	–	–	Желтоватый осадок		
Папаверина гидрохлорид	Фиолетовое при нагревании	Оранжевое при нагревании	Красное	Фиолетовое при нагревании	Красное	Сине-зеленое, переходящее в синее	–		
Морфина гидрохлорид	–	Красное	–	Сине- фиолетовое	Красно-фиоле- товое, перехо- дящее в сине- фиолетовое	Фиолетовое	–		
Кодеин	–	Красное, переходящее в желтое	Синее при на- гревании	Зеленое, переходящее в синее	Сине- фиолетовое	Зеленое, переходящее в синее	Желтый осадок		
Кофеин	–	–	–	–	–	–	Желтый осадок		
Платифиллина гидрогартрат	–	–	–	–	–	–	–		
Пилокарпина гидрохлорид	–	–	–	–	–	–	Красное		

Примечание: « – » — реакция отрицательная

Данная реакция является общей реакцией на хинин и его производные:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Назовите химический состав осадительных (общеалкалоидных) и специальных реактивов.
2. Что наблюдают при взаимодействии алкалоидов с общеалкалоидными и специальными реактивами?
3. Являются ли осадительные и специальные реактивы специфичными? Можно ли с их помощью установить подлинность алкалоида?
4. Приведите примеры частных реакций на алкалоиды.
5. Какую реакцию называют таллейохинной пробой и как ее осуществляют?

III.34. УГЛЕВОДЫ. МОНОСАХАРИДЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация, строение и номенклатура моносахаридов.
2. Способы получения моносахаридов.
3. Стереизомерия: *D*- и *L*-стереохимические ряды, эпимерные монозы.
4. Карбонильно-ендиольная таутомерия.
5. Цикло-оксотаутомерия.
6. Химические свойства моносахаридов.
7. Гликозиды: строение и свойства.
8. Идентификация моносахаридов.
9. Основные представители пентоз и гексоз.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

α-глюкопиранозид	α-глюкопиранозид	α-глюкопиранозид
β-глюкопиранозид	β-глюкопиранозид	β-глюкопиранозид
α-глюкофуранозид	α-глюкофуранозид	α-глюкофуранозид
β-глюкофуранозид	β-глюкофуранозид	β-глюкофуранозид

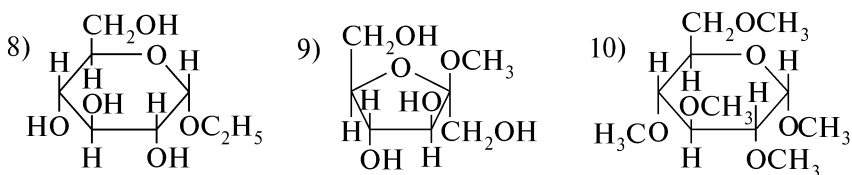
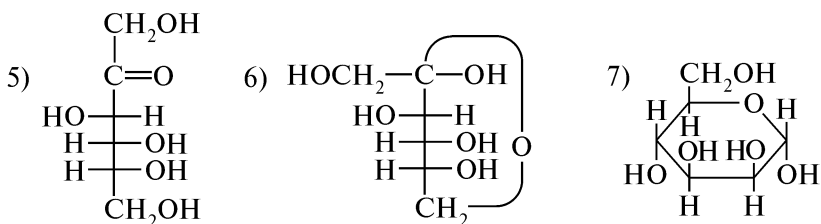
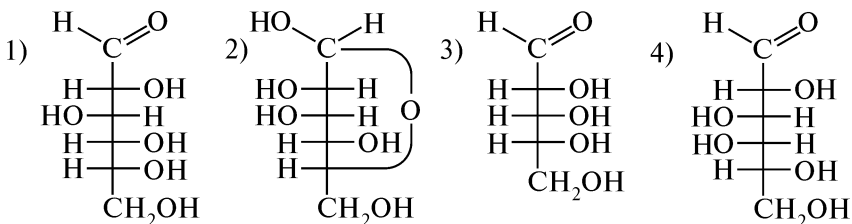
Гексозы
 Гликозидный (полуацетальный) гидроксил
 Гликозиды
 Диастереомеры
D- и *L*-стереохимические ряды
 Карбонильно-ендиольная таутомерия
 Кетозы
 Конформеры
 Моносахариды
 Мутаротация
 Озозон

Пентозы
 Пиранозная форма моносахаридов
 Реакция Моллиша
 Реакция Селиванова
 Уроновые кислоты
 Формулы Колли—Толленса
 Формулы Фишера
 Формулы Хеуорса
 Фуранозная форма моносахаридов
 Цикло-оксотаутомерия
 Эпимеризация
 Эпимеры

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 1) α -*D*-глюкопираноза; 2) β -*D*-глюкофураноза; 3) α -*D*-фруктопираноза; 4) β -*D*-галактопираноза; 5) этил- α -*D*-глюкопиранозид; 6) метил- β -*D*-фруктофуранозид.

2. Назовите приведенные соединения:



3. Дайте определение понятиям: «углеводы», «моносахариды», «альдозы», «кетозы», «альдопентозы» и «кетогексозы». Приведите примеры соединений и назовите их.

4. Напишите схемы получения альдогексозы из гексита и альдопентозы.

5. Сколько хиральных центров содержат молекулы глюкозы и фруктозы в открытой и циклической формах? Обозначьте их. Рассчитайте, сколько пространственных изомеров могут иметь данные соединения.

6. Соберите шаростержневые модели пиранозных и фуранозных форм *D*-глюкозы. Укажите аномерный атом углерода, полуацетальный (гликозидный) гидроксил, аксиальные и экваториальные связи. Какая из форм более устойчива и почему?

7. Какое явление называют мутаротацией? Приведите схемы цикло-оксотаутомерных превращений следующих соединений: 1) *D*-глюкозы; 2) *D*-фруктозы; 3) *D*-галактозы; 4) *D*-рибозы. Назовите таутомерные формы.

8. Приведите формулы фуранозных и пиранозных форм *D*-маннозы. Укажите аномерный атом углерода. Какие соединения называют аномерами?

9. Почему альдогексозы не взаимодействуют с натрия гидросульфитом и фуксинсернистой кислотой? Напишите схемы качественных реакций, доказывающих принадлежность *D*-маннозы к альдозам.

10. Напишите схемы реакций, с помощью которых можно доказать, что *D*-глюкоза является полиоксиальдегидом, *D*-фруктоза — полиоксикетоном.

11. Приведите схемы реакций, доказывающих наличие в молекуле *D*-глюкозы и *D*-фруктозы: 1) полуацетального гидроксила; 2) пяти спиртовых гидроксильных групп; 3) альдегидной и кетонной группы.

12. Напишите схемы окисления *D*-глюкозы в нейтральной, кислой и щелочной средах. Назовите продукты.

13. Что такое эпимеризация и какие соединения называют эпимерами? На примере *D*-маннозы приведите карбонильно-ендиольную таутомерию. Являются ли *D*-фруктоза и *D*-глюкоза эпимерами? Ответ поясните.

14. Почему фруктоза вступает в реакцию «серебряного зеркала»? Что происходит с фруктозой в аммиачной среде и как называется такое превращение? Приведите схемы соответствующих превращений.

15. Напишите схемы и назовите продукты реакций *D*-глюкозы со следующими реагентами: 1) $[H]$; 2) Br_2 ; 3) конц. HNO_3 ; 4) $[Ag(NH_3)_2]OH$; 5) реактив Фелинга; 6) $3 C_6H_5NHNH_2$; 7) H_2NOH ; 8) H^+ ; 9) C_2H_5OH ($HCl_{(r)}$); 10) изб. CH_3I или $(CH_3)_2SO_4$; 11) изб. $(CH_3CO)_2O$.

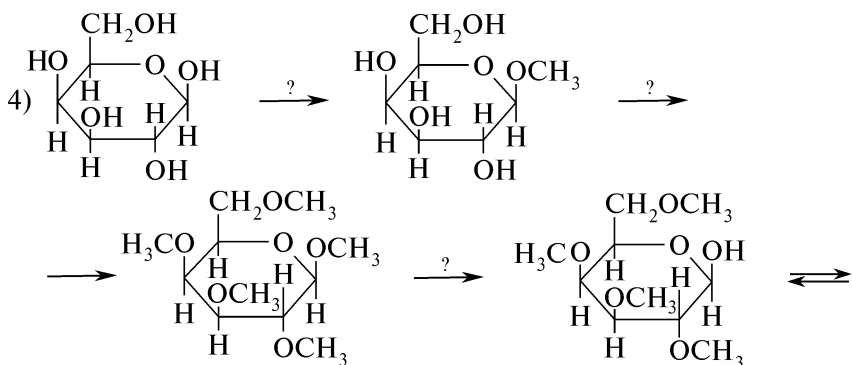
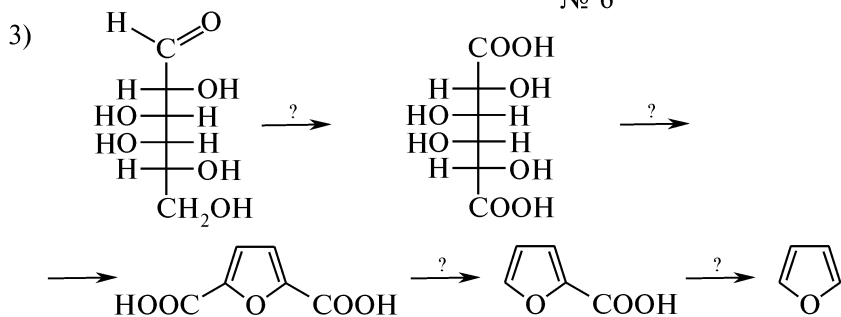
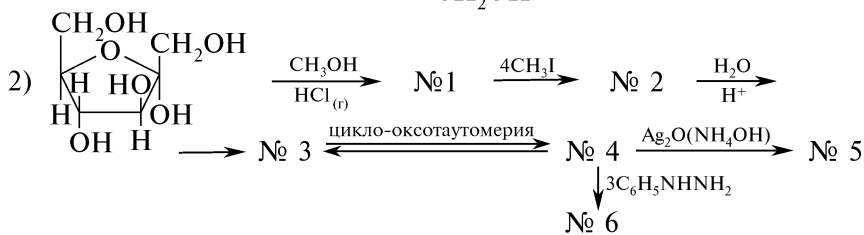
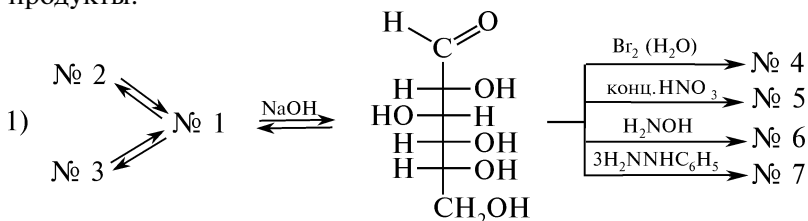
16. Объясните, можно ли с помощью реакции образования озаонов отличить *D*-глюкозу, *D*-маннозу и *D*-фруктозу. Напишите соответствующие схемы химических реакций.

17. Напишите уравнения реакций, позволяющих превратить *D*-фруктозу в следующие соединения: 1) *D*-маннозу; 2) метил-β-*D*-фруктофуранозид; 3) пентаацетил-α-*D*-фруктопиранозу.

18. Приведите схему получения метил-β-D-галактопиранозида из соответствующего моносахарида. К какому классу химических соединений и к какой группе природных веществ относится полученное соединение?

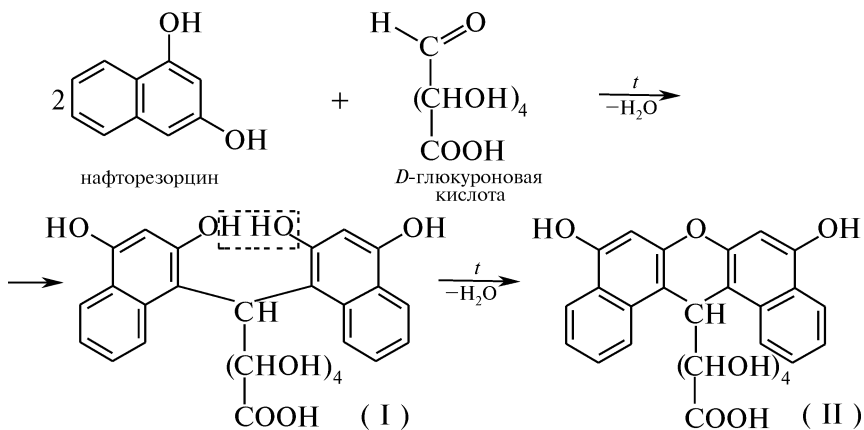
19. Дайте определение понятию «гликозиды». Приведите примеры. Укажите деление гликозидной связи. Как называют несахарную часть гликозида?

20. Осуществите схемы химических превращений и назовите продукты:



Опыт 147. Нафторезорциновая проба Толленса (общая реакция на углеводы)

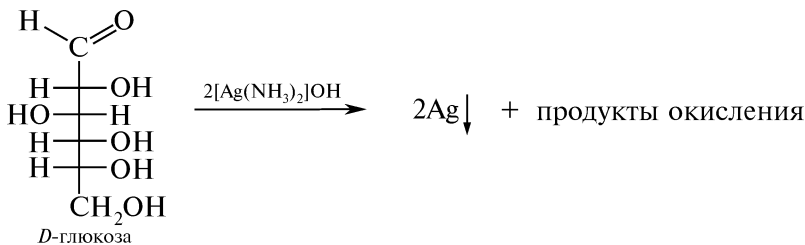
В пробирку помещают несколько крупинок глюкозы, 5 мл воды, 1 мл 1 %-ного спиртового раствора нафторезорцина (1,3-дигидроксинафталина) и 1 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Смесь осторожно кипятят в течение 1 мин, затем охлаждают и взбалтывают с 5 мл эфира или бензола. Эфирный (бензольный) слой окрашивается в различные цвета: глюкоза, манноза, галактоза — синезеленая окраска; рамноза — фиолетовая, арабиноза, ксилоза — темно-синяя. Появление окраски обусловлено образованием продуктов конденсации глюкуроновой кислоты с нафторезорцином с образованием производных динафтилметана (I) или ксантена (II):



Уроновые кислоты, для обнаружения которых часто применяется данная реакция, окрашивают эфирный слой в фиолетовый цвет.

Опыт 148. Взаимодействие моносахаридов с аммиачным раствором серебра оксида (реакция «серебряного зеркала»).

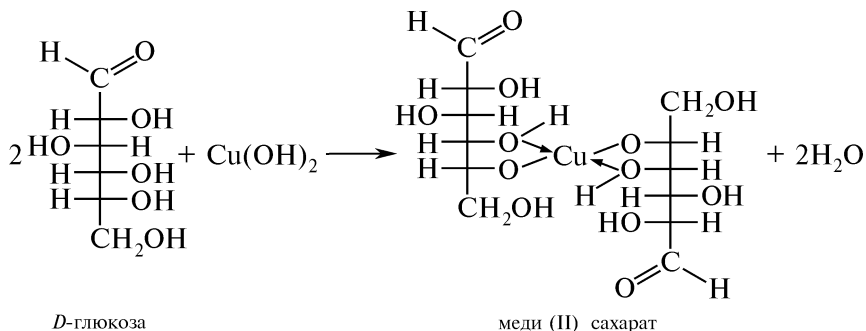
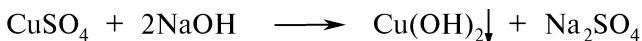
В пробирку помещают 5 капель свежеприготовленного реактива Толленса (см. опыт 71) и несколько кристаллов глюкозы. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане при 60—70 °С в течение 2—3 мин. Наблюдают выделение свободного серебра в виде зеркального налета или серого осадка:



Данная реакция является специфической на альдозы и восстанавливающие сахара.

Опыт 149. Доказательство наличия α -гликольного фрагмента в глюкозе

В пробирку помещают 6 капель 10 %-ного раствора натрия гидроксида и 1 каплю 2 %-ного раствора меди (II) сульфата. Наблюдают образование синего осадка меди (II) гидроксида. При добавлении 1 капли 0,5 %-ного раствора *D*-глюкозы осадок быстро растворяется с образованием прозрачного синего раствора:

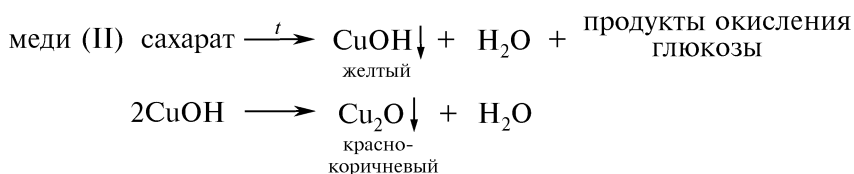


Данная реакция подтверждает наличие α -гликольного фрагмента в молекуле *D*-глюкозы.

Полученный раствор сохраняют для выполнения следующего опыта.

Опыт 150. Восстановление меди (II) гидроксида глюкозой в щелочном растворе (проба Троммера)

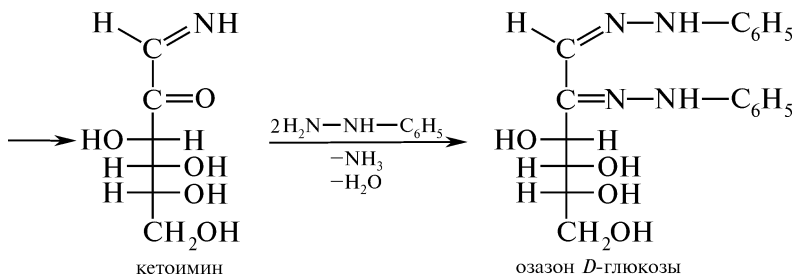
К полученному в предыдущем опыте прозрачному раствору меди (II) сахарата синего цвета прибавляют несколько капель воды так, чтобы высота жидкости в пробирке составляла ~20 мм. Пробирку держат наклонно и осторожно нагревают в пламени горелки верхнюю часть раствора. Наблюдают переход синей окраски раствора в зеленую, а затем его обесцвечивание. Одновременно появляется желтый осадок меди (I) гидроксида, превращающийся в красно-коричневый осадок меди (I) оксида:



Проба Троммера используется для обнаружения восстанавливающих сахаров.

Опыт 151. Взаимодействие моносахаридов с медно-виннокислым комплексом (реактивом Фелинга)

В пробирку помещают 2 капли водного раствора меди (II) сульфата (раствор А) и 2 капли щелочного раствора сегнетовой соли — калиево-натриевой соли винной кислоты (раствор Б) (см. опыт 73).



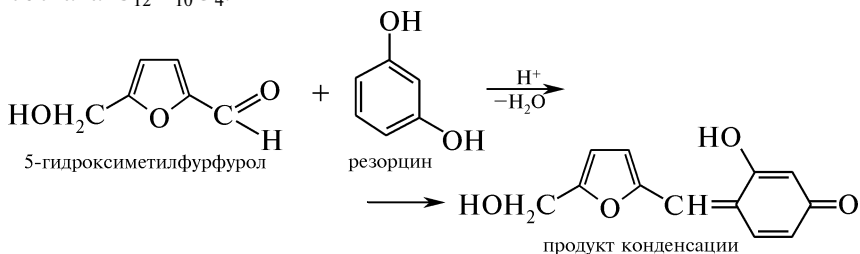
Фруктоза образует в аналогичных условиях озазон идентичного строения.

Опыт 153. Реакция Селиванова на кетозы

В две отдельные пробирки помещают по 2 мл свежеприготовленного реактива Селиванова (0,01 г резорцина в смеси 10 мл воды и 10 мл концентрированной хлороводородной кислоты). В одну из пробирок вносят 0,5 мл раствора глюкозы, в другую — 0,5 мл раствора фруктозы. Пробирки погружают на 2 мин в кипящую водяную баню.

В пробирке с фруктозой в отличие от глюкозы наблюдают быстрое появление красного окрашивания раствора. При последующем нагревании пробирок в пламени горелки до кипения окрашенный раствор мутнеет и выделяется осадок.

В ходе реакции при нагревании гексоз с хлороводородной кислотой образуется 5-гидроксиметилфурфурол, который конденсируется с резорцином с образованием окрашенного продукта состава $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$:



Кетозы в условиях опыта превращаются в 5-гидроксиметилфурфурол в 15—20 раз быстрее, чем альдозы, что и обуславливает быстроту появления окраски и ее интенсивность в растворах фруктозы и сахарозы. Альдогексозы в этих условиях лишь при длительном кипячении приобретают слабо-розовую окраску.

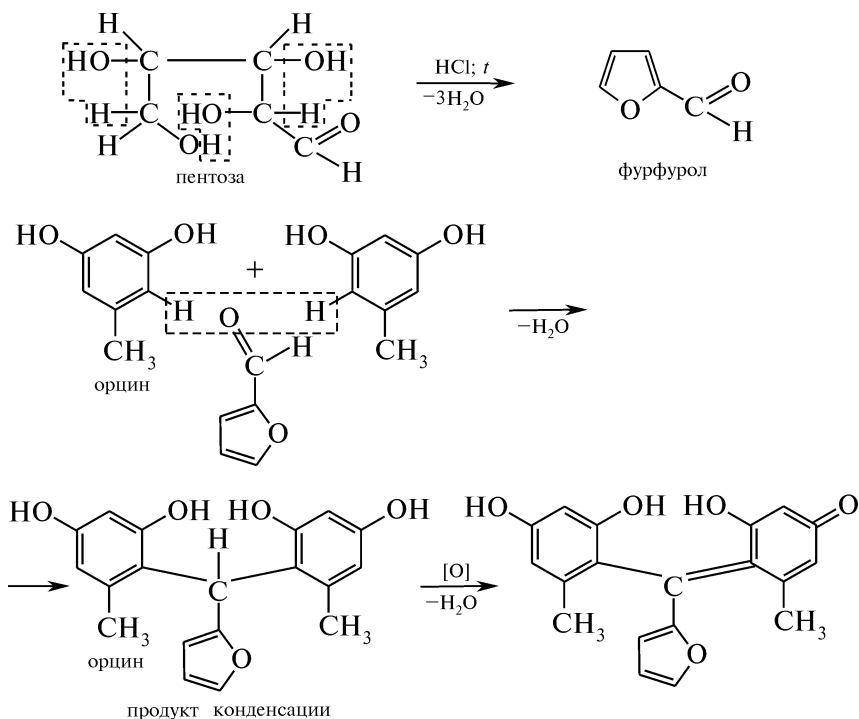
Реакция Селиванова позволяет обнаружить в смеси сахаров кетогексозы как в свободном, так и в связанном состоянии (дисахариды).

Опыт 154. Реакция Биля (открытие пентоз)

В пробирку помещают 1 мл 0,1 %-ного раствора пентозы и 2 мл раствора, приготовленного путем предварительного смешивания 0,05 г орцина (5-метилрезорцина), 25 мл 25 %-ного раствора хлороводородной кислоты и 1 капли 3 %-ного раствора железа (III) хлорида. Содержимое пробирки кипятят в пламени горелки в течение

ние 1—2 мин. Для извлечения из водного раствора продуктов реакции в пробирку прибавляют 2 мл амилового спирта. Органический слой окрашивается в зеленый цвет.

Предполагают, что реакция протекает по следующей схеме:

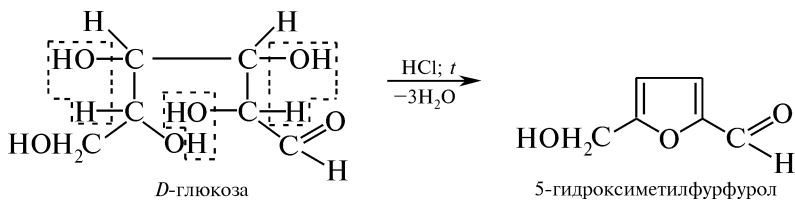


Глюкоза, галактоза и фруктоза в этих условиях окрашивают органический слой в коричневый цвет.

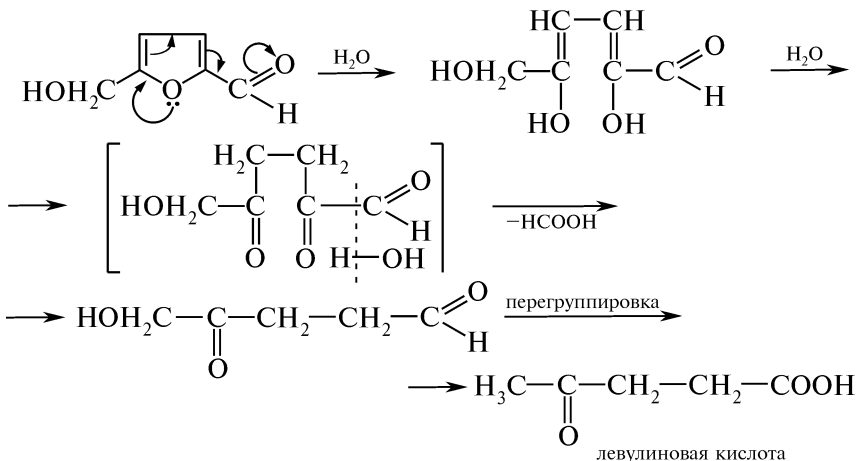
Опыт 155. Образование левулиновой кислоты из гексоз

В пробирку помещают 10 капель 5 %-ного раствора глюкозы и 1 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Содержимое пробирки кипятят в пламени горелки в течение 1—2 мин, жидкость темнеет.

Альдогексозы при действии минеральной кислоты наряду с другими продуктами образуют 5-гидроксиметилфурфурол:

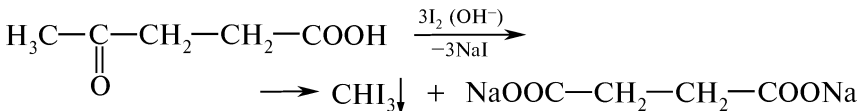


Образующийся 5-гидроксиметилфурфурол неустоек и легко гидролизуеться до левулиновой кислоты:



Фруктоза образует левулиновую кислоту уже при нагревании с разбавленной хлороводородной кислотой, а при действии концентрированной кислоты — происходит глубокая деструкция молекулы. Образование левулиновой кислоты подтверждают йодоформной пробой.

К охлажденному раствору приливают 5 мл воды и фильтруют образовавшийся светло-коричневый мутный раствор. Затем в пробирку к светло-желтому фильтрату прибавляют 0,5 мл 2 %-ного раствора йода и по каплям — 5 %-ный раствор натрия гидроксида (до исчезновения окраски). Наблюдают появление желтой мути и ощущают характерный запах йодоформа:



Опыт 156. Реакция Келлера—Киллиани (открытие дезоксисахаров)

В пробирку помещают 0,5 мл 5 %-ного раствора железа (II) сульфата, 0,5 мл ледяной уксусной кислоты и несколько кристаллов дезоксисахара. К гомогенному раствору осторожно по стенке пробирки приливают 1 мл раствора, полученного при смешивании 0,5 мл 5 %-ного водного раствора железа (II) сульфата и 0,5 мл концентрированной серной кислоты.

Наблюдают окрашивание верхнего слоя жидкости в васильково-синий цвет.

Данная реакция является специфической на свободные или занимаемые крайнее положение в молекуле гликозида дезоксисахара.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. С помощью каких общих реакций можно доказать наличие углеводов в растворе? Напишите соответствующие уравнения реакций.

2. Напишите схемы реакций, позволяющие подтвердить в структуре моносахаридов наличие: 1) карбонильной группы; 2) α -гликольного фрагмента; 3) гидроксильных групп.
3. Какими химическими реакциями можно отличить: 1) альдозы от кетоз; 2) пентозы от гексоз?
4. Назовите состав реактива Фелинга. Напишите схему взаимодействия *D*-глюкозы с реактивом Фелинга.
5. Для обнаружения каких углеводов используют пробу Троммера? Напишите соответствующие уравнения реакций.
6. Способны ли приведенные соединения восстанавливать аммиачный раствор серебра оксида (проба Толленса): 1) *D*-глюкоза; 2) *D*-рибоза; 3) *D*-манноза; 4) *D*-фруктоза? Ответ поясните.
7. Напишите схему образования оозона *D*-фруктозы. Назовите промежуточные продукты.
8. Для идентификации каких соединений используют реакции: 1) Селиванова; 2) Биала; 3) Келлера—Киллиани?
9. С помощью какой химической реакции можно отличить моносахариды (альдозы) от восстанавливающих дисахаридов?

III.35. ОЛИГОСАХАРИДЫ. ПОЛИСАХАРИДЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Олигосахариды. Дисахариды. Строение и номенклатура. Восстанавливающие и невосстанавливающие сахара. Мальтоза, лактоза, целлобиоза, трегалоза, сахароза. Пространственное строение мальтозы и целлобиозы. Химические свойства дисахаридов. Инверсия сахарозы.

2. Полисахариды. Классификация. Гомополисахариды: крахмал, гликоген, целлюлоза, декстрины. Гидролиз полисахаридов.

3. Связь структурных особенностей целлюлозы с механическими свойствами и химической устойчивостью. Производные целлюлозы (нитраты, ацетаты, ксантогенаты).

4. Карбоксиметилцеллюлоза. Пектиновые вещества. Полисахариды клеточных стенок бактерий (мурамин).

5. Гетерополисахариды. Гиалурионовая кислота. Гепарин, представление о строении.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Биозы

Восстанавливающие дисахариды

Гетерополисахариды

Гомополисахариды

Инверсия

Инвертный сахар

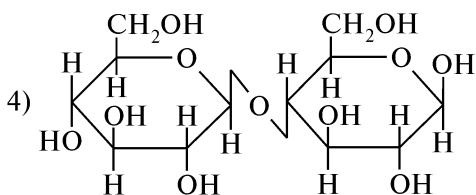
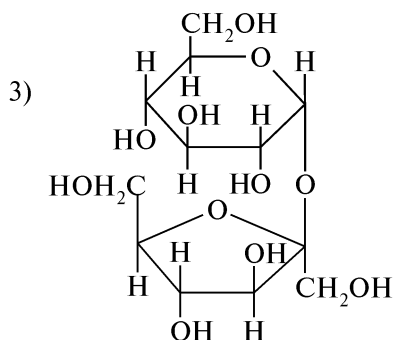
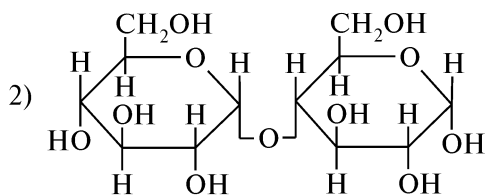
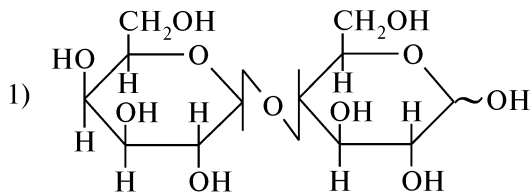
Восстанавливающие дисахариды

Олигосахариды

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) α -мальтоза; 2) метил- α -*D*-лактозид; 3) целлобионовая кислота; 4) фрагменты амилозы, амилопектина и целлюлозы.

2. Назовите приведенные соединения по систематической номенклатуре:



3. Дайте определение понятиям: «олигосахариды», «восстанавливающие дисахариды», «невосстанавливающие дисахариды», «гомополисахариды», «гетерополисахариды». Приведите примеры.

4. Объясните, способны ли свежеприготовленные растворы мальтозы, целлюлозы, лактозы и сахарозы к мутаротации. Напишите возможные таутомерные превращения.

5. Приведите схемы качественных реакций, подтверждающих восстанавливающую способность мальтозы. Можно ли с помощью этих реакций отличить лактозу от сахарозы? Ответ поясните.

6. Почему *D*-глюкоза в отличие от сахарозы дает положительную пробу Троммера? Напишите соответствующее уравнение реакции.

7. Напишите схемы реакций лактозы со следующими реагентами: 1) $[H]$; 2) $[Ag(NH_3)_2]OH$; 3) HCN ; 4) H_2NOH ; 5) изб. $C_6H_5NHNH_2$; 6) CH_3OH ($HCl_{(r)}$); 7) изб. CH_3I ; 8) изб. $(CH_3CO)_2O$. Назовите продукты.

8. Можно ли отличить с помощью пробы Троммера: 1) сахарозу от продуктов ее гидролиза; 2) лактозу от продуктов ее гидро-

лиза; 3) лактозу от сахарозы? Напишите соответствующие уравнения реакций.

9. Напишите схему превращения сахарозы в инвертный сахар. Как называют это явление и в чем его суть?

10. Из каких моносахаридных звеньев построены макромолекулы амилозы, амилопектина, целлюлозы и гликогена? Изобразите фрагменты молекул и укажите тип гликозидной связи. Что представляют собой декстраны, инулин и пектиновые вещества?

11. К какому типу полисахаридов относятся хондроитинсульфат, гиалуроновая кислота, гепарин и растительные камеди?

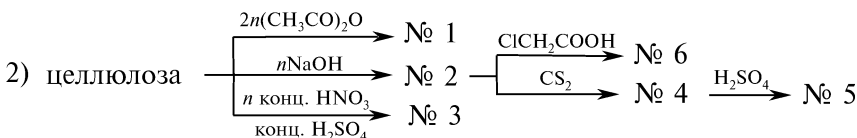
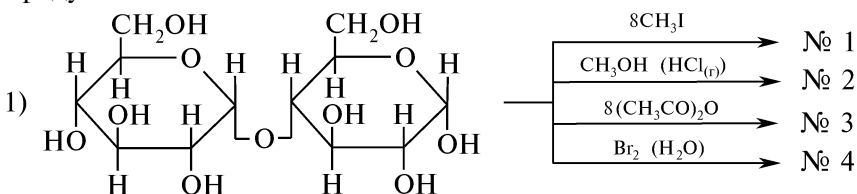
12. На примере амилозы, амилопектина и целлюлозы охарактеризуйте влияние пространственного строения цепи на свойства соединений.

13. Приведите схемы полного гидролиза крахмала и целлюлозы. Назовите продукты.

14. Напишите схемы получения: 1) моно- и динитратов целлюлозы; 2) триацетилцеллюлозы.

15. Объясните, что происходит при взаимодействии крахмала с йодом.

16. Осуществите схемы химических превращений и назовите продукты:



Под каким названием и с какой целью применяется в медицинской практике соединение № 3? Каковы сферы практического использования продуктов № 1, 6? С какой целью в промышленности осуществляют цепь превращений № 2 → № 4 → № 5?

ПРАКТИКУМ

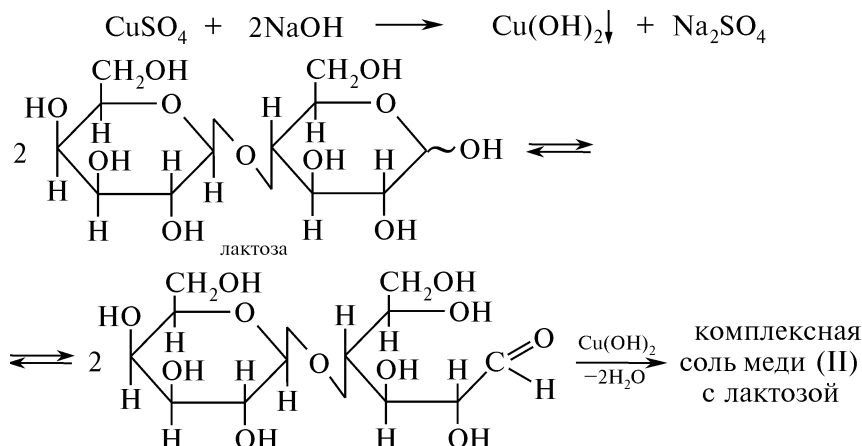
Опыт 157. Реакция Барфедда (отличие восстанавливающих дисахаридов от моносахаридов)

В две пробирки помещают по 3 капли реактива Барфедда (6 %-ный раствор меди (II) ацетата в 1 %-ном растворе уксусной кислоты). В одну из пробирок добавляют 1 мл 1 %-ного раствора глюкозы, в другую — 1 мл 1 %-ного раствора лактозы.

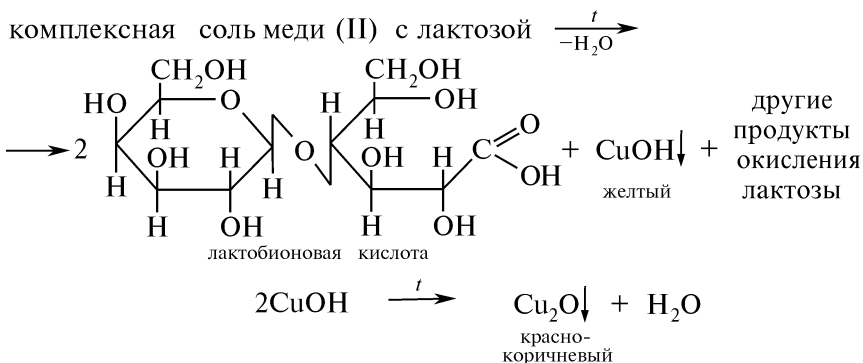
В пробирке с глюкозой при нагревании наблюдают выделение осадка меди (I) оксида красно-коричневого цвета. Следует избегать длительного кипячения растворов сахаров, так как в кислой среде возможен гидролиз дисахаридов и последующее восстановление реактива Барфанда.

Опыт 158. Восстанавливающая способность лактозы

В пробирку помещают 1 каплю 1 %-ного раствора лактозы, 4 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида и 1 каплю 2 %-ного раствора меди (II) сульфата. Выделившийся ярко-голубой осадок меди (II) гидроксида растворяется при последующем встряхивании пробирки. Образуется прозрачный синий раствор комплексной соли меди (II) с лактозой:



Затем в пробирку приливают 2 мл воды, взбалтывают и осторожно нагревают верхнюю часть раствора. Наблюдают образование осадка, окраска которого изменяется от желтой до красно-коричневой:



Опыт 159. Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы

В пробирку помещают 1 каплю 1 %-ного раствора сахарозы, 4 капли 10 %-ного раствора натрия гидроксида и 1 каплю 2 %-ного

раствора меди (II) сульфата. Выделившийся ярко-голубой осадок меди (II) гидроксида растворяется при последующем встряхивании пробирки. Образуется прозрачный синий раствор комплексной соли меди (II) с сахарозой. Содержимое пробирки нагревают. Никаких видимых изменений в пробирке не происходит, так как сахароза не обладает восстанавливающей способностью.

Опыт 160. Качественная реакция на крахмал

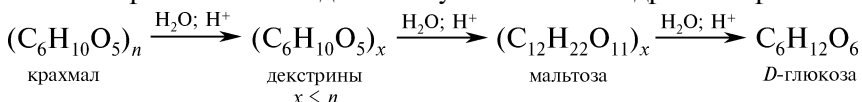
В пробирку помещают 5 капель 0,5 %-ного раствора крахмального клейстера и 1 каплю раствора йода в калия йодиде. Наблюдают появление интенсивно-синей окраски раствора.

Предполагается, что крахмал с йодом образует соединения-включения (клатраты), окрашенные в характерные цвета — синий ($\lambda_{\text{макс}} = 620\text{—}680$ нм) для амилозы и красный ($\lambda_{\text{макс}} = 520\text{—}555$ нм) для амилопектина. Молекулы амилозы в этих комплексах образуют вокруг молекулы йода спираль, каждый виток которой содержит 6 остатков глюкозы. При нагревании окрашенного раствора крахмала с йодом окраска исчезает, а при охлаждении появляется вновь, что связано, по-видимому, с раскручиванием спирали амилозы.

Опыт 161. Кислотный гидролиз крахмала

В пробирку помещают 1 мл 0,5 %-ного раствора крахмального клейстера, 10 капель 10 %-ного раствора серной кислоты и нагревают на водяной бане в течение 20 мин. Раствор становится прозрачным.

Каплю раствора наносят на предметное стекло и смешивают с 1 каплей раствора йода в калия йодиде. Отсутствие интенсивно-синего окрашивания свидетельствует о полном гидролизе крахмала:



Наличие глюкозы, образовавшейся в результате гидролиза крахмала, доказывают реакцией восстановления Cu^{2+} . Для этого в пробирку добавляют 8 капель 10 %-ного раствора натрия гидроксида и 1 каплю 2 %-ного раствора меди (II) сульфата.

Наблюдают образование прозрачного раствора комплексной соли меди (II) с глюкозой синего цвета (см. опыт 149). Если содержимое пробирки осторожно нагреть, образуется красно-коричневый осадок меди (I) оксида (см. опыт 150).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

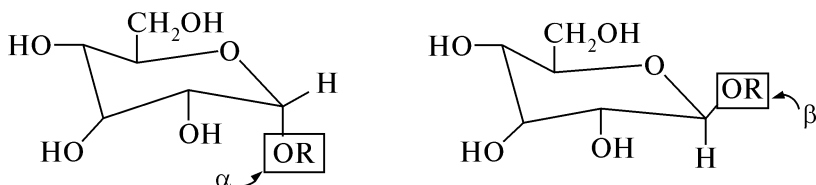
1. Почему лактоза в отличие от сахарозы проявляет восстанавливающую способность?
2. На примере мальтозы объясните явление мутаротации. Будет ли присутствовать мутаротация свежеприготовленному раствору сахарозы?
3. За счет каких компонентов крахмал дает синюю окраску с йодом? Чем обусловлено исчезновение этой окраски при нагревании?
4. Напишите схему кислотного гидролиза крахмала.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Для доказательства структуры углеводов чаще всего используют ИК-, ПМР-спектроскопию и определение величины удельного вращения. Во многих случаях целесообразно получать ИК-спектры углеводов в таблетках KBr, а ПМР-спектры — в тяжелой воде (D_2O). Иногда спектральный анализ можно упростить, если использовать для этого не сами углеводы, а их производные, такие как ацетониды.

В ИК-спектрах углеводов наблюдаются валентные колебания OH-, CH- и CO-групп: $\nu_{OH} = 3600\text{—}3000\text{ см}^{-1}$; $\nu_{CH} = 2915\text{—}2000\text{ см}^{-1}$; $\nu_{C-O} = 1103, 1073, 1008\text{ см}^{-1}$ (ν_{C-O} — первичные и вторичные спирты).

По данным ПМР-спектров углеводов и их производных можно установить пространственное строение молекулы (α - или β -конфигурацию):



По своему строению α - и β -аномеры отличаются расположением группы OR, находящейся в одном из двух аномерных положений у атома C в положении 1. Сигнал аномерного протона у атома углерода проявляется в слабом поле и хорошо выделяется среди других сигналов, поскольку такой протон испытывает дезэкранирующее влияние сразу двух атомов кислорода, находящихся рядом с ним. С помощью ПМР-спектров довольно легко отличить α -изомер от β -изомера, так как аномерный протон в α -изомере находится в экваториальном положении, и его сигнал обычно слегка сдвинут на 0,3—0,9 м. д. в слабое поле по сравнению с сигналом аксиально расположенного аномерного протона в β -изомере.

Большинство углеводов являются оптически активными веществами, поэтому для их идентификации широко используют определение величины удельного вращения $[\alpha]$.

Задание 1. О чем в спектре сахарозы (рис. 3.22) свидетельствует уширенный контур полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH-групп (ν_{OH})?

Задание 2. Определите удельное вращение глюкозы в воде при 20 °С. Как изменяется удельное вращение глюкозы во времени?

Ход работы. В поляриметр поместите трубку, заполненную дистиллированной водой, и определите поправку прибора (см. разд. I.4.7).

Приготовьте раствор глюкозы, заполните им трубку поляриметра и определите угол вращения: 1) после приготовления;

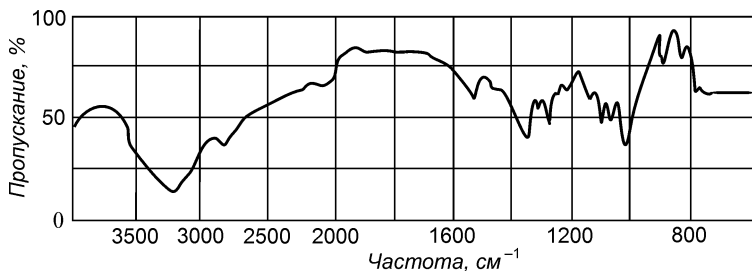


Рис. 3.22. ИК-спектр сахарозы (KBr)

2) спустя 10 мин и 30 мин. Затем определите угол вращения раствора глюкозы, приготовленного накануне.

На основе полученных результатов рассчитайте удельное вращение свежеприготовленного раствора глюкозы и раствора глюкозы, приготовленного накануне. Сравните полученные значения со справочными данными.

III.36. α -АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. α -Аминокислоты как структурные единицы белков. Классификация, номенклатура и стереоизомерия α -аминокислот.
2. Физические свойства α -аминокислот.
3. Способы получения α -аминокислот.
4. Химические свойства α -аминокислот.
5. Классификация белков. Строение белков. Образование первичной, вторичной, третичной и четвертичной структуры белка. Синтез белков.
6. Сложные белки. Протеиды.
7. Идентификация α -аминокислот и белков.
8. Значение α -аминокислот и белков.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

*Аминокислоты заменимые,
незаменимые*

Белки

Изоэлектрическая точка

Пептидная связь

Пептиды

Простетическая группа

Протеиды

Протеины

Реакция биуретовая

Реакция ксантопротеиновая

β -Складчатая структура протеинов

α -Спираль протеинов

Цвиттер-ион

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) глицин; 2) серин; 3) аспарагиновая кислота; 4) орнитин;

дов, состоящих из валина, фенилаланина и цистеина. Назовите соединения.

8. Напишите структурную формулу трипептида, при полном гидролизе которого образуются глицин, аланин и цистеин, а при частичном гидролизе — анилинглицин и глицилцистеин.

9. Какие соединения называют белками? Что собой представляют первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белка? Как определяется первичная структура белка?

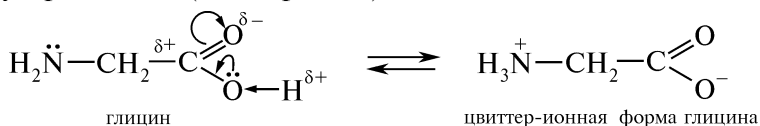
10. Как классифицируют белки в зависимости от природы протетической группы и пространственной формы?

11. Охарактеризуйте свойства молекул белка. Какие белки называют гормонами и ферментами? Как осуществляется синтез белков в живых клетках?

ПРАКТИКУМ

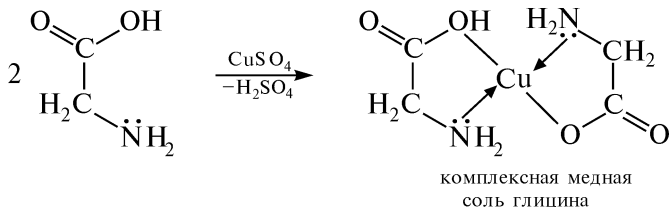
Опыт 162. Отсутствие кислой реакции раствора глицина

С помощью полоски универсальной индикаторной бумаги определяют рН 1 %-ного раствора глицина. Отсутствие кислой реакции растворов глицина объясняют образованием внутримолекулярной соли (цвиттер-иона):



Опыт 163. Образование медной комплексной соли глицина

В пробирку помещают по 0,5 мл 2 %-ного раствора меди (II) сульфата и 1 %-ного раствора глицина. Медная соль глицина легко образует устойчивое внутримолекулярное соединение синего цвета:



Выделяющаяся в ходе реакции серная кислота не разрушает комплекс. При последующем добавлении в пробирку 5—10 капель 10 %-ного раствора натрия гидроксида видимых изменений не происходит. Комплексная медная соль глицина устойчива в кислой и в щелочной средах.

Опыт 164. Взаимодействие α-аминокислот с формальдегидом

В пробирку помещают 3 капли 40 %-ного водного раствора формальдегида и 1 каплю индикатора метилового красного. На-

Нингидринная реакция используется для качественного определения α -аминокислот.

Опыт 166. Свертывание белков при нагревании

В одной пробирке над пламенем горелки в течение 1 мин кипятят 2 мл раствора яичного белка, а в другой — столько же раствора желатина. В пробирке с яичным белком выпадает белый хлопьевидный осадок, что указывает на термическую денатурацию белка, в пробирке с желатином изменений не наблюдается.

Причина различий заключается в том, что яичный белок (альбумин) содержит в своей структуре водородные связи и дисульфидные мостики, поддерживающие его четвертичную, третичную и вторичную структуру. Эти связи непрочны и могут разрушаться при воздействии ряда факторов, в том числе высокой температуры, что приводит к осаждению белка.

Желатин — гелеобразный полипептид, получаемый при кипячении в воде фибриллярного белка коллагена. Вторичная и тем более третичная структура у него выражены слабо, поэтому желатин в значительно меньшей степени способен к термической денатурации.

Опыт 167. Осаждение белков концентрированными минеральными кислотами

В пробирку с 1 мл раствора яичного белка прибавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и перемешивают. Выпадает белый хлопьевидный осадок.

Это обусловлено понижением рН раствора ниже значения, при котором число карбоксилатных групп соответствует количеству аммонийных групп. Возникающий дисбаланс в соотношении числа основных и кислотных групп и является причиной нарушения естественной пространственной структуры белка, что приводит к его осаждению.

Содержимое пробирки используют в опыте 169.

Опыт 168. Осаждение белков солями тяжелых металлов

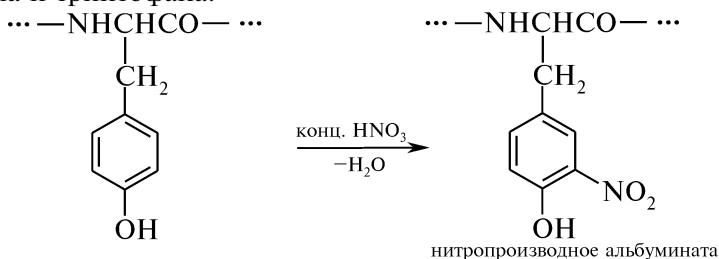
В одну пробирку к 1 мл раствора яичного белка по каплям, при встряхивании, до выпадения осадка прибавляют насыщенный водный раствор меди (II) сульфата, а в другую, к такому же количеству белка, аналогичным способом прибавляют 20 %-ный водный раствор свинца (II) ацетата. В обеих пробирках происходит образование осадков.

Причина денатурации белка в этом случае вызвана образованием малодиссоциированных солей тяжелых металлов по тиольным группам, участвовавшим до этого в образовании водородных связей, а также разрушением дисульфидных связей, поддерживающих молекулы белка в естественном растворимом состоянии.

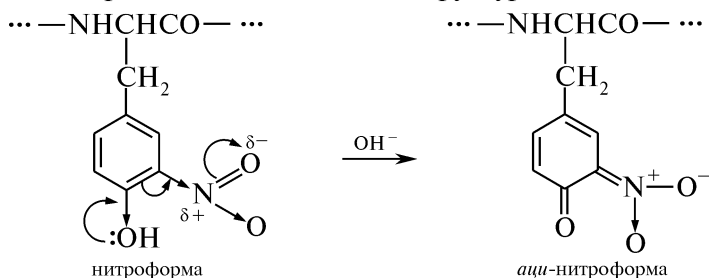
Опыт 169. Ксантопротеиновая реакция

Смесь белка и концентрированной азотной кислоты (см. опыт 167) кипятят в течение 2 мин. Наблюдают образование желтого

осадка нитропроизводного альбумината. Это связано с нитрованием ароматических ядер остатков аминокислот фенилаланина, тирозина и триптофана:



Смесь охлаждают и по каплям прибавляют 2 мл концентрированного раствора натрия гидроксида. Выпавший осадок нитроформы нитропроизводного альбумината образует с избытком щелочи ярко-оранжевое окрашивание, обусловленное возможностью тау-мерии и образованием хиноидной структуры:



Опыт 170. Биуретовая реакция

В пробирку помещают 1 мл 10 %-ного раствора яичного альбумина, 1 мл 30 %-ного раствора натрия гидроксида и 1 каплю насыщенного раствора меди (II) сульфата. Наблюдают появление фиолетовой окраски.

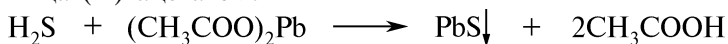
Взаимодействие белков с солями меди (II) в щелочном растворе связано со способностью любых веществ, содержащих повторяющуюся группировку $-\text{CO}-\text{NH}-$, к образованию хелатного комплекса соединений типа биурета $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ с катионами меди (II) (см. опыт 119).

При проведении биуретовой реакции необходимо избегать избытка меди (II) сульфата, так как образующийся меди (II) гидроксид синего цвета может маскировать появление фиолетовой окраски хелатного комплекса.

Опыт 171. Проба на наличие серы в белках

В пробирку помещают 0,5 мл 10 %-ного раствора яичного альбумина, 0,5 мл 30 %-ного раствора натрия гидроксида и 3–4 капли 10 %-ного раствора свинца (II) ацетата. При кипячении раствора наблюдают образование коричнево-черного осадка свинца (II) сульфида:

При нагревании серосодержащих белков с растворами щелочей выделяется сероводород, который обнаруживают реакцией со свинца (II) ацетатом:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Объясните, почему водные растворы гликокола имеют нейтральную среду.
2. Напишите схемы общих качественных реакций на α -аминокислоты.
3. Напишите схему реакции α -аланина с меди (II) сульфатом.
4. В чем суть формольного титрования?
5. Напишите схему взаимодействия глицина с нингидрином. Какое значение имеет эта реакция?
6. Напишите структурные формулы аминокислот, которые определяют положительную ксантопротеиновую реакцию. Почему при добавлении раствора аммиака или щелочи желтая окраска раствора переходит в оранжевую? Напишите соответствующие уравнения реакций.
7. От чего зависит различная окраска образующихся медных комплексов в условиях биуретовой реакции? Приведите соответствующие примеры.
8. Как определяют наличие серосодержащих α -аминокислот в составе белков? Напишите соответствующие уравнения реакций.
9. В чем химическая сущность и каково использование в медицине процессов: 1) термической денатурации белков; 2) осаждения белков солями тяжелых металлов; 3) «дубящего» действия фенола и формалина?

III.37. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Понятие о строении нуклеиновых кислот.
2. Рибонуклеиновые (РНК) и дезоксирибонуклеиновые (ДНК) кислоты, различия в их строении и роль в биосинтезе белка.
3. Образование, строение и номенклатура нуклеозидов. Функциональная природа связи остатков нуклеинового основания и пентозы.
4. Нуклеотиды. Строение и номенклатура нуклеозидофосфатов. Отношение к гидролизу.
5. Нуклеотидполифосфаты, их значение. Кофермент аденозинтрифосфат (АТФ).

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИН

Вторичная структура ДНК

N-Гликозиды

Дезоксирибозид

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК)

Комплементарность

Нуклеиновые основания

Нуклеозиды

Нуклеотидполифосфаты

Нуклеотиды

Первичная структура ДНК

Пиримидиновые основания

Пуриновые основания

Рибозид

Рибонуклеиновая кислота (РНК)

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие две группы азотистых оснований называют нуклеиновыми? Приведите схемы таутомерных превращений урацила и аденина. В каких таутомерных формах эти соединения участвуют в образовании нуклеозидов? Укажите виды таутомерии. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК.

2. Каков химический состав смеси веществ, образующихся в результате полного гидролиза рибонуклеиновых кислот? Напишите схемы лактам-лактимной таутомерии цитозина и гуанина. Приведите названия таутомерных форм обоих нуклеиновых оснований и в каждой паре таутомеров укажите тот, который участвует в образовании нуклеозидов. Назовите цитозин и гуанин по номенклатуре ИЮПАК.

3. Какие продукты получаются при частичном и полном гидролизе дезоксирибонуклеиновых кислот? Напишите схему лактам-лактимной таутомерии тимина, назовите возможные таутомерные формы и укажите из них ту, которая учитывает в образовании соответствующего нуклеозидов. Назовите тимин по номенклатуре ИЮПАК. Приведите формулу и название изомера тимина, применяемого при лечении ожогов, ран, переломов и др.

4. Дайте определение понятию «нуклеозиды». Укажите N-гликозидные связи в формулах уридина и аденозина. Какой из этих нуклеозидов легче гидролизуется? Приведите схему, укажите условия и назовите продукты его гидролиза.

5. Какое общее название имеют следующие природные соединения: тимидин, дезоксицитидин, дезоксигуанозин? Какие из этих веществ гидролизуются труднее? Напишите схемы, укажите условия и назовите продукты их гидролиза.

6. Дайте определение понятию «нуклеотиды». Приведите формулы и названия нуклеотидов, содержащих в молекулах остатки урацила, цитозина, аденина, гуанина. Приведите схему постадийного гидролиза тимидин-5'-фосфата.

7. В какую группу природных соединений объединяют 5'-дезоксиадениловую, 5'-дезоксигуаниловую, 5'-дезоксцитидиловую и 5'-тимидиловую кислоты? В формулах этих веществ укажите N-гликозидные и сложноэфирные связи. Приведите схемы частичного и полного гидролиза 5'-дезоксиадениловой кислоты.

8. Изобразите строение участка молекулы РНК, образованного 5'-цитидиловой и 5'-адениловой кислотой. Что называют комплементарной парой? Приведите формулу комплементарного фрагмента молекулы ДНК.

9. С помощью каких химических связей образуются комплементарные пары нуклеиновых оснований?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) 1-пальмитоилдистеароилглицерин; 2) цетиловый спирт; 3) триолеин; 4) три(9,10-дигидростеароил)глицерин; 5) 2-О-линолеил-3-О-линоленоил-1-О-олеилглицерин; 6) натрия *n*-(децил-3)-бензолсульфонат.

2. Назовите следующие соединения:

- | | |
|---|---|
| 1) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$ | 2) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{11}\text{H}_{23} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$ |
| 3) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{29} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{19}\text{H}_{31} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$ | 4) $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$ |
| | 5) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$ |
| | 6) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$ |

3. Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза триацилглицерина, в состав которого входят линоленовая, линолевая и пальмитиновая кислоты. Назовите продукты реакции. Объясните, на чем основано моющее действие мыла.

4. Напишите уравнения реакции триолеина со следующими реагентами: 1) Br_2 ; 2) HI (Kt). Объясните значение этих реакций. Что такое кислотное число, йодное число и число омыления?

5. Объясните, что общего в структуре всех жиров как растительного, так и животного происхождения. В чем отличие строения твердых и жидких жиров?

6. К какому классу соединений относятся жиры и воски? Что собой представляет пчелиный воск?

7. Напишите схему кислотного гидролиза дипальмитостеарина. Назовите продукты реакций.

8. Приведите формулы двух π -диастереомеров олеиновой кислоты.

9. Напишите реакцию гидрогенизации линоленоилолеоилпальмитоилглицерина. Какова консистенция исходного и конечного продукта?

ПРАКТИКУМ

Опыт 172. Омыление жира водным раствором щелочи

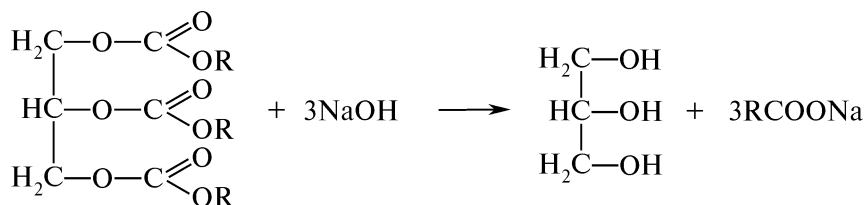
В выпарительную чашку помещают 1 мл касторового масла и 4 капли 35 %-ного раствора натрия гидроксида. Смесь размешивают стеклянной палочкой и наблюдают образование однородной эмульсии. Касторовое масло начинает омыляться уже на холоду. Смесь нагревают, непрерывно помешивая стеклянной палочкой.

Когда масса начнет загустевать, добавляют 2 мл дистиллированной воды и вновь нагревают, помешивая до тех пор, пока не образуется однородная прозрачная желтоватая жидкость — мыльный клей. Продолжая нагревание, выпаривают воду, пока мыльный клей не начнет приставать к палочке все больше и больше и, наконец, не станет застывать в виде белых рыхлых пластинок после извлечения палочки из чашки.

Снимают чашку с огня и делают пробу на полноту омыления. Для этого крупинку мыла помещают в пробирку, добавляют 1—2 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. Если мыло растворится полностью, то омыление закончено. В противном случае продолжают нагревание еще несколько минут, после чего повторяют пробу на полноту омыления.

К густой однородной массе при перемешивании добавляют горячий насыщенный раствор натрия хлорида (высаливание мыла). Смеси дают отстояться и остыть. Слой мыла всплывает на поверхность водного раствора. Мыло извлекают и отжимают между листами фильтровальной бумаги.

Жиры являются сложными эфирами глицерина и различных высших жирных кислот. Омыление жиров при действии щелочи происходит по схеме:



Опыт 173. Омыление жиров водно-спиртовым раствором щелочи

В пробирку помещают 1 мл касторового масла, 1 мл спирта и 1 мл 35 %-ного раствора натрия гидроксиды. Смесь тщательно перемешивают и нагревают на водяной бане до начала кипения. Масса быстро становится однородной, а через 3—5 мин омыление полностью завершается.

Проводят пробу на полноту омыления (см. опыт 172).

Для выделения мыла из водно-спиртового раствора при перемешивании добавляют горячий раствор натрия хлорида (высаливание мыла) так, чтобы слой мыла поднялся кверху. Смеси дают отстояться. Погрузив пробирку в стакан с холодной водой, смесь охлаждают и собирают верхний слой мыла.

Жир нерастворим в водном растворе щелочи и лишь постепенно эмульгируется по мере накопления в растворе мыла, поэтому омыление жира водной щелочью протекает медленно. Добавление спирта делает смесь однородной, повышая растворимость жира и резко ускоряя омыление.

Продукты омыления жира — глицерин и смесь солей жирных кислот — растворимы и в воде, и в спирте, причем мыло образует в воде коллоидный раствор. Глицерин и спирт растворимы в растворе натрия хлорида. Мыло же не растворяется и выделяется (высаливается) из раствора в виде полутвердой массы. Высаливание мыла обусловлено уменьшением его диссоциации при введении в раствор избытка одного из ионов (Na^+) и снятия гидратных оболочек с коллоидных частиц мыла вследствие гидратации ионов введенной соли.

Высаливанием получают более высокосортное, так называемое ядровое мыло. Если не производить высаливание, то при охлаждении полученный в результате омыления водный раствор — «мыльный клей», — застывает полностью. Он содержит кроме мыла глицерин, избыток щелочи и большое количество воды.

Опыт 174. Сравнение ненасыщенности различных жиров

Опыт проводят одновременно с различными жирами. Твердые жиры предварительно переводят в жидкое состояние, осторожно нагревая.

В три сухие пробирки помещают по 1 мл тетрахлорметана. Затем в одну из них добавляют 1 каплю подсолнечного масла, в другую — 1 каплю расплавленного маргарина, в третью — 1 каплю расплавленного сливочного масла. К полученным гомогенным растворам в пробирки при встряхивании добавляют из бюретки или градуированной пипетки 5 %-ный раствор брома в тетрахлорметане до появления устойчивого окрашивания.

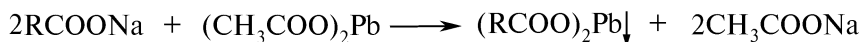
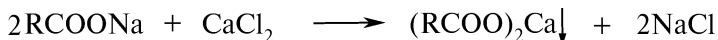
Сравнивают количества раствора брома, необходимого для достижения одинакового светло-желтого окрашивания растворов различных жиров.

Жидкие растительные жиры (масла) содержат главным образом глицериды ненасыщенных карбоновых кислот, твердые животные жиры — глицериды высших насыщенных карбоновых кислот с примесью глицеридов ненасыщенной олеиновой кислоты.

Опыт 175. Растворимость и обменные реакции мыла

А. Растворение мыла в воде. Кусочек полученного мыла (около 20—30 мг) растворяют в 3 мл дистиллированной воды. Содержимое пробирки нагревают при постоянном встряхивании. Наблюдают обильное вспенивание. Раствор мыла сохраняют для проведения последующих опытов.

Б. Образование нерастворимых кальциевых и свинцовых солей жирных кислот. В две пробирки помещают по 5 капель полученного раствора мыла (см. опыт 175, А). В одну пробирку добавляют 1 каплю 5 %-ного раствора кальция хлорида, а в другую — 1 каплю 10 %-ного раствора свинца (II) ацетата. Содержимое пробирок встряхивают и наблюдают образование белых осадков кальциевого и свинцового мыла. Жидкость над полученным осадком в отличие от исходного раствора мыла при встряхивании почти не образует пены:



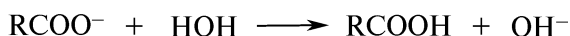
Кальциевые и свинцовые соли высших жирных кислот плохо растворимы в воде, поэтому мыло не пенится в жесткой воде.

Опыт 176. Гидролиз мыла

В пробирку или маленькую колбу помещают 0,5 г полученного высаливанием твердого мыла и растворяют при нагревании в 4 мл дистиллированной воды. Повторно проводят высаливание горячим насыщенным раствором натрия хлорида, охлаждают и извлекают.

Кусочек очищенного мыла переносят в сухую пробирку и добавляют 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Раствор фенолфталеина остается бесцветным или слабоокрашенным. При добавлении 3—5 мл воды окраска раствора резко усиливается.

В спиртовом растворе мыло ионизировано очень слабо. Разбавление спиртового раствора водой увеличивает степень ионизации и ускоряет гидролиз мыла с образованием малодиссоциированных жирных кислот: фенолфталеин обнаруживает появление в растворе избытка гидроксильных ионов:



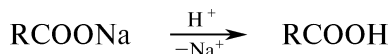
Опыт 177. Эмульгирующие свойства мыла

В пробирку помещают 1 каплю подсолнечного масла и 5 капель дистиллированной воды. Содержимое пробирки энергично встряхивают. Наблюдают образование мутной жидкости — эмульсии, которая неустойчива и быстро расслаивается при стоянии.

При добавлении в пробирку 5 капель раствора мыла (опыт 175, А) и последующем встряхивании образуется устойчивая молочно-белая эмульсия. Мыло способствует образованию устойчивой эмульсии, что объясняется поверхностно-активными свойствами.

Опыт 178. Выделение жирных кислот из мыла

В пробирку помещают 5 капель приготовленного раствора мыла (опыт 175, А) и 1 каплю концентрированной серной кислоты. Наблюдают выпадение белого хлопьевидного маслянистого осадка свободных жирных кислот:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

1. Каким химическим методом определяют ненасыщенность различных жиров?
2. Использование водного или водно-спиртового раствора щелочи при омылении жира позволяет быстрее получить мыло и почему?
3. Как проводят пробу на полноту омыления?

- Какие физико-химические явления лежат в основе процесса высаливания мыла?
- Напишите уравнение реакции образования свинцового мыла из натрия олеата.
- Почему водные растворы мыла имеют щелочную реакцию?

III.39. НЕОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ (ПРОСТАГЛАНДИНЫ, ИЗОПРЕНОИДЫ)

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

- Понятие о простагландинах.
- Терпены: строение, классификация, природные источники и синтетические способы получения.
- Монотерпены: ациклические (гераниол, нерол, цитраль), моноциклические (лимонен, ментол, терпин) и бициклические (α -пинен, борнилацетат, камфора, бромкамфора), их свойства и применение в медицине.
- Понятие о тетратерпенах (каротиноидах). β -Каротин (провитамин А).
- Общие представления о строении производных стерана — стероидов. Особенности номенклатуры стероидов. Производные холестерина (стерины), холана (желчные кислоты) и прегнана (кортикостероиды). Холестерин, его значение. Понятие об андрогенных и эстрогенных половых гормонах. Стерановое ядро — основа структуры агликонов сердечных гликозидов и сапогенинов.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕРМИНЫ

Аттрактанты

Дитерпены

Изопреноиды

Каротиноиды

Монотерпены

Политерпены

Половые гормоны

Прегнан

Репелленты

Сесквитерпены

Стерины

Стероиды

Терпеновые углеводороды

Терпеноиды

Терпены

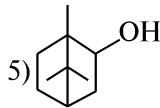
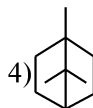
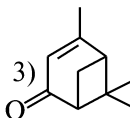
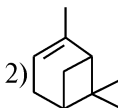
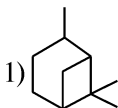
Тетратерпены

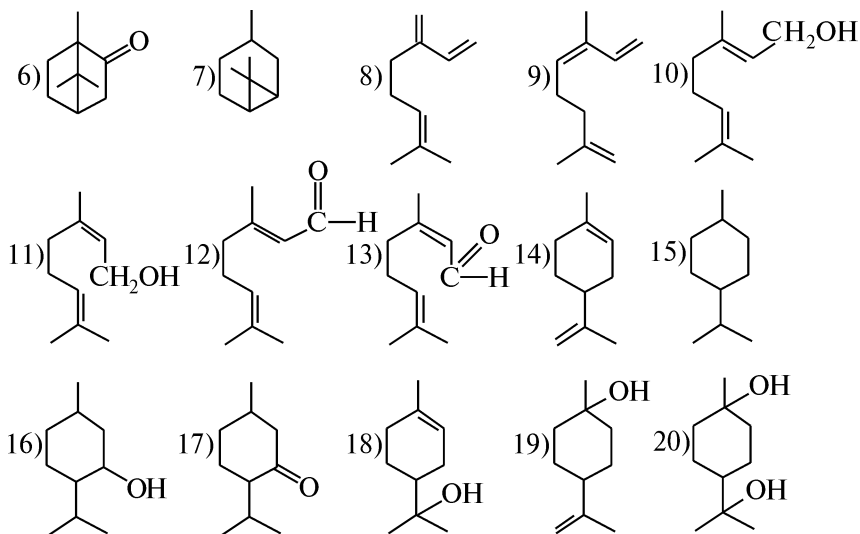
Тритерпены

Феромоны

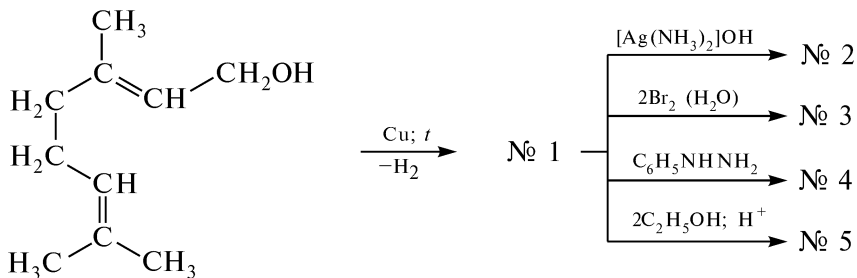
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

- Дайте определение понятию «терпены». Назовите терпены и проклассифицируйте их в зависимости от числа изопреновых остатков и количества циклов в их молекулах:





2. Напишите уравнения и назовите продукты реакций по схеме:



Какую информацию о строении продукта № 1 позволяют получить реакции его превращения в соединения № 2—5? Укажите среди них качественные реакции, отличающие от исходного, продукт № 1. Какое медицинское название и применение имеет это соединение?

3. Приведите схему каталитического восстановления тимола. Напишите схемы взаимодействия полученного монотерпена со следующими реагентами: 1) 3-метилбутановой кислотой в присутствии конц. H_2SO_4 ; 2) KMnO_4 ; 3) Na , а затем с $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$. Каково медицинское название и применение лекарственного препарата, содержащего 30 % продукта восстановления тимола и 70 % продукта реакции 1)?

4. Укажите асимметрические атомы углерода в структуре α -лимонена, α -терпинеола и ментола. Сколько оптических изомеров имеет каждый из этих терпенов? Напишите схемы синтеза из α -лимонена: 1) *n*-ментана; 2) *n*-цимола (*n*-изопропилтолуола); 3) α -терпинеола; 4) лекарственного препарата терпингидрата.

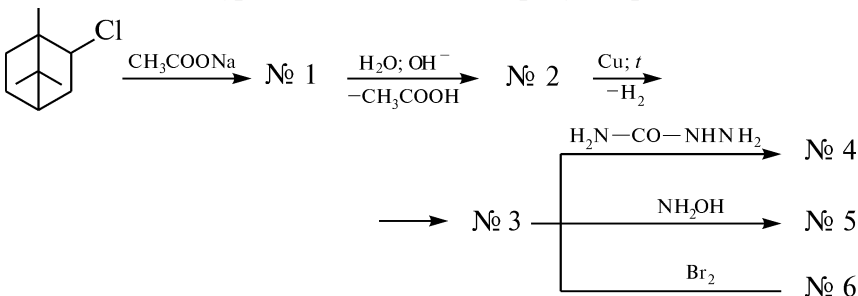
К какому функциональному классу относится терпингидрат? Каково его применение в медицине?

5. Напишите схемы качественных реакций, которыми можно доказать: 1) ненасыщенность α -лимонена и α -пинена; 2) принадлежность ментола и борнеола ко вторичным спиртам (проба Лукаса); 3) наличие в молекуле камфоры карбонильной группы.

6. Объясните сущность понятий «терпены», «терпеновые углеводороды» и «терпеноиды». Укажите асимметрические атомы углерода в структуре пинана и α -пинена. Справедливо ли утверждение о том, что в хвойном лесу воздух обогащен озоном благодаря α -пинену, содержащемуся в смолистом соке деревьев, и почему? Напишите схемы синтеза из α -пинена: 1) лекарственного препарата терпингидрата; 2) борнилхлорида и борнеола. Что представляет собой скипидар и каково его медицинское применение?

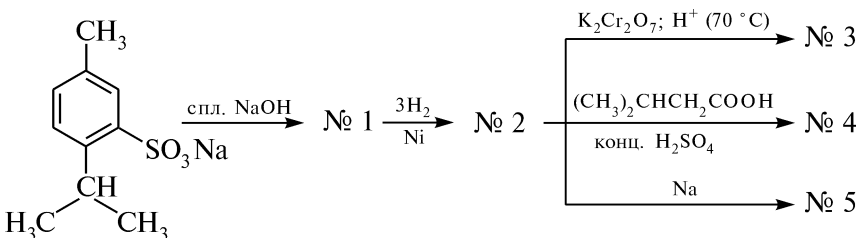
7. Укажите асимметрические атомы углерода в структуре борнеола и камфоры. Почему камфора имеет только два оптических изомера? Напишите схемы синтеза из α -пинена: 1) камфена и борнилацетата; 2) камфоры. К какому функциональному классу относится камфора? Каково ее применение в медицине?

8. Напишите уравнения и назовите продукты реакций по схеме:



Какую информацию о строении продукта № 3 позволяют получить реакции его превращения в соединения № 4–6? Укажите среди них качественные реакции, с помощью которых можно отличить соединения № 2 и № 3. Как применяют в медицине соединения № 3 и № 6?

9. Напишите уравнения и назовите продукты реакций по схеме:



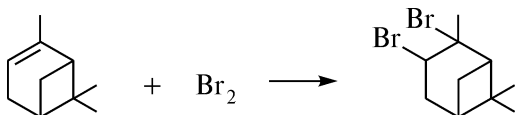
На какие свойства соединения № 2 указывает реакция с натрием?

ПРАКТИКУМ

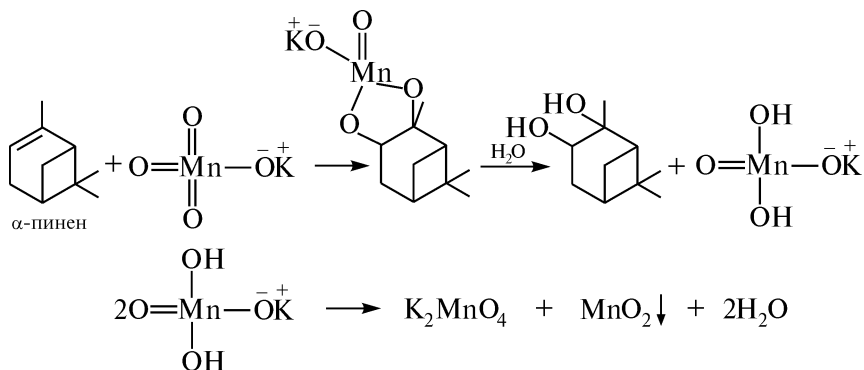
Внимание! Опыты выполняют в вытяжном шкафу!

Опыт 179. Доказательство ненасыщенного характера α -пинена

А. В пробирку помещают 5 капель бромной воды и 5—10 капель скипидара. Содержимое пробирки встряхивают и наблюдают обесцвечивание желто-бурой окраски раствора, что свидетельствует о ненасыщенности α -пинена — основного компонента скипидара:



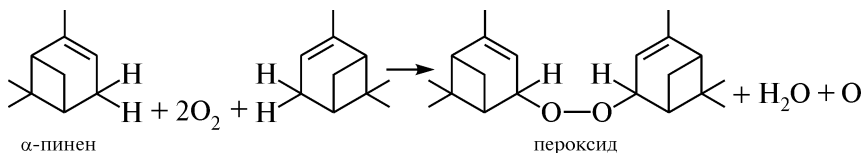
Б. В пробирке смешивают 1 каплю 1 %-ного раствора калия перманганата, 3 мл воды и 3—5 капель скипидара. Смесь энергично встряхивают. Наблюдают обесцвечивание розово-фиолетовой окраски раствора, что свидетельствует о ненасыщенности α -пинена:

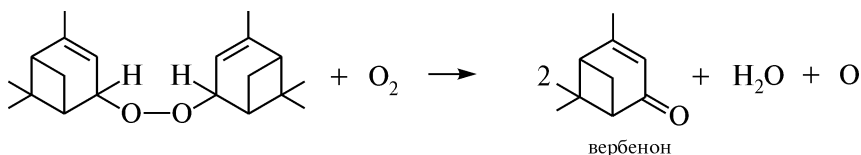


Опыт 180. Обнаружение пероксидных производных терпеновых углеводов в скипидаре

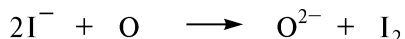
В пробирке смешивают по 3 капли свежеприготовленного 0,5 %-ного раствора крахмала и 1 %-ного раствора калия йодида. К полученному бесцветному раствору прибавляют 3—5 капель скипидара и содержимое пробирки встряхивают в течение 15—20 с. Наблюдают появление интенсивно-синей окраски раствора, обусловленной выделением свободного йода.

На воздухе скипидар окисляется кислородом, превращаясь в пероксид, который легко разлагается с образованием атомарного кислорода:





Активный (атомарный) кислород обнаруживают по его окислительным свойствам по отношению к калия йодиду:



Опыт 181. Способность камфоры к возгонке (сублимации)

В чашку Петри, наполовину заполненную водой, бросают 1–2 кристалла камфоры. Наблюдается вращение и хаотичное движение кристаллов по поверхности воды.

Камфора летуча, упругость ее паров на разных поверхностях кристалла неодинакова. Вследствие этого кристалл с разными гранями с различной силой отталкивается от поверхностной пленки воды, что и вызывает его вращение.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРАКТИКУМУ

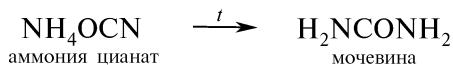
1. Напишите схемы качественных реакций, подтверждающих ненасыщенный характер терпенов, входящих в состав скипидара.
2. Приведите схемы химических превращений, позволяющих обнаружить пероксидные производные терпеновых углеводов в скипидаре.

IV

СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органическим синтезом называется получение органического вещества заданного состава и строения из более простых соединений.

Основы органического синтеза заложены немецким химиком Ф. Велером, который в 1824 году впервые из неорганического вещества — аммония цианата получил органическое вещество — мочевины:



В последующие годы были осуществлены синтезы анилина (Н. Н. Зинин, 1842 год), уксусной кислоты (Г. Кольбе, 1845 год), жиров (М. Бертелло, 1854 год), сахаристых веществ (А. М. Бутлеров, 1861 год) и др.

Во второй половине XIX века сформировалась общая теория строения органических соединений (теория Бутлерова), которая послужила основой развития для направленного синтеза сложных органических веществ.

Первые синтезированные органические вещества нашли применение в медицине и текстильной промышленности. В конце XIX века были получены синтетические лекарственные препараты, что заложило основы химико-фармацевтической промышленности. К середине XX века были синтезированы отдельные представители природных веществ: алкалоиды, витамины, антибиотики, пептиды, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы. Многие из разработанных синтезов были доведены до промышленного внедрения.

Современный этап развития органической химии обогащен электронной теорией механизмов химических реакций, стереохимическими представлениями, новыми методами проведения химических реакций — от применения лазерной техники и ультразвука до ферментативных процессов. Это позволяет осуществлять синтезы сложнейших природных соединений и их аналогов.

Разработка химической схемы синтеза (рис. 4.1) является довольно сложной задачей, требующей больших знаний в области органической химии. Обычно начинают с анализа структуры целе-

вого соединения и выбора химических реакций, позволяющих осуществить синтез. Если возможны несколько схем синтеза, предпочтение отдают наиболее рациональной.

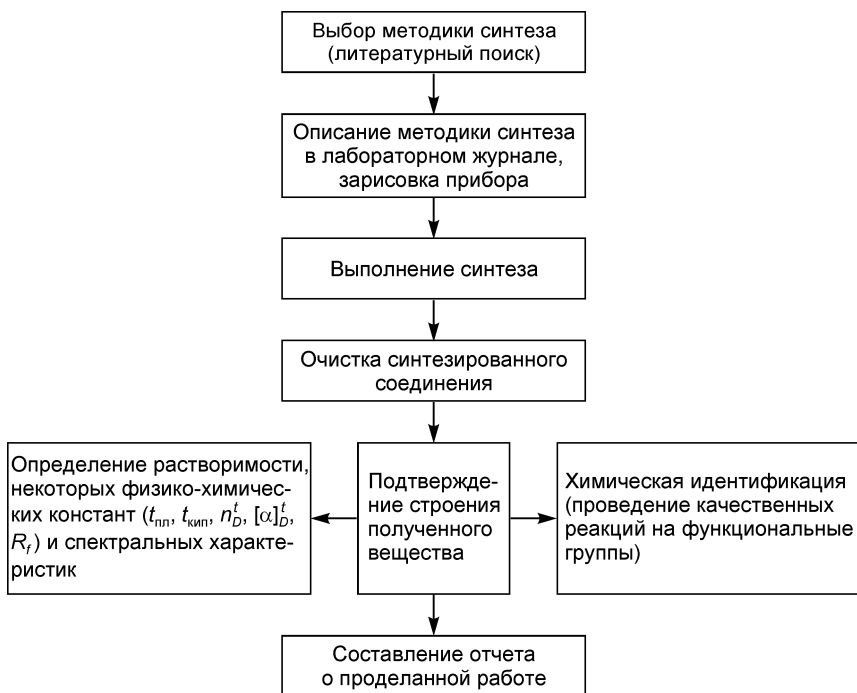


Рис. 4.1. Разработка химической схемы синтеза

Прежде чем приступить к проведению органического синтеза, следует внимательно изучить методику, подготовить реактивы, химическую посуду, собрать необходимые приборы (см. прил. 6, 7). Особое внимание следует уделять вопросам безопасной работы.

Полученные соединения содержат различные примеси. На заключительных стадиях синтеза всегда проводят их очистку. Для очистки жидких веществ используют перегонку, ректификацию, молекулярную дистилляцию. Кристаллические соединения подвергают кристаллизации из различных растворителей. Индивидуальность соединений контролируется хроматографическими методами (ТСХ, ГЖХ, ВЖХ).

Для установления структуры синтезированного соединения определяют физические константы ($t_{пл}$, $t_{кип}$, n_D^t , $[\alpha]_D^t$), элементный состав и спектральные характеристики. С целью установления пространственного строения молекулы используют рентгеноструктурный анализ. В случае необходимости проводят качественный анализ функциональных групп.

Установленные физические константы синтезированного вещества сопоставляют со справочными данными.

Результаты экспериментальной работы фиксируют в лабораторном журнале (рис. 4.2).

Синтез _____
название синтезируемого вещества

Структурная формула _____

Брутто-формула _____

Молекулярная масса _____

Методика синтеза _____
приводится описание методики синтеза с зарисовкой приборов и приспособлений

Основная реакция _____

Побочные реакции _____

Свойства исходных веществ:

Формула	Молекулярная масса	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	Плотность	Растворимость	Примечания

Количества исходных веществ:

Название вещества	Количество вещества				Примечания
	по уравнению реакции		по методике		
	моль	моль	г	мл	

Теоретический выход продукта (в г) _____

Выход конечного продукта (в г/мл) _____

Практический выход (%) _____

Контрольные вопросы к синтезу _____

Вывод _____

Рис. 4.2. Рекомендуемая форма оформления лабораторного журнала

IV.1. НИТРОВАНИЕ

IV.1.1. НИТРОБЕНЗОЛ

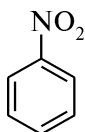
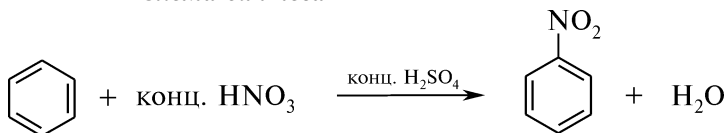


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью
100 мл

Колбы конические емкостью
50 мл — 2 шт.

Колба Вюрца емкостью
50 мл

Холодильник воздушный

Воронки делительные — 2 шт.

Термометр

Баня водяная

Кристаллизатор

Бензол ($d_4^{20} = 0,879$ г/см³) —
8,7 г (10 мл)

Кислота азотная концентриро-
ванная ($d_4^{20} = 1,40$ г/см³) —
15,4 г (11 мл)

Кислота серная концентриро-
ванная ($d_4^{20} = 1,84$ г/см³) —
23,4 г (13 мл)

Натрия гидроксид, 5 %-ный
раствор

Кальция хлорид безводный

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 11 мл концентрированной азотной кислоты и при постоянном встряхивании и охлаждении в кристаллизаторе со льдом добавляют 13 мл концентрированной серной кислоты (*Осторожно! Защитные очки!*). После охлаждения нитрующей смеси до комнатной температуры постепенно, порциями по 1 мл, добавляют 10 мл бензола. При добавлении каждой порции бензола колбу снабжают воздушным холодильником, энергично встряхивают и охлаждают. Необходимо следить, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 50—60 °С, так как возможно образование побочного продукта — *m*-динитробензола. После прибавления рассчитанного количества бензола колбу, периодически встряхивая, нагревают 30 мин на водяной бане (~60 °С). Содержимое колбы охлаждают водой до комнатной температуры и переносят в делительную воронку. Нижний (кислотный) слой сливают, а верхний (нитробензол) — промывают водой. Следует избегать интенсивного взбалтывания нитробензола с водой, так как это может привести к образованию стойкой, трудно расслаивающейся эмульсии. В этом случае следует добавить каплю этанола, который,

повышая поверхностное натяжение, способствует разрушению эмульсии.

Выделение продукта. Нитробензол (нижний слой) отделяют в другую делительную воронку и промывают поочередно 5 %-ным раствором натрия гидроксида (для нейтрализации остатка кислот) и водой. Затем нитробензол сливают в сухую колбу емкостью 50 мл и добавляют кальция хлорид безводный. Колбу снабжают воздушным холодильником и, периодически встряхивая, нагревают на кипящей водяной бане. Когда жидкость станет прозрачной, ее переносят в колбу Вюрца и перегоняют с воздушным холодильником. Собирают фракцию, кипящую при температуре 207—211 °С.

Внимание! Нитробензол нельзя перегонять досуха, так как возможно образование побочного продукта реакции — *m*-динитробензола, который при нагревании может разлагаться со взрывом.

Практический выход: ~11 г (81 %).

Описание конечного продукта. Нитробензол — маслянистая жидкость желтого цвета с запахом горького миндаля. Легкорастворим в этаноле, эфире, бензоле, нерастворим в воде; $t_{пл} = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 210,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} = 1,1987$, $n_D^{20} = 1,5526$.

ИК-спектр и УФ-спектр — см. рис. 4.3.

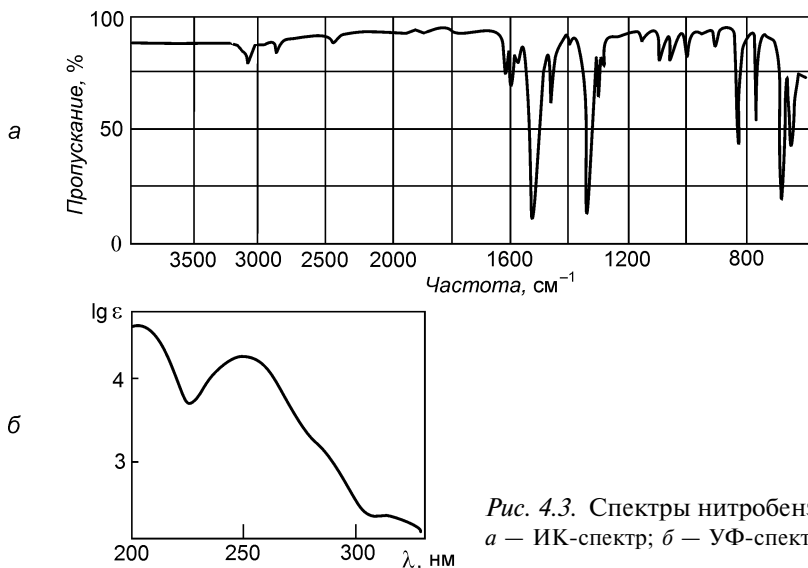


Рис. 4.3. Спектры нитробензола: а — ИК-спектр; б — УФ-спектр

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое нитрующая смесь? Какую роль выполняет серная кислота в реакции нитрования?
2. Почему в реакции нитрования ароматических углеводородов необходимо использовать концентрированную азотную кислоту?

3. Какая побочная реакция может протекать в ходе синтеза?
 4. Какие меры предосторожности следует соблюдать при выполнении синтеза?

IV.1.2. *p*-НИТРОАЦЕТАНИЛИД

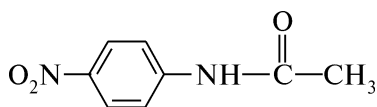
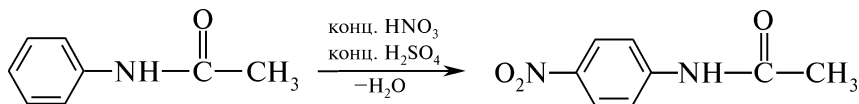
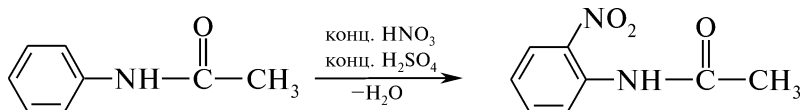


Схема синтеза



Побочная реакция



Посуда, приборы и реактивы

Колбы плоскодонные
 емкостью 100 мл, 500 мл
 Колба Бунзена
 Стаканы емкостью 150 мл —
 2 шт.
 Воронка Бюхнера
 Термометр
 Кристаллизатор

Ацетанилид — 6,8 г
 Кислота серная концентриро-
 ванная ($d_4^{20} = 1,84$ г/см³) —
 32,2 г (17,5 мл)
 Кислота азотная концентриро-
 ванная ($d_4^{20} = 1,40$ г/см³) —
 5,6 г (4 мл)
 Натрия карбонат — 5,6 г
 Бумага лакмусовая красная

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В стакане с 15 мл концентрированной серной кислоты при перемешивании растворяют 6,8 г тонкоизмельченного ацетанилида. Раствор охлаждают в кристаллизаторе со льдом и при непрерывном перемешивании малыми порциями приливают нитрующую смесь, приготовленную смешиванием 4 мл концентрированной азотной кислоты и 2,5 мл концентрированной серной кислоты. Температура реакционной смеси не должна подниматься выше 15 °С. После прибавления всей нитрующей смеси содержимое стакана перемешивают в течение 30 мин на холоду, а затем выливают в колбу с водой и льдом.

Выделение продукта. Через 10—15 мин осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают 2—3 раза водой на фильтре. Затем осадок переносят в колбу с 50 мл воды, добавляют натрия карбонат до щелочной реакции (по лакмусу). Раствор нагревают до кипения, при этом *o*-нитроацетанилид гидролизует. Горячий

раствор оставляют в холодном месте до образования кристаллического осадка *n*-нитроацетанилида, который затем отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре холодной водой и сушат на воздухе.

Практический выход: ~8 г (90 %).

Описание конечного продукта. *n*-Нитроацетанилид — кристаллическое вещество бледно-желтого цвета. Труднорастворим в воде, растворим в этаноле, эфире; $t_{пл} = 215\text{—}216\text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,419$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему и механизм нитрования ацетанилида.
2. Какие изомеры образуются при нитровании ацетанилида?
3. Какую роль при проведении синтеза играет серная кислота?
4. С какой целью осадок *n*-нитроацетанилида растворяют в кипящем растворе натрия карбоната?

IV.1.3. *m*-НИТРОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

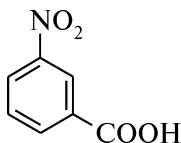
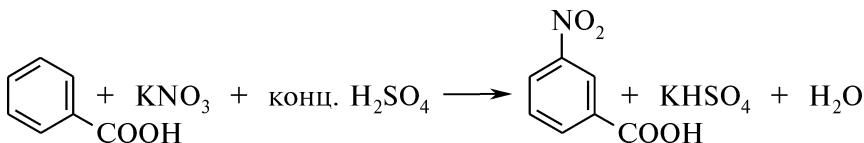


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная двухгорлая емкостью 50 мл
 Мешалка механическая
 Воронка для горячего фильтрования
 Термометр
 Прибор для перегонки с водяным паром
 Баня водяная

Кислота бензойная — 5 г
 Кислота серная концентрированная ($d_4^{20} = 1,84\text{ г/см}^3$) — 23,9 г (13 мл)
 Калия нитрат — 10 г
 Бария гидроксид — 17,5 г
 Кислота хлороводородная, 10 %-ный раствор — 70 мл

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают 13 мл концентрированной серной кислоты и нагревают на водяной бане до $70\text{ }^\circ\text{C}$. Баню удаляют и

при постоянном перемешивании постепенно прибавляют смесь 5 г бензойной кислоты и 10 г калия нитрата. Температура реакционной смеси не должна превышать 80 °С. Затем содержимое колбы нагревают на водяной бане (~85—90 °С) до тех пор, пока на поверхности реакционной массы не образуется маслянистый слой *m*-нитробензойной кислоты. Раствор охлаждают и выливают в холодную воду. Образовавшийся осадок *m*-нитробензойной кислоты отфильтровывают и промывают сначала холодной, а затем 2—3 раза горячей водой.

Выделение продукта. Осадок переносят в колбу для перегонки с водяным паром и отгоняют остаток непрореагировавшей бензойной кислоты.

m-Нитробензойную кислоту выделяют в виде ее бариевой соли. Осадок кислоты растворяют в 20-кратном (по массе) количестве воды и обрабатывают горячим раствором бария гидроксида (17,5 г Ba(OH)₂ в 50 мл воды) до слабощелочной реакции. Затем добавляют 200 мл воды и кипятят смесь до полного растворения осадка. Раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования, фильтрат охлаждают и продукт отфильтровывают.

Для выделения свободной кислоты ее бариевую соль кипятят в 70 мл 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты. После охлаждения выпавший осадок *m*-нитробензойной кислоты отфильтровывают и промывают холодной водой.

Практический выход: ~3,8 г (56 %).

Описание конечного продукта. *m*-Нитробензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество. Растворима в этаноле, эфире, труднорастворима в бензоле и холодной воде; $t_{пл} = 140—141\text{ °C}$, $d_4^{20} = 1,49$.

Спектральные характеристики. УФ-спектр: $\lambda_{\max}(\epsilon)$: 219 нм (27000), 246 нм (7800), 296 нм (760), 403 нм (10).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему при проведении реакции нитрования необходимо интенсивное перемешивание реакционной смеси?
2. Почему нитрование бензойной кислоты по сравнению с бензолом протекает в более жестких условиях?
3. С какой целью образовавшийся осадок *m*-нитробензойной кислоты промывают холодной, а затем несколько раз горячей водой?
4. Приведите схемы реакций, позволяющих различить бензойную и *m*-нитробензойную кислоты.

IV.2. НИТРОЗИРОВАНИЕ

IV.2.1. *n*-НИТРОЗОФЕНОЛ

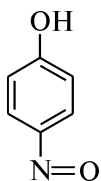
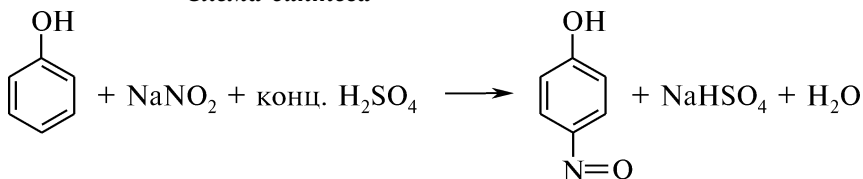


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Стакан фарфоровый емкостью
200 мл

Воронка капельная

Термометр

Мешалка механическая

Кристаллизатор

Фенол — 5 г

Натрия нитрит — 4,6 г

Кислота серная концентриро-
ванная ($d_4^{20} = 1,84$ г/см³) —
3,5 г (2 мл)

Бумага индикаторная универ-
сальная

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 45 мл воды, 4,6 г натрия нитрита и прибавляют 5 г фенола, предварительно растворенного в 15 мл воды. В полученную смесь вносят 60 г измельченного льда и по каплям в течение 1 ч с помощью капельной воронки прибавляют холодный раствор серной кислоты (отдельно смешивают 2 мл концентрированной серной кислоты и 7 мл воды). Вещества добавляют при энергичном перемешивании и наружном охлаждении реакционной массы смесью льда и натрия хлорида. Температура смеси во время реакции не должна превышать 0 °С. Содержимое колбы перемешивают в течение 2 ч.

Выделение продукта. Осадок *n*-нитрозофенола отфильтровывают, промывают холодной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге и высушивают при температуре 50—60 °С.

Практический выход: ~5,2 г (80 %).

Описание конечного продукта. *n*-Нитрозофенол — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворим в диэтиловом эфире, ацетоне, этаноле, труднорастворим в холодной воде; $t_{пл} = 133$ °С (с разложением).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему и механизм нитрозирования фенола.
2. В какой среде проводят реакцию нитрозирования?
3. Как влияет температурный режим на проведение реакции нитрозирования?
4. Какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с фенолом?

IV.2.2. 4-НИТРОЗОАНТИПИРИН

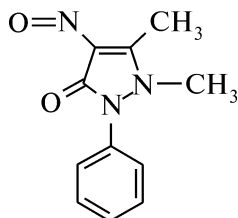
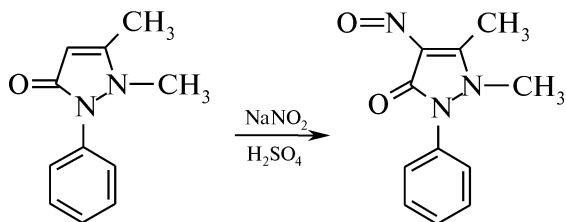


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колбы конические емкостью
100 мл — 2 шт.
Колба Бунзена
Термометр
Воронка Бюхнера

Антипирин — 1,9 г
Кислота серная, 25 %-ный
раствор — 2 мл
Натрия нитрит — 0,8 г
Бумага йодкрахмальная

Методика синтеза. В колбе емкостью 100 мл в 10 мл воды растворяют 1,9 г антипирин и прибавляют 2 мл 25 %-ного раствора серной кислоты. В колбу добавляют измельченный лед и охлаждают реакционную смесь до 2—3 °С. Постепенно, при постоянном встряхивании, добавляют раствор 0,8 г натрия нитрита в 10 мл воды. Температура жидкости не должна превышать 2—3 °С. Конец реакции определяют с помощью йодкрахмальной бумаги (капля раствора должна давать на бумаге синее пятно, не исчезающее в течение 10—15 мин).

Выделение продукта. Полученный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат.

Практический выход: ~1,8 г (84 %).

Описание конечного продукта. 4-Нитрозоантипирин — кристаллическое вещество изумрудно-зеленого цвета, растворяется в воде и органических растворителях.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему взаимодействия антипирина с азотистой кислотой. Какое значение в фармацевтическом анализе имеет данная реакция?
2. Почему реакция нитрозирования в молекуле антипирина протекает по положению 4?
3. Какую роль в данной реакции выполняет серная кислота? Что является нитрозирующим реагентом?
4. Почему при получении 4-нитрозоантипирина из антипирина строго регламентируется температурный режим реакции?
5. Как практически контролируют конец реакции нитрозирования?

IV.3. СУЛЬФИРОВАНИЕ

IV.3.1. *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА

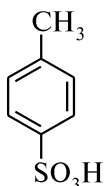
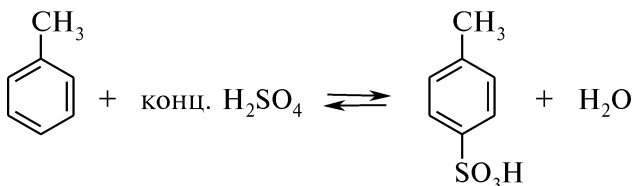
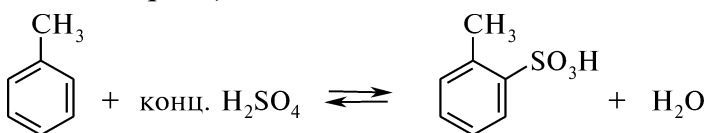


Схема синтеза



Побочная реакция



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная
емкостью 200 мл
Холодильник обратный
Стакан емкостью 500 мл
Баня песчаная
Прибор для получения хлоро-
водорода

Толуол ($d_4^{20} = 0,867$ г/см³) —
27,8 г (32 мл)
Кислота серная концентриро-
ванная ($d_4^{20} = 1,84$ г/см³) —
34,9 г (19 мл)
Уголь активированный — 1 г
Натрия хлорид

Фильтр стеклянный
Эксикатор
Чашка фарфоровая
Плитка электрическая

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным водяным холодильником, помещают 32 мл толуола, 19 мл концентрированной серной кислоты и 2–3 капилляра. Смесь, часто перемешивая, нагревают в течение 1 ч при слабом кипении раствора. К этому времени слой толуола почти исчезает, что служит признаком окончания реакции.

Теплую реакционную смесь выливают в стакан со 100 мл воды. К полученному раствору темного цвета добавляют 1 г активированного угля и кипятят в вытяжном шкафу до обесцвечивания. Уголь отфильтровывают через складчатый фильтр, а раствор упаривают в фарфоровой чашке на песчаной бане до 50 мл.

Выделение продукта. Полученный раствор охлаждают льдом (~5–7 °С) и для осаждения *n*-толуолсульфокислоты насыщают газообразным хлороводородом, полученным в колбе Вюрца из натрия хлорида и концентрированной серной кислоты (перед добавлением серной кислоты соль следует смочить концентрированной хлороводородной кислотой). Хлороводород пропускают до насыщения раствора и прекращения образования осадка. Кристаллический продукт отфильтровывают на стеклянном фильтре и тщательно отжимают.

Бюкс с веществом сначала помещают в эксикатор и сушат над серной кислотой, а затем — над щелочью (для поглощения хлороводорода). Высушивание продукта длится в течение нескольких дней.

Практический выход: ~40 г (77 %).

Описание конечного продукта. *n*-Толуолсульфокислота — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворима в воде, растворима в этаноле, эфире; гигроскопична, на воздухе распыляется; $t_{пл} = 104–105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. К какому типу реакций относят сульфирование? Приведите схему и механизм сульфирования толуола.
2. Какие вещества используют в качестве сульфорирующих агентов?
3. Перечислите факторы, влияющие на процесс сульфирования.
4. Напишите схемы побочных реакций, протекающих в ходе синтеза *n*-толуолсульфокислоты.

IV.3.2. СУЛЬФАНИЛОВАЯ КИСЛОТА

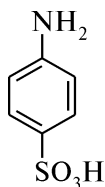
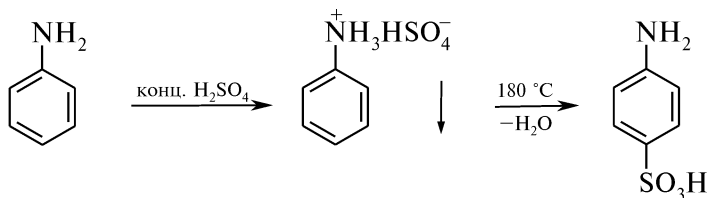


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью
100 мл
Колба Бунзена
Холодильник воздушный
Баня масляная
Стаканы емкостью 100, 250 мл
Воронка Бюхнера
Воронка для горячего фильтро-
вания
Кристаллизатор

Анилин свежеперегнанный
($d_4^{20} = 1,022$ г/см³) — 8,18 г
(9,1 мл)
Кислота серная концентриро-
ванная ($d_4^{20} = 1,84$ г/см³) —
30,3 г (16,5 мл)
Кислота хлороводородная,
10 %-ный раствор
Натрия гидроксид — 4 г
Уголь активированный
Бумага индикаторная универ-
сальная

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 9,1 мл свежеперегнанного анилина и небольшими порциями при постоянном встряхивании добавляют 16,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь сильно разогревается. Колбу закрывают воздушным холодильником и нагревают на масляной бане (~170—180 °С) в течение 2 ч. Для определения момента завершения реакции пробу смеси растворяют в 1 мл воды и добавляют раствор натрия гидроксида (до щелочной реакции). Реакция завершена, если не выделяются маслянистые капли анилина.

Выделение продукта. По окончании реакции смесь слегка охлаждают и осторожно, при перемешивании стеклянной палочкой, переносят в стакан со 150 мл холодной воды. Выделяется кристаллический осадок сульфаниловой кислоты. Смесь охлаждают в кристаллизаторе с измельченным льдом в течение 20 мин и осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывая небольшим количеством холодной воды. Полученный продукт растворяют в ста-

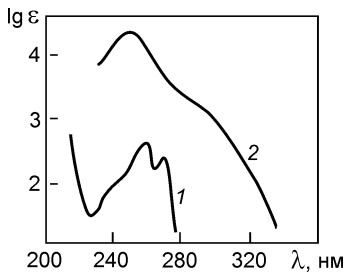


Рис. 4.4. УФ-спектры сульфаниловой кислоты:

1 — в водном растворе серной кислоты; 2 — в водном растворе натрия гидроксида

Описание конечного продукта. Сульфаниловая кислота (*n*-аминобензолсульфо кислота) — бесцветное кристаллическое вещество. Труднорастворима в большинстве органических растворителей и холодной воде. При $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ теряет кристаллизационную воду, при нагревании до $280\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается, не плавясь.

УФ-спектры — см. рис. 4.4.

кане в минимальном количестве горячей воды, в случае необходимости добавляют немного активированного угля, раствор кипятят в течение 5 мин. Фильтруют на воронке для горячего фильтрования через складчатый фильтр. При охлаждении из фильтра выделяются бесцветные кристаллы сульфаниловой кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат между листами фильтровальной бумаги на воздухе.

Практический выход: ~ 12 г (70 %).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

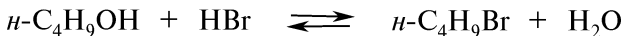
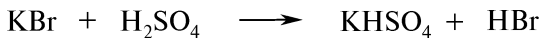
1. Почему реакцию сульфирования необходимо проводить в избытке серной кислоты?
2. Какое влияние оказывает аминогруппа на скорость сульфирования ароматических соединений?
3. Почему в реакции сульфирования необходимо строго соблюдать температурный режим?
4. Какие продукты образуются при обработке сульфаниловой кислоты раствором натрия гидроксида?
5. Структурным фрагментом какой группы лекарственных препаратов является сульфаниловая кислота?

IV.4. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

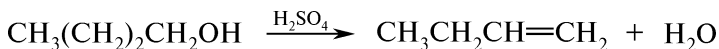
IV.4.1. 1-БРОМБУТАН

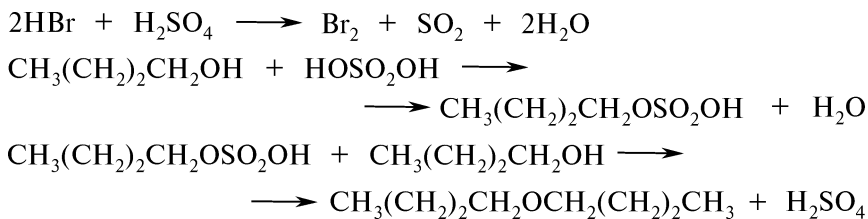


Схема синтеза



Побочные реакции





Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 250 мл	Спирт <i>n</i> -бутиловый ($d_4^{20} = 0,81 \text{ г/см}^3$) — 18,6 г (23 мл)
Колба Вюрца емкостью 50 мл	Кислота серная концентрированная ($d_4^{20} = 1,84 \text{ г/см}^3$) — 46 г (25 мл)
Воронка делительная	Калия бромид — 37 г
Алонж	Натрия гидрокарбонат, 10 %-ный раствор
Холодильник Либиха	Натрия гидросульфит, 5 %-ный раствор
Термометр	Кальция хлорид безводный
Баня водяная	
Колбонагреватель	

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 37 г измельченного калия бромиды, 40 мл воды и 23 мл *n*-бутилового спирта. При охлаждении в водяной бане и перемешивании в колбу небольшими порциями добавляют 25 мл концентрированной серной кислоты. Колбу оборудуют обратным холодильником и нагревают при слабом кипении в колбонагревателе в течение 2 ч. В процессе нагревания раствор окрашивается в красновато-коричневый цвет. Обратный холодильник убирают, колбу соединяют с нисходящим холодильником. Усиливают нагревание и отгоняют 1-бромбутан в приемник с 50 мл холодной воды.

Выделение продукта. Отгон вместе с водой переносят в делительную воронку, отделяют нижний слой. Если продукт окрашен, к нему добавляют разбавленный раствор натрия гидросульфита (для удаления следов брома). Примеси дибутилового эфира и бутанола-1 удаляют в сухой делительной воронке при обработке продукта равным объемом концентрированной серной кислоты (*Осторожно!*). Нижний (кислотный) слой сливают. 1-Бромбутан промывают последовательно водой, 10 %-ным раствором натрия гидрокарбоната, вновь водой. Затем мутный раствор 1-бромбутана сушат безводным кальция хлоридом, слегка нагревая на водяной бане.

Высушенный продукт перегоняют, собирая фракцию, кипящую в интервале 98—103 °С.

Практический выход: ~24 г (70 %).

Описание конечного продукта. 1-Бромбутан — бесцветная жидкость с характерным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, хорошо растворяется в ацетоне; $t_{\text{пл}} = 112,4 \text{ °С}$,

$t_{\text{кип}} = 101,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4398$. При хранении на свету разлагается с выделением брома.

ПМР-спектр — см. рис. 4.5.

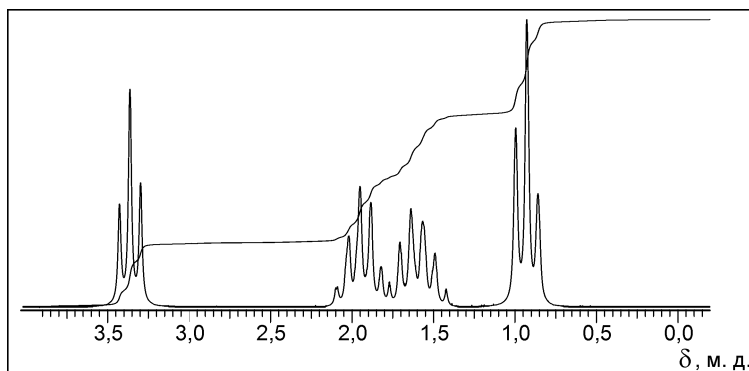


Рис. 4.5. ПМР-спектр 1-бромбутана

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схемы и механизм гидробромирования *n*-бутилового спирта.
2. Какие побочные продукты образуются в ходе синтеза и как их удаляют?
3. На чем основано применение кальция хлорида безводного в качестве осушителя?
4. Какими реакциями можно доказать присутствие атома галогена в бромбутане?

IV.4.2. БРОМБЕНЗОЛ

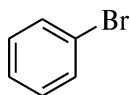
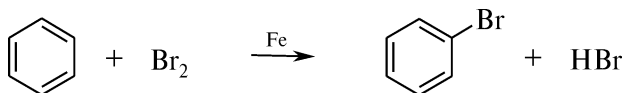
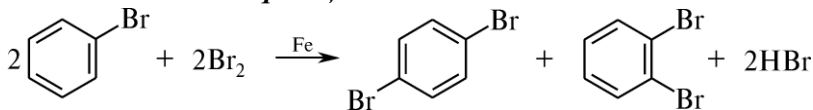


Схема синтеза



Побочная реакция



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная двухгорлая
емкостью 250 мл
Колба Вюрца емкостью 50 мл
Воронка делительная

Бензол ($d_4^{20} = 0,879\text{ г/см}^3$) —
19,4 г (22 мл)
Бром ($d_4^{20} = 3,1\text{ г/см}^3$) — 31 г
(10 мл)

Воронка капельная
Холодильник обратный с газо-
отводной трубкой
Термометр
Баня водяная
Прибор для перегонки с водя-
ным паром

Железные опилки — 0,5 г
Натрия гидроксид, 5 %-ный
раствор
Кальция хлорид безводный

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонную двухгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с газоотводной трубкой, вносят 0,5 г железных опилок, 22 мл предварительно осушенного бензола, а затем по частям прибавляют 10 мл брома из капельной воронки. После добавления очередной порции брома содержимое колбы осторожно взбалтывают. Оставшееся количество брома после начала выделения бромоводорода приливают в колбу, не допуская бурного протекания реакции.

Для завершения реакции колбу в течение 30 мин нагревают на теплой водяной бане ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), затем постепенно повышают температуру бани до $60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нагревание прекращают, когда над жидкостью в колбе исчезнут бурые пары брома. Смесь выливают в колбу Вюрца емкостью 50 мл и отгоняют бромбензол с водяным паром. Сменив приемник и слив воду из холодильника, отгоняют *n*-дибромбензол. Дистиллят с бромбензолом переносят в делительную воронку, отделяют от верхнего водного слоя и сушат безводным кальция хлоридом. Из высушенного продукта отгоняют с воздушным холодильником фракцию, кипящую при температуре $152\text{--}158\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Выделение продукта. Полученный продукт переносят в делительную воронку, промывают водой, разбавленным раствором натрия гидроксида и вновь водой, сушат кальция хлоридом.

Практический выход: $\sim 18\text{ г}$ (40 %).

Описание конечного продукта. Бромбензол — тяжелая прозрачная жидкость. Плохо растворима в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе, бензоле; $t_{\text{кип}} = 156,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 30,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,1495$, $n_D^{20} = 1,5602$.

УФ-спектр — см. рис. 4.6.

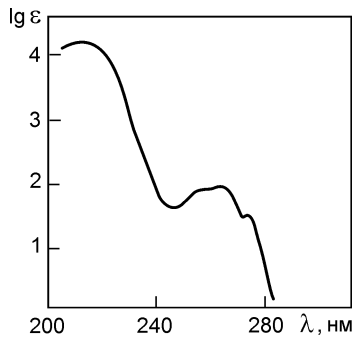


Рис. 4.6. УФ-спектр бромбензола

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему и механизм бромирования бензола.
2. Как влияет температурный режим на бромирование бензола?
3. Почему в реакции галогенирования бром следует добавлять небольшими порциями?
4. Как в синтезе бромбензола отделяют побочные продукты?

IV.4.3. АЦЕТИЛХЛОРИД

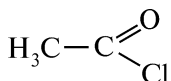
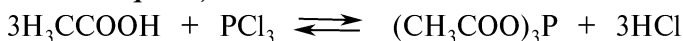


Схема синтеза



Побочная реакция



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью
200 мл

Колба Вюрца емкостью 200 мл

Колба коническая с притертой
пробкой

Колба Бунзена

Воронка Бюхнера

Воронка капельная

Холодильник Либиха

Дефлегматор

Трубка хлоркальциевая

Термометр

Алонж с притертой пробкой
и боковым отростком

Баня водяная

Кислота уксусная ледяная
($d_4^{20} = 1,05 \text{ г/см}^3$) — 11,5 г
(10,9 мл)

Фосфора (III) хлорид ($d_4^{20} =$
 $= 1,557 \text{ г/см}^3$) — 3,6 г (5,7 мл)

Кальция хлорид безводный

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В колбу Вюрца емкостью 200 мл вносят 10,9 мл уксусной кислоты и помешают в баню с холодной водой. Колбу Вюрца соединяют с капельной воронкой и нисходящим холодильником. Внутреннюю трубку холодильника соединяют с алонжем, боковой отросток которого закрыт хлоркальциевой трубкой. Алонж с притертой пробкой опускают в коническую колбу. Ацетилхлорид легко разлагается влагой воздуха, поэтому его не следует собирать в открытом приемнике.

В колбу Вюрца при периодическом встряхивании с помощью капельной воронки постепенно приливают 5,7 мл фосфора (III) хлорида. После добавления рассчитанного количества фосфора (III) хлорида реакцию смесь нагревают в течение 30 мин на водяной бане при температуре 40—50 °С до тех пор, пока не прекратится бурное выделение хлороводорода, а в жидкости не образуются два слоя. Ацетилхлорид составляет верхний слой, а фосфористая кислота — нижний.

Слои разделяют с помощью делительной воронки. Ацетилхлорид переносят в круглодонную колбу емкостью 200 мл, помещают на водяную баню, соединяют с дефлегматором, термометром и

нисходящим водяным холодильником с алонжем. Алонж соединяют с хлоркальциевой трубкой и приемником. В ходе перегонки собирают фракцию, отгоняющуюся при температуре 50–53 °С.

Практический выход: ~9 г (69 %).

Описание конечного продукта. Ацетилхлорид (хлорангидрид уксусной кислоты) — бесцветная, дымящаяся на воздухе жидкость с резким запахом, хорошо растворяется в органических растворителях; $t_{\text{кип}} = 51,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,105$, $n_D^{20} = 1,3898$.

ПМР-спектр — см. рис. 4.7.

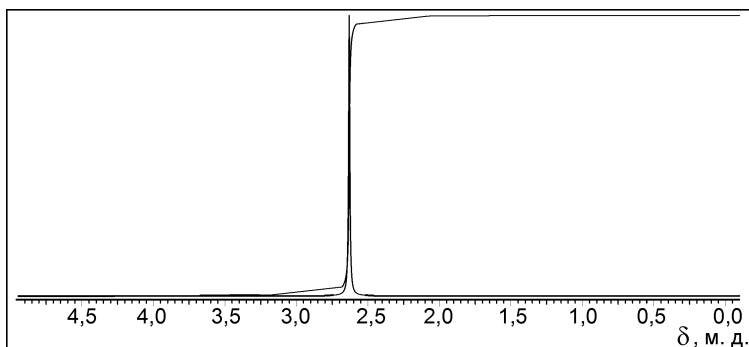


Рис. 4.7. ПМР-спектр ацетилхлорида

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие галогенирующие реагенты можно использовать для получения ацетилхлорида?
2. Почему при получении ацетилхлорида не следует использовать открытый приемник?
3. Какой качественной реакцией можно обнаружить образовавшийся ацетилхлорид?
4. С какой целью используется ацетилхлорид в органическом синтезе?
5. Какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с ледяной уксусной кислотой?

IV.4.4. 3-(α -БРОМАЦЕТИЛ)КУМАРИН

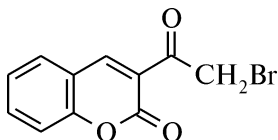
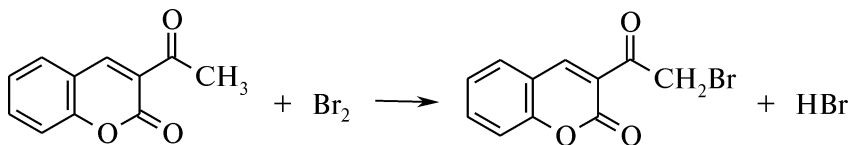


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная трехгорлая емкостью 500 мл	3-Ацетилкумарин — 9,4 г
Мешалка механическая	Бром ($d_4^{20} = 3,1 \text{ г/см}^3$) — 8,37 г (2,7 мл)
Воронка капельная	Хлороформ ($d_4^{20} = 1,49 \text{ г/см}^3$) — 163,9 г (110 мл)
Трубка газоотводная	Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор
Склянка Тищенко	Спирт этиловый

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и газоотводной трубкой, помещают 100 мл хлороформа и 9,4 г 3-ацетилкумарина. К полученному раствору по каплям приливают раствор 2,7 мл брома в 10 мл хлороформа. Перемешивание продолжают до полного прекращения выделения бромоводорода, который улавливают через склянку Тищенко 10 %-ным раствором натрия гидроксида. Через 30 мин после приливания хлороформного раствора брома образуется осадок.

Выделение продукта. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре хлороформом и этанолом, сушат.

Практический выход: ~12,6 г (94 %).

Описание конечного продукта. 3-(α -Бромацетил)кумарин — бесцветное кристаллическое вещество. Нерастворим в воде, растворим в эфире, диоксане, диметилформамиде, в этиловом спирте — при нагревании; $t_{пл} = 160\text{--}161 \text{ }^\circ\text{C}$.

ИК-спектр — см. рис. 4.8.

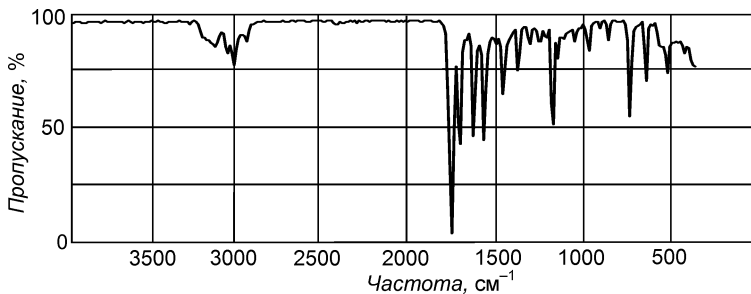


Рис. 4.8. ИК-спектр 3-(α -бромацетил)кумарина

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему бромирования 3-ацетилкумарина.
2. Укажите основные механизмы введения галогена в органические соединения.
3. Напишите схемы побочных реакций, протекающих при несоблюдении условий синтеза.
4. Почему реакция бромирования 3-ацетилкумарина возможна без катализатора?
5. Какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с бромом?

IV.5. АЛКИЛИРОВАНИЕ

С-АЛКИЛИРОВАНИЕ

IV.5.1. ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ

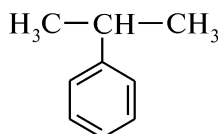
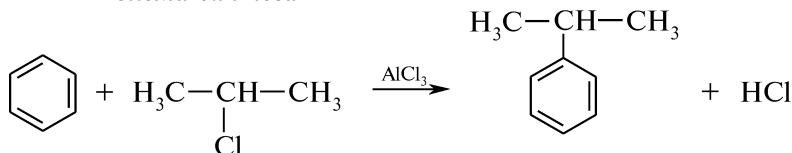


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 300 мл	Изопропилхлорид ($d_4^{20} = 0,859 \text{ г/см}^3$) — 8,9 г (10 мл)
Колба Вюрца емкостью 100 мл	Алюминия хлорид безводный — 2 г
Колбы конические емкостью 100, 200 мл	Бензол — 100 мл
Баня водяная	Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор — 75 мл
Воронка капельная	Кислота хлороводородная, 10 %-ный раствор — 20 мл
Воронка делительная	Кальция хлорид безводный
Холодильник Либиха	Бумага индикаторная универсальная
Холодильник воздушный	
Трубка хлоркальциевая	
Термометр	
Стакан емкостью 200 мл	
Форштосс двурогий	

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. Круглодонную колбу емкостью 300 мл соединяют при помощи двурогого форштосса с капельной воронкой и обратным холодильником, которые закрывают хлоркальциевыми трубками. К наружному концу хлоркальциевой трубки присоединяют стеклянную трубку, опущенную в колбу или стакан с водой для поглощения хлороводорода. Конец трубки должен находиться на расстоянии 1 см от поверхности воды. В колбу вносят 80 мл осушенного бензола, 2 г безводного измельченного алюминия хлорида и содержимое нагревают на водяной бане ($\sim 80^\circ\text{C}$).

Внимание! Все операции с алюминия хлоридом безводным необходимо проводить быстро, так как он гигроскопичен, с водой реагирует со взрывом.

В капельной воронке смешивают 10 мл изопропилхлорида и 20 мл осушенного бензола. Полученный раствор по каплям вносят в нагре-

тую реакционную массу, после чего колбу выдерживают на водяной бане ($\sim 80^\circ\text{C}$) до прекращения выделения хлороводорода. Контролируют ход реакции с помощью смоченной в воде универсальной индикаторной бумаги, которая не должна приобретать розовую окраску. Затем реакционную смесь выливают в стакан со льдом и добавляют 20 мл 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты, переносят в делительную воронку, отделяют верхний слой, представляющий собой раствор изопропилбензола в бензоле, в коническую колбу, промывают его вначале 10 %-ным раствором натрия гидроксида (3 порциями по 25 мл), потом водой до нейтральной реакции и сушат кальция хлоридом безводным.

Выделение продукта. Раствор отфильтровывают через складчатый фильтр, переносят в колбу Вюрца, отгоняя сначала бензол с водяным холодильником, а затем изопропилбензол с воздушным холодильником, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 151\text{--}153^\circ\text{C}$.

Практический выход: 10 г (74 %).

Описание конечного продукта. Изопропилбензол (кумол) — бесцветная жидкость. Нерастворим в воде, смешивается с эфиром, этиловым спиртом, ацетоном, хлороформом, бензолом; $t_{\text{пл}} = 96,03^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 52^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8618$, $n_D^{20} = 1,4913$. Легко воспламеняется (температура вспышки 38°C), образует взрывоопасные смеси.

ПМР-спектр и УФ-спектр — см. рис. 4.9.

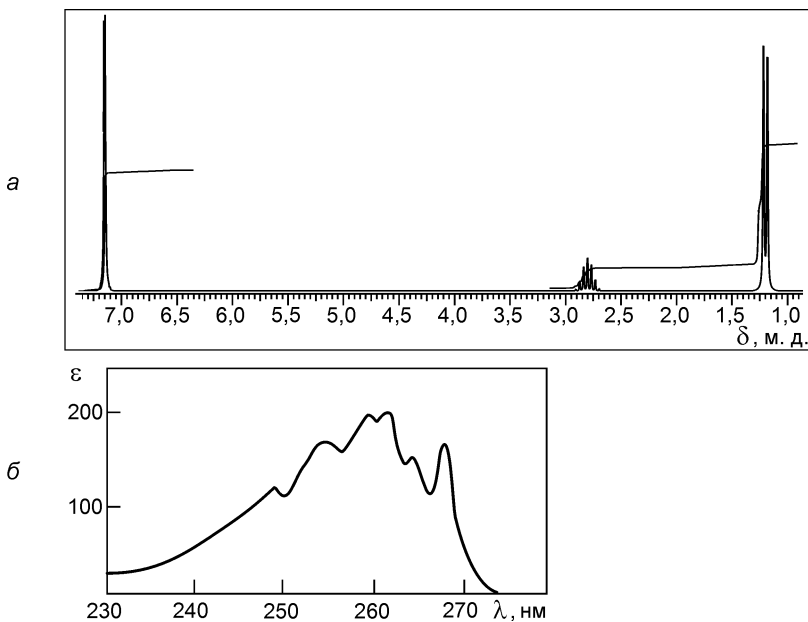


Рис. 4.9. Спектры изопропилбензола:
а — ПМР-спектр; б — УФ-спектр

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему и механизм алкилирования бензола в присутствии кислоты Льюиса.
2. Напишите схемы побочных реакций, протекающих в ходе синтеза (следует учитывать, что катализатор вызывает изомеризацию пропильного радикала).
3. Почему в данном синтезе следует использовать осушенный бензол?
4. Приведите схему и механизм алкилирования бензола изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты.
5. Какое ориентирующее влияние в реакциях электрофильного замещения оказывают алкильные радикалы?

О-АЛКИЛИРОВАНИЕ

IV.5.2. ДИОКСАН

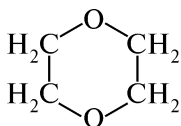
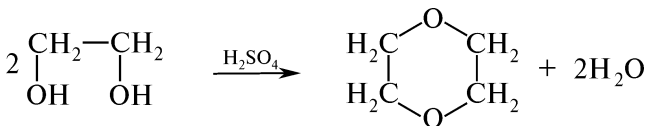


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 150 мл	Этиленгликоль ($d_4^{20} = 1,114 \text{ г/см}^3$) — 25 г (22,5 мл)
Колба коническая емкостью 100 мл	Кислота серная концентрированная ($d_4^{20} = 1,84 \text{ г/см}^3$) — 4 г (2,4 мл)
Колба Вюрца емкостью 50 мл	Калия карбонат безводный — 30 г
Дефлегматор	Калия гидроксид — 15 г
Термометр	Натрий металлический
Холодильник Либиха	
Воронка делительная	
Плитка электрическая с асбестовой сеткой	

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором с термометром и нисходящим холодильником, помещают 22,5 мл этиленгликоля и 2,4 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы осторожно нагревают до кипения на электрической плитке с асбестовой сеткой. Через некоторое время начинается отгонка продукта реакции в интервале 84—102 °С. Отгонку следует проводить медленно, причем нагревание заканчива-

ют, как только реакционная масса начнет темнеть и вспениваться (при $t \sim 102^\circ\text{C}$). Дистиллят переносят в делительную воронку и добавляют 15 г кристаллического калия карбоната (до образования двух слоев).

Выделение продукта. В делительной воронке верхний слой, представляющий собой диоксан, отделяют. Сушат в колбе емкостью 100 мл сначала прокаленным калия карбонатом, а затем калия гидроксидом для удаления образующегося в побочной реакции уксусного альдегида (именно он обуславливает коричневый цвет продукта). Высушенный продукт переносят в колбу Вюрца и перегоняют с небольшим кусочком металлического натрия, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 100\text{--}103^\circ\text{C}$.

Практический выход: ~ 10 г (57 %).

Описание конечного продукта. 1,4-Диоксан — бесцветная жидкость, смешивается с водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром; $t_{\text{кип}} = 101,3^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 11,7^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,0337$, $n_D^{20} = 1,4224$. *При хранении в диоксане образуются взрывоопасные пероксиды!*

Спектральные характеристики. Спектр ЯМР: синглет 3,56 м.д.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем различие реакций N-, O- и C-алкилирования?
2. Какие побочные реакции могут протекать в процессе синтеза?
3. Какова роль серной кислоты в данном синтезе?
4. Какие продукты образуются при окислении диоксана на воздухе?

IV.5.3. АНИЗОЛ

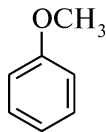
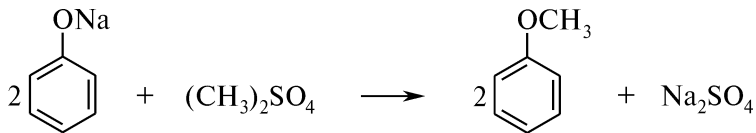


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная трехгорлая емкостью 100 мл
Колбы конические емкостью 250 мл — 2 шт.
Колба Вюрца емкостью 50 мл
Мешалка механическая
Термометр

Фенол — 7,5 г
Диметилсульфат ($d_4^{20} = 1,332$ г/см³) — 14,6 г (11 мл)
Натрия гидроксид, 8 %-ный раствор — 60 мл
Эфир диэтиловый — 150 мл

Холодильник Либиха
Воронка капельная
Воронка делительная
Баня водяная

Натрия карбонат безводный
Бумага индикаторная универ-
сальная

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 7,5 г фенола, растворенного в 25 мл воды, и 42,5 мл 8 %-ного раствора натрия гидроксида. С помощью капельной воронки при постоянном перемешивании в колбу постепенно добавляют 11 мл диметилсульфата. Реакционная масса разогревается. Капельную воронку заменяют термометром и дальнейший процесс ведут при перемешивании и $t = 40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$, используя для охлаждения водяную баню. После прекращения реакции, о чем свидетельствует снижение температуры ниже $40\text{ }^\circ\text{C}$, реакционную смесь при постоянном перемешивании нагревают в течение 30 мин на кипящей водяной бане.

К охлажденной реакционной массе добавляют 18,5 мл 8 %-ного раствора натрия гидроксида до щелочной реакции по универсальной индикаторной бумаге (для гидролиза избыточного количества диметилсульфата).

Выделение продукта. Продукт реакции переносят в делительную воронку и дважды экстрагируют эфиром порциями по 75 мл. Эфирный экстракт сушат в конической колбе емкостью 250 мл натрия карбонатом безводным и фильтруют. Эфир отгоняют на водяной бане из колбы Вюрца емкостью 50 мл, добавляя капельной воронкой эфирную вытяжку по мере отгонки. Затем капельную воронку заменяют термометром и перегоняют анизол, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 153\text{--}155\text{ }^\circ\text{C}$.

Практический выход: $\sim 6,4\text{ г}$ (75 %).

Описание конечного продукта. Анизол (метилвый эфир фенола) — бесцветная жидкость. Нерастворим в воде, легко растворим в этиловом спирте, эфире, бензоле; $t_{\text{кип}} = 155\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 37,4\text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,099$, $n_D^{20} = 1,5170$.

ИК-спектр — см. рис. 4.10.

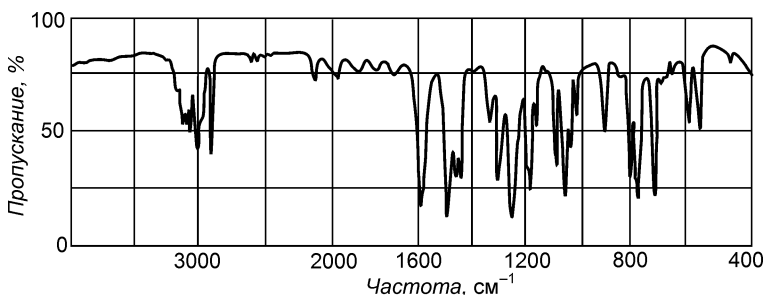


Рис. 4.10. ИК-спектр анизола

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему фенол по сравнению с бензолом алкилируется легче?
2. Объясните, почему простые эфиры фенолов получают в щелочной среде.
3. Как при проведении синтеза анизола устраняют избыток диметилсульфата?

N-АЛКИЛИРОВАНИЕ

IV.5.4. N,N-ДИЭТИЛАНИЛИН

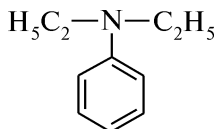
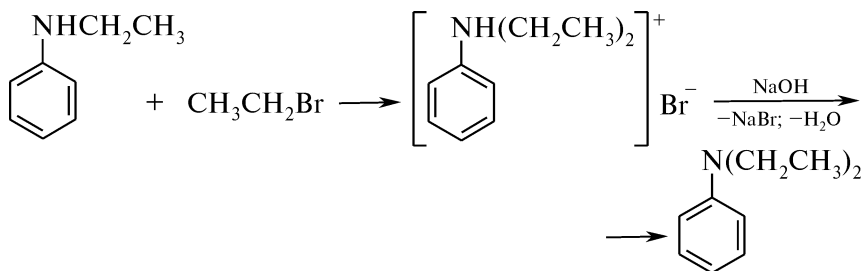
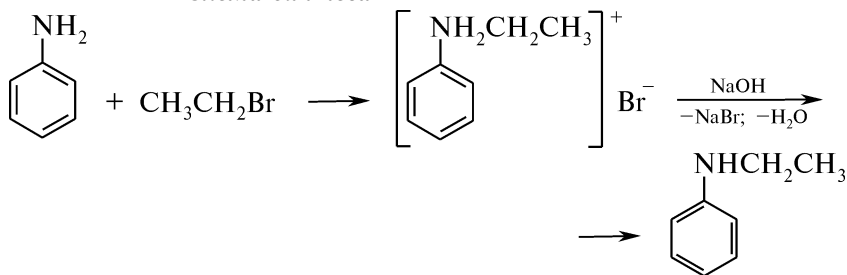


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 100 мл	Анилин свежеперегнанный ($d_4^{20} = 1,022 \text{ г/см}^3$) — 10 г (9,8 мл)
Колбы конические емкостью 100 мл — 2 шт.	Бромэтан ($d_4^{20} = 1,46 \text{ г/см}^3$) — 30 г (21 мл)
Колба Вюрца	Натрия гидроксид — 13,3 г
Стаканы химические емкостью 50, 100 мл	Калия гидроксид — 15 г
Холодильник шариковый	
Холодильник воздушный	
Воронка делительная	
Термометр	
Плитка электрическая с асбестовой сеткой	
Баня водяная	

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонной колбе емкостью 100 мл, снабженной обратным холодильником, кипятят 9,8 мл свежеперегнанного анилина с 10,5 мл бромэтана в течение 2 ч (до затвердевания реакционной массы). Плитку заменяют водяной баней для охлаждения колбы. К реакционной смеси небольшими порциями при постоянном перемешивании приливают раствор 6,65 г натрия гидроксида в 20 мл воды.

Образовавшийся N-этиланилин отделяют в делительной воронке (верхний слой) и снова переносят в реакционную колбу. Добавляют 10,5 мл бромэтана и кипятят на электрической плитке с асбестовой сеткой до затвердевания реакционной массы.

Полученную соль растворяют в 35—40 мл воды, раствор переливают в стакан и кипятят в течение нескольких минут для удаления не вступившего в реакцию бромэтана. Затем раствор охлаждают при комнатной температуре и при перемешивании добавляют к нему небольшими порциями раствор 6,65 г натрия гидроксида в 20 мл воды.

Выделение продукта. Полученный N,N-диэтиланилин отделяют с помощью делительной воронки (верхний слой) и переносят в коническую колбу емкостью 100 мл, высушивают калия гидроксидом, фильтруют через складчатый фильтр в колбу Вюрца и перегоняют, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 214\text{--}216\text{ }^\circ\text{C}$.

Практический выход: ~10 г (62 %).

Описание конечного продукта. N,N-Диэтиланилин (N-фенилдиэтиламин) — маслянистая жидкость желтоватого цвета. Легко растворяется в эфире, этиловом спирте, трудно — в воде; $t_{\text{кип}} = 215,5\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 38,8\text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,935$, $n_D^{22} = 1,5411$.

ИК-спектр — см. рис. 4.11.

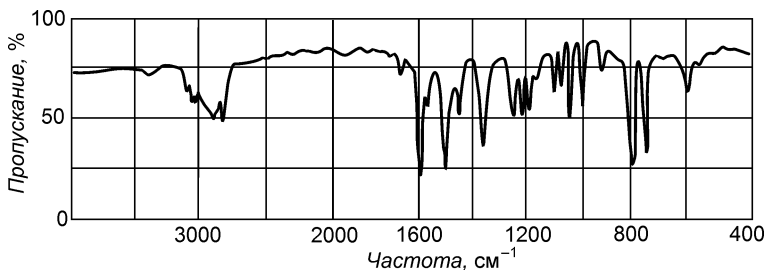


Рис. 4.11. ИК-спектр N,N-диэтиланилина

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. С какой целью при алкилировании аминов алкилгалогенидами в реакционную среду вводят соду или натрия гидроксид?
2. Как в ходе синтеза N,N-диэтиланилина удаляют непрореагировавший бромэтан?
3. Напишите схемы качественных реакций, позволяющих различить анилин, N-этиланилин и N,N-диэтиланилин. Назовите продукты.

IV.6. АЦИЛИРОВАНИЕ

С-АЦИЛИРОВАНИЕ

IV.6.1. АЦЕТОФЕНОН

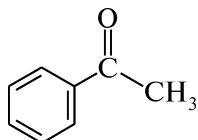
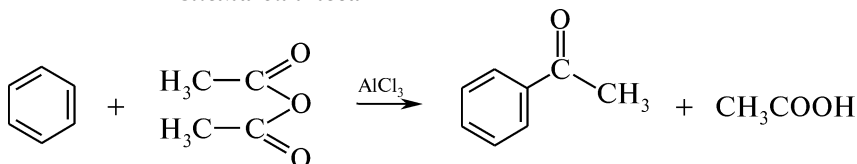


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная трехгорлая емкостью 300 мл

Колбы конические емкостью 100 мл — 3 шт.

Колба Вюрца емкостью 100 мл

Мешалка механическая

Воронка капельная

Воронка делительная

Трубка хлоркальциевая

Холодильник Либиха

Холодильник воздушный

Ловушка для поглощения хлороводорода

Стакан емкостью 200 мл

Термометр

Баня водяная

Кристаллизатор

Бензол безводный ($d_4^{20} = 0,879 \text{ г/см}^3$) — 34,8 г (40 мл)

Ангидрид уксусный ($d_4^{20} = 1,082 \text{ г/см}^3$) — 11 г (10 мл)

Алюминия хлорид безводный, измельченный — 32 г

Кислота хлороводородная,

10 %-ный раствор — 20 мл

Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор — 25 мл

Эфир диэтиловый — 35 мл

Кальция хлорид безводный — 10 г

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. Круглодонную трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой с хлоркальциевой трубкой и обратным холодильником, верхний конец которого закрывают хлоркальциевой трубкой с ловушкой для поглощения хлороводорода*, помещают в водяную баню, снабженную термометром (прил. 7, IV). В колбу вносят 40 мл высушенного бензола и 32 г тонко измельченного алюминия хлорида. Охлаждая

* Ловушка представляет собой изогнутую стеклянную трубку, соединенную с опрокинутой стеклянной воронкой, причем края воронки должны находиться на расстоянии 1—2 см от поверхности воды в стакане. В связи с гигроскопичностью алюминия хлорида вся аппаратура должна быть тщательно высушена.

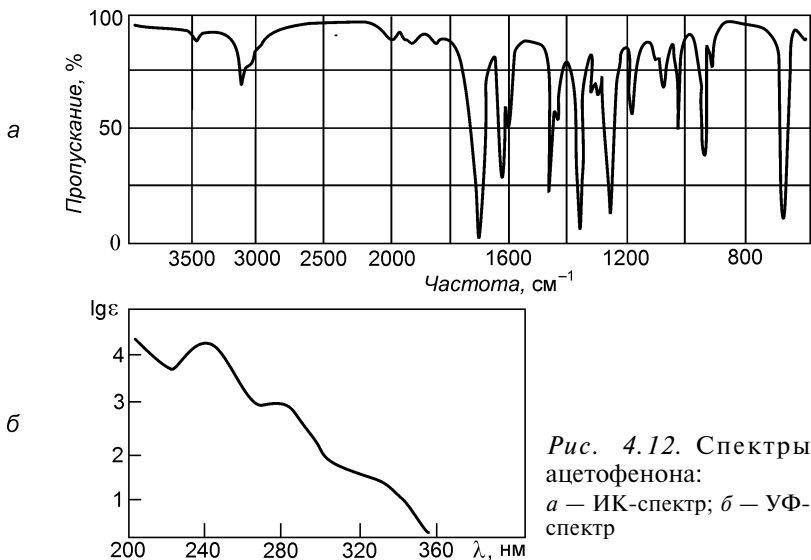


Рис. 4.12. Спектры ацетофенона:
а — ИК-спектр; б — УФ-спектр

колбу в кристаллизаторе холодной водой, в смесь осторожно по каплям, при энергичном перемешивании, в течение 30 мин с помощью капельной воронки добавляют 10 мл уксусного ангидрида. Реакция ацилирования сопровождается выделением теплоты, смесь разогревается, происходит бурное выделение хлороводорода. После добавления уксусного ангидрида для завершения реакции колбу нагревают на водяной бане ($\sim 80\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 45 мин.

Выделение продукта. Охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь выливают в стакан, содержащий 80 мл воды со льдом. В случае выделения осадка основной соли алюминия его растворяют, добавляя 10—20 мл 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты. Раствор переносят в делительную воронку, экстрагируют 20 мл эфира, отделяют эфирно-бензольный слой в коническую колбу емкостью 100 мл, а водный раствор вновь обрабатывают 15 мл эфира. Объединенные эфирные вытяжки промывают в делительной воронке водой, 10 %-ным раствором натрия гидроксида, вновь водой, отделяют в коническую колбу емкостью 100 мл и сушат кальция хлоридом. Раствор отфильтровывают через складчатый фильтр в колбу Вюрца, отгоняют эфир и бензол на водяной бане. Затем, заменив водяной холодильник на воздушный, перегоняют ацетофенон, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 199\text{--}203\text{ }^\circ\text{C}$.

Практический выход: $\sim 8\text{ г}$ (35 %).

Описание конечного продукта. Ацетофенон (метилфенилкетон) — бесцветная, иногда с желтоватым оттенком маслянистая жидкость или легко плавящиеся кристаллы с запахом черемухи. Малорастворим в воде, хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле; $t_{\text{пл}} = 20,5\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 202,3\text{ }^\circ\text{C}$, $88\text{ }^\circ\text{C}$ (1,6 кПа \approx 12 мм рт. ст.),

$d_4^{20} = 1,028 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 10,5342$. Пары ацетофенона обладают снотворным действием.

ИК-спектр и УФ-спектр — см. рис. 4.12.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему и механизм ацилирования бензола. Какова роль катализатора в реакции ацилирования?
2. Почему в реакции ацилирования по Фриделю—Крафтсу с использованием ангидридов карбоновых кислот берут двойное количество катализатора?
3. Почему ацилирование бензола следует проводить при охлаждении?
4. Какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с алюминием хлоридом безводным?

N-АЦИЛИРОВАНИЕ

IV.6.2. АЦЕТАНИЛИД

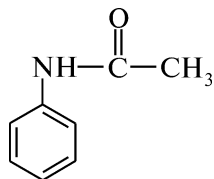
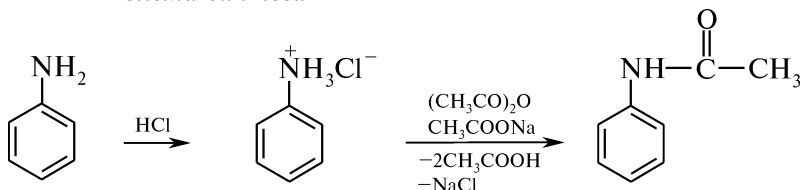


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Стакан емкостью 500 мл
Колбы конические емкостью 50 мл — 2 шт.
Колба Бунзена
Воронка Бюхнера
Термометр
Баня водяная
Кристаллизатор

Анилин свежеперегранный ($d_4^{20} = 1,022 \text{ г/см}^3$) — 4,6 г (4,5 мл)
Ангидрид уксусный ($d_4^{20} = 1,082 \text{ г/см}^3$) — 6,5 г (6 мл)
Натрия ацетат кристаллический — 7,5 г
Кислота хлороводородная ($d_4^{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$) — 5 мл

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В стакан с 250 мл воды приливают 5 мл концентрированной хлороводородной кислоты и при перемешивании прибавляют 4,5 мл свежеперегрannого анилина. Раствор на-

гревают на водяной бане до 50 °С и при интенсивном перемешивании приливают 6 мл уксусного ангидрида и сразу же — предварительно приготовленный раствор 7,5 г натрия ацетата в 50 мл воды. Реакционную массу охлаждают в кристаллизаторе со льдом.

Выделение продукта. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают малыми количествами холодной воды (3 порции по 50 мл) и сушат.

Практический выход: ~5,5 г (69 %).

Описание конечного продукта. Ацетанилид — бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Растворим в диэтиловом эфире, хлороформе, этиловом спирте, умеренно растворим в воде; $t_{пл} = 114\text{ °С}$, $t_{кип} = 305\text{ °С}$, $d_4^{20} = 1,026\text{ г/см}^3$.

ИК-спектр и ПМР-спектр — см. рис. 4.13.

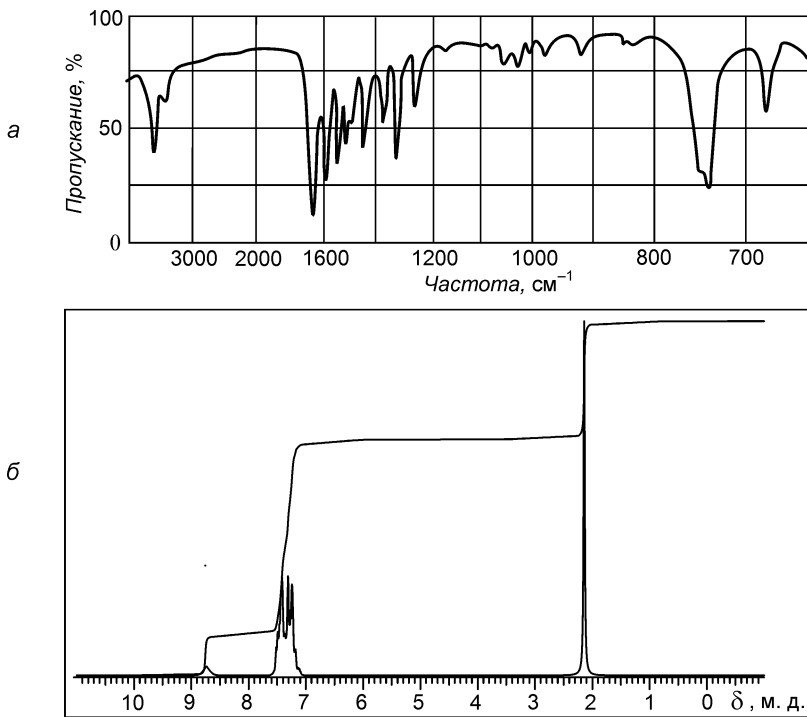


Рис. 4.13. Спектры ацетанилида:
а — ИК-спектр; б — ПМР-спектр

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему и механизм ацилирования анилина.
2. Какие ацилирующие реагенты используют для введения ацильного остатка в аминогруппу? Расположите приведенные соединения в порядке убывания ацилирующей способности. Ответ поясните.
3. С какой целью при ацилировании анилина используют натрия ацетат?

О-АЦИЛИРОВАНИЕ

IV.6.3. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

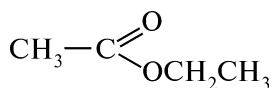
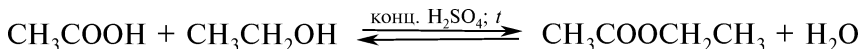


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колбы Вюрца емкостью
100 мл — 2 шт.

Колба коническая емкостью
100 мл

Холодильник Либиха

Воронка капельная

Воронка делительная

Термометр

Баня водяная

Баня масляная

Алонж

Кислота уксусная ($d_4^{20} =$
 $= 1,05 \text{ г/см}^3$) — 21 г (20 мл)

Спирт этиловый ($d_4^{20} =$
 $= 0,79 \text{ г/см}^3$) — 18,15 г (23 мл)

Кислота серная концентриро-
ванная ($d_4^{20} = 1,84 \text{ г/см}^3$) —
4,6 г (2,5 мл)

Натрия карбонат, 40 %-ный
раствор — 50 мл

Кальция хлорид, насыщенный
раствор — 50 мл

Кальция хлорид безводный —
10 г

Бумага индикаторная универ-
сальная

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В колбу Вюрца емкостью 100 мл помещают 3 мл этанола и 2,5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу снабжают капельной воронкой, а отводной отросток колбы соединяют с нисходящим холодильником, снабженным алонжем и приемником. Колбу помещают на масляную баню и нагревают до 140°C . С помощью капельной воронки медленно приливают смесь 20 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл этилового спирта с такой скоростью, с какой отгоняется образующийся уксусноэтиловый эфир.

Выделение продукта. Полученный этилацетат переносят в делительную воронку и для удаления непрореагировавшей уксусной кислоты промывают 40 %-ным раствором натрия карбоната до нейтральной среды верхнего слоя по универсальной индикаторной бумаге. Затем отделяют нижний слой, а верхний эфирный слой встряхивают с 50 мл насыщенного раствора кальция хлорида для удаления непрореагировавшего спирта.* После разделения слоев в делительной воронке эфирный слой переносят в коническую колбу емкостью 100 мл, сушат кальция хлоридом безводным (~10 г),

* С первичными спиртами кальция хлорид образует кристаллическое молекулярное соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, нерастворимое в уксусноэтиловом эфире, но растворимое в воде.

отфильтровывают через складчатый фильтр в колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, и перегоняют на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при 75—79 °С.

Практический выход: ~20 г (65 %).

Описание конечного продукта. Уксусноэтиловый эфир (этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат) — бесцветная жидкость с приятным запахом. Смешивается со многими органическими растворителями: этиловым спиртом, бензолом, хлороформом, ограниченно растворяется в воде; $t_{\text{кип}} = 77,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 83\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,901$, $n_D^{20} = 1,3724$.

ИК-спектры и ПМР-спектры — см. рис. 4.14.

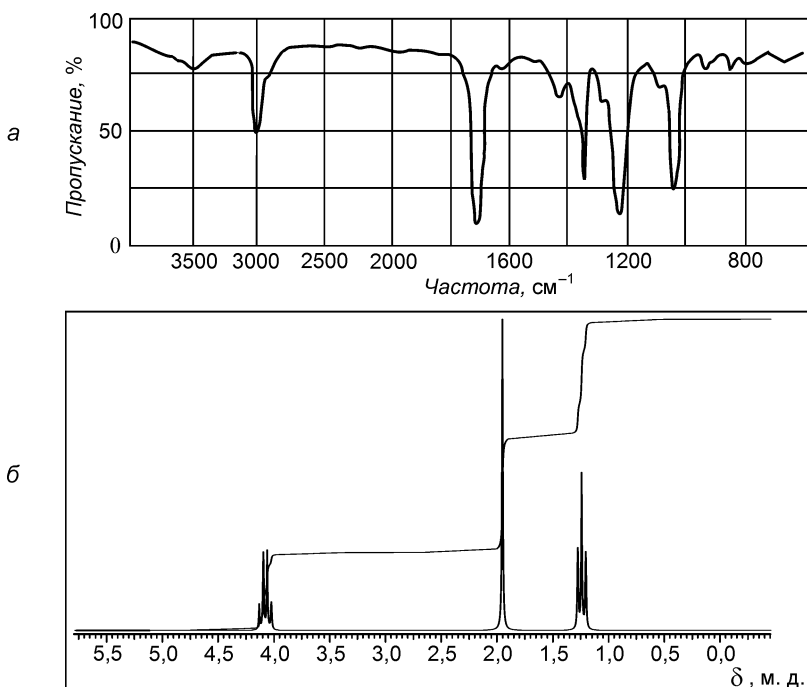


Рис. 4.14. Спектры этилацетата:
а — ИК-спектр; б — ПМР-спектр

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему и механизм получения этилацетата, исходя из уксусной кислоты и этилового спирта. Какова роль серной кислоты в реакции этерификации?
2. Приведите схемы побочных реакций, протекающих при проведении синтеза.
3. Почему для нейтрализации непрореагировавшей кислоты применяют раствор соды, а не щелочи?
4. Как в синтезе этилацетата удаляют остаток непрореагировавшего спирта?

IV.6.4. ГЛИЦЕРИНТРИАЦЕТАТ

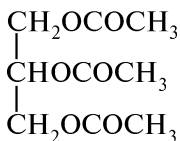
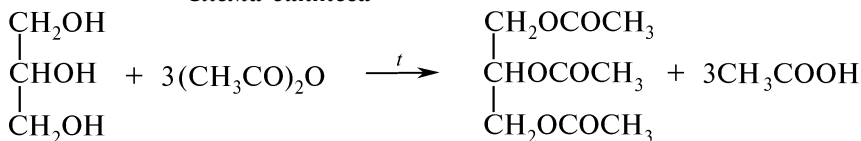


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 50 мл	Глицерин безводный ($d_4^{20} = 1,26 \text{ г/см}^3$) — 7,2 г (5,7 мл)
Колба коническая емкостью 200 мл	Ангидрид уксусный ($d_4^{20} = 1,09 \text{ г/см}^3$) — 23,8 г (22 мл)
Колба Вюрца емкостью 100 мл	Цинка хлорид — 1 г
Стакан емкостью 500 мл	Калия карбонат — 20 г
Холодильник обратный	Бензол ($d_4^{20} = 0,879 \text{ г/см}^3$) — 26,4 г (30 мл)
Воронка делительная	Кальция хлорид безводный — 10 г
Трубка хлоркальциевая	
Прибор для перегонки при атмосферном давлении	
Прибор для перегонки под вакуумом	

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

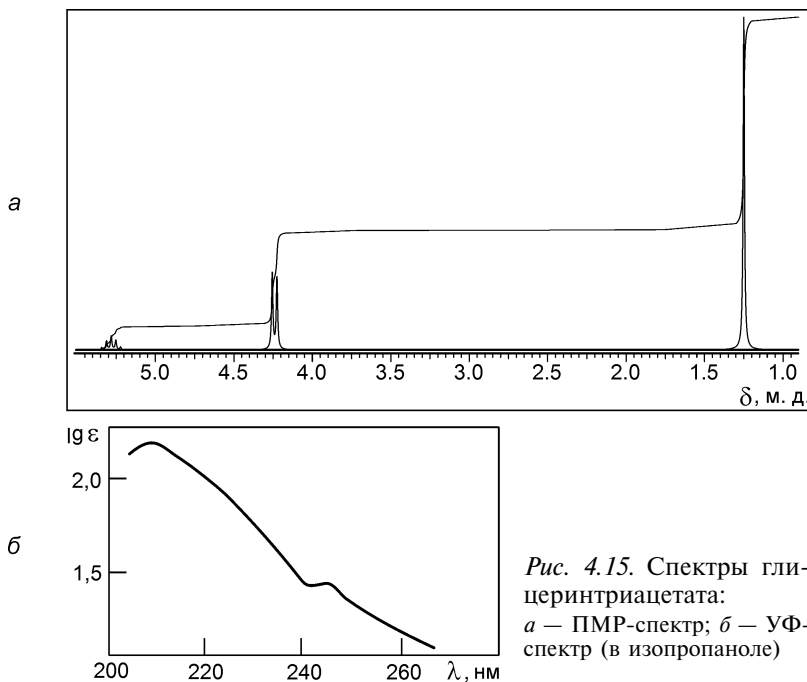
Методика синтеза. В круглодонной колбе, соединенной с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, нагревают до кипения смесь 22 мл уксусного ангидрида и 1 г цинка хлорида безводного. Сняв хлоркальциевую трубку, прибавляют по каплям через холодильник 5,7 мл глицерина. Реакционную массу выдерживают при температуре кипения 1 ч, после чего выливают в стакан с 50 мл воды. Во избежание выброса (возможно вспенивание) в стакан очень осторожно добавляют избыток калия карбоната (~20 г) до прекращения выделения углерода (IV) оксида и исчезновения запаха уксусного ангидрида.

Выделение продукта. Выделившийся глицеринтриацетат экстрагируют в делительной воронке 30 мл бензола. Бензольную вытяжку отделяют в коническую колбу емкостью 200 мл, сушат 10 г кальция хлорида безводного, отфильтровывают в колбу Вюрца емкостью 100 мл. Бензол отгоняют при атмосферном давлении, глицеринтриацетат — под вакуумом.

Практический выход: ~9,6 г (56 %).

Описание конечного продукта. Глицеринтриацетат — бесцветная жидкость. Труднорастворим в воде, растворим в этаноле, эфире, бензоле, хлороформе; $t_{\text{кип}} = 259 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,161$, $n_D^{20} = 1,4306$.

УФ-спектр и ПМР-спектр — см. рис. 4.15.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите ацилирующие реагенты и расположите их в ряд по убыванию ацилирующей способности.
2. В каких случаях реакцию ацилирования проводят без использования растворителей?
3. Какие факторы влияют на скорость реакции ацилирования?

IV.6.5. АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА

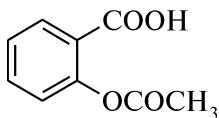
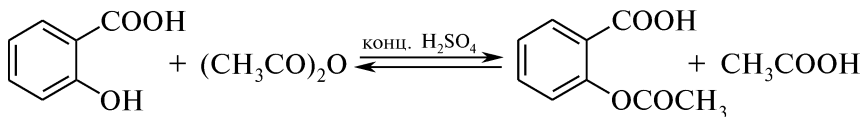


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба коническая емкостью

50 мл

Колба Бунзена

Холодильник обратный водяной

Баня водяная

Воронка Бюхнера

Термометр

Кристаллизатор

Кислота салициловая — 5 г

Ангидрид уксусный

($d_4^{20} = 1,082$ г/см³) — 4,6 г

(4,3 мл)

Кислота серная концентриро-

ванная ($d_4^{20} = 1,84$ г/см³)

Толуол — 50 мл

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В конической колбе емкостью 50 мл, снабженной обратным холодильником, при слабом нагревании растворяют 5 г салициловой кислоты в 4,3 мл уксусного ангидрида и прибавляют 3 капли концентрированной серной кислоты. Смесь выдерживают на водяной бане 1 ч при $t = 60$ °С и 1 ч при $t \sim 90$ °С. Затем реакционную смесь, периодически перемешивая стеклянной палочкой, охлаждают в кристаллизаторе холодной водой со льдом.

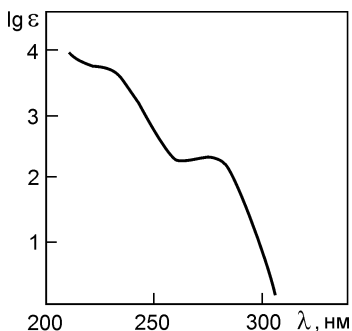


Рис. 4.16. УФ-спектр ацетилсалициловой кислоты

Выделение продукта. Закристаллизовавшийся продукт отфильтровывают под вакуумом на воронке Бюхнера, промывают холодной водой, а затем — небольшим количеством охлажденного толуола (~50 мл).

Практический выход: ~5,7 г (87 %).

Описание конечного продукта. Ацетилсалициловая кислота (аспирин) — бесцветное кристаллическое вещество, растворяется в этиловом спирте (20 г в 100 мл 90 %-ного спирта), диэтиловом эфире (3,57 г в 100 мл), трудно растворяется в воде (0,25 г в 100 мл); $t_{пл} = 136,5$ °С, $t_{кип} = 140$ °С (с разложением).

УФ-спектр — см. рис. 4.16.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему взаимодействия салициловой кислоты и уксусного ангидрида.
2. Какие ацилирующие реагенты, кроме уксусного ангидрида, можно использовать для получения ацетилсалициловой кислоты? Напишите соответствующие уравнения реакций.
3. Приведите химические формулы производных салициловой кислоты, являющихся лекарственными препаратами.
4. Напишите схему гидролиза ацетилсалициловой кислоты.
5. С помощью какой химической реакции обнаруживают примесь салициловой кислоты в ацетилсалициловой кислоте?

IV.6.6. ПЕНТААЦЕТИЛ- β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА

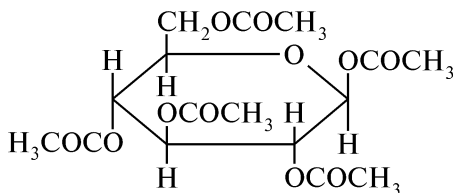
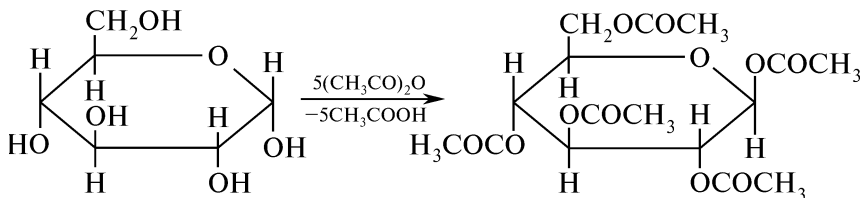


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Пробирка толстостенная
Холодильник воздушный
Трубка хлоркальциевая
Баня водяная
Ступка фарфоровая
Стакан емкостью 250 мл
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Глюкоза безводная — 1 г
Ангидрид уксусный
($d_4^{20} = 1,082 \text{ г/см}^3$) — 8,7 г
(8 мл)
Натрия ацетат безводный —
0,5 г

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. Смесь 1 г глюкозы и 0,5 г натрия ацетата безводного, предварительно растертых в фарфоровой ступке, помещают в пробирку и добавляют 8 мл уксусного ангидрида. К пробирке присоединяют маленький холодильник с хлоркальциевой трубкой и содержимое нагревают на кипящей водяной бане в течение 1,5 ч.

Выделение продукта. По окончании реакции (раствор должен быть прозрачным) жидкость небольшими порциями приливают в стакан с 35—40 мл воды со льдом. Содержимое перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 1—1,5 ч для гидролиза непрореагировавшего уксусного ангидрида. Кристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой.

Практический выход: ~1,5 г (69 %).

Описание конечного продукта. Пентаацетил- β -D-глюкопираноза — бесцветное кристаллическое вещество. Ограниченно растворяется в воде, этиловом спирте, диэтиловом эфире; $t_{\text{пл}} = 131^\circ\text{C}$.

ИК-спектр и ПМР-спектр — см. рис. 4.17.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему взаимодействия α -D-глюкопиранозы с уксусным ангидридом и назовите полученный продукт.

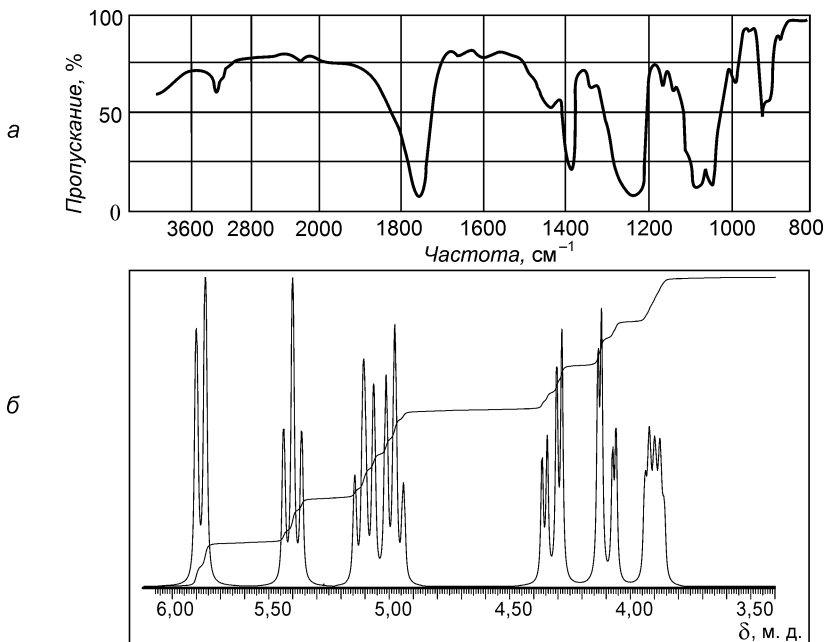


Рис. 4.17. Спектры пента-β-*D*-глюкопиранозы:
 а — ИК-спектр; б — ПМР-спектр

2. Возможна ли для пента-β-*D*-глюкопиранозы цикло-оксотаутомерия? Ответ поясните.
3. Какая из гидроксильных групп в молекуле α-*D*-глюкопиранозы более активна и почему?
4. Какова роль натрия ацетата в реакции ацилирования глюкозы?
5. Почему при ацилировании глюкозы следует избегать присутствия воды?

IV.7. ДИАЗОТИРОВАНИЕ И РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

IV.7.1. ЙОДБЕНЗОЛ

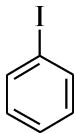
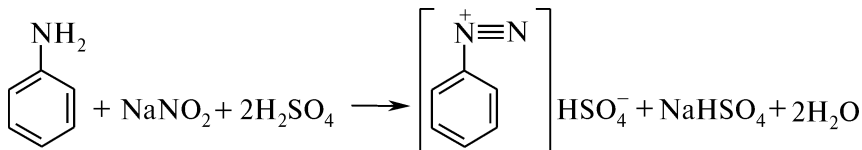
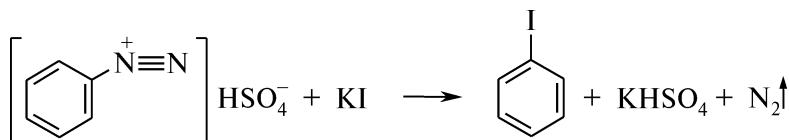
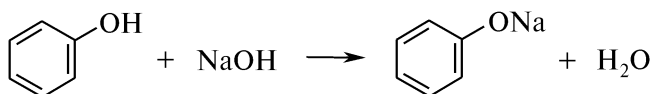
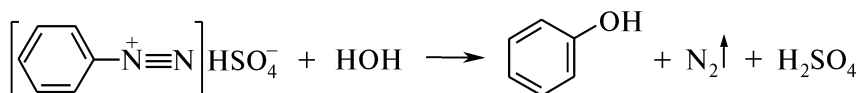
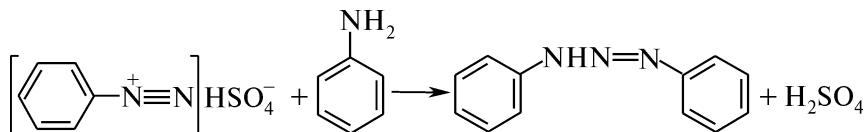


Схема синтеза





Побочные реакции



Посуда, приборы и реактивы

Стакан фарфоровый емкостью
500 мл

Воронка капельная

Воронка делительная

Термометр

Мешалка механическая

Холодильник шариковый

Колбы конические плоскодонные
емкостью 50 мл — 2 шт., 100 мл

Колба Вюрца емкостью 50 мл

Колба круглодонная емкостью 1 л

Кристаллизатор

Прибор для перегонки с водяным
паром

Баня водяная

Анилин свежеперегнанный
($d_4^{20} = 1,022 \text{ г/см}^3$) — 10 г
(9,9 мл)

Кислота серная концентриро-
ванная ($d_4^{20} = 1,84 \text{ г/см}^3$) —
20,2 г (11 мл)

Калия йодид — 29 г

Натрия нитрит — 7,7 г

Натрия гидроксид, 10 %-ный
раствор — 32 мл

Кальция хлорид безводный —
20 г

Мочевина сухая — 2 г

Бумага индикаторная универ-
сальная

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В фарфоровый стакан, снабженный термометром и капельной воронкой, помещают 9,9 мл свежеперегнанного анилина и предварительно приготовленный раствор 11 мл концентрированной серной кислоты в 65 мл воды. Смесь охлаждают до 0°C в кристаллизаторе со льдом и из капельной воронки, конец которой погружен на 1—2 см в жидкость, постепенно добавляют предварительно приготовленный раствор 7,7 г натрия нитрита в 45 мл воды. Диазотирование проводят при температуре не выше $+5^\circ\text{C}$. После введения раствора натрия нитрита капельную воронку заменяют механической мешалкой и реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч. Избыток азотистой кислоты

удаляют добавлением ~2 г мочевины (до прекращения выделения газа).

К раствору соли диазония осторожно приливают предварительно приготовленный раствор 29 г калия йодида в 35 мл воды и смесь выдерживают в течение 1 ч (избыток калия йодида препятствует образованию побочного продукта — фенола). Затем содержимое стакана переносят в круглодонную колбу с обратным шариковым холодильником и нагревают на водяной бане до прекращения выделения азота. Для связывания фенола в виде натрия фенолята (натрия фенолят в отличие от фенола не перегоняется с водяным паром) смесь подщелачивают 10 %-ным раствором натрия гидроксида до сильнощелочной среды по универсальной индикаторной бумаге. Йодбензол отгоняют из этой же колбы с водяным паром до тех пор, пока из холодильника не перестанут стекать маслянистые капли. Дистиллят переносят в делительную воронку и отделяют нижний слой йодбензола от воды в коническую колбу.

Выделение продукта. Сырой йодбензол имеет светло-желтую окраску. Если полученный раствор бурого цвета (наличие свободного йода), то его встряхивают в делительной воронке с небольшим количеством раствора натрия сульфита до осветления и вновь отделяют нижний слой, сушат кальция хлоридом безводным, фильтруют в колбу Вюрца через складчатый фильтр и перегоняют, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 189\text{—}190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Практический выход: ~21,5 г (98 %).

Описание конечного продукта. Йодбензол — бесцветная жидкость со своеобразным запахом. Нерастворим в воде, хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе; $t_{\text{пл}} = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 188,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{15} = 1,8383$, $n_D^{18} = 1,6213$.

Спектральные характеристики. УФ-спектр (в гептане): $[\lambda_{\text{max}} (\lg \varepsilon)]: 257\text{ нм} (2,8)$; спектр ЯМР (в CDCl_3): мультиплет 7,57; 7,41; 7,34 м. д.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему получения йодбензола из анилина.
2. Какие побочные продукты могут образоваться в ходе синтеза и как их удаляют из реакционной смеси?
3. Напишите схемы реакций, протекающих при добавлении к реакционной смеси сухой мочевины.
4. Почему для выделения йодбензола применяют перегонку с водяным паром?
5. Как следует проводить очистку йодбензола от примеси йода?

IV.7.2. ФЕНОЛ

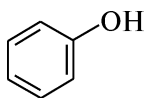
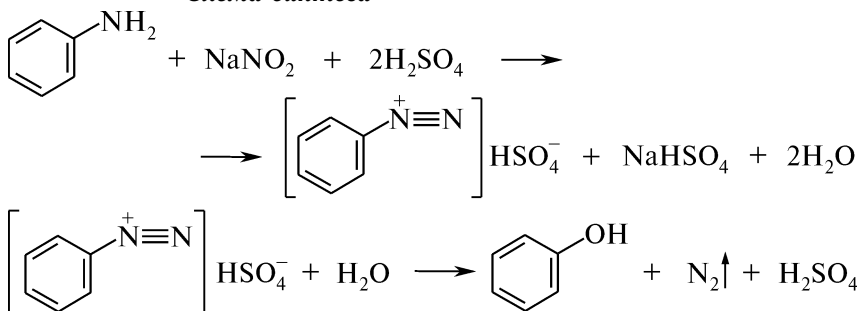
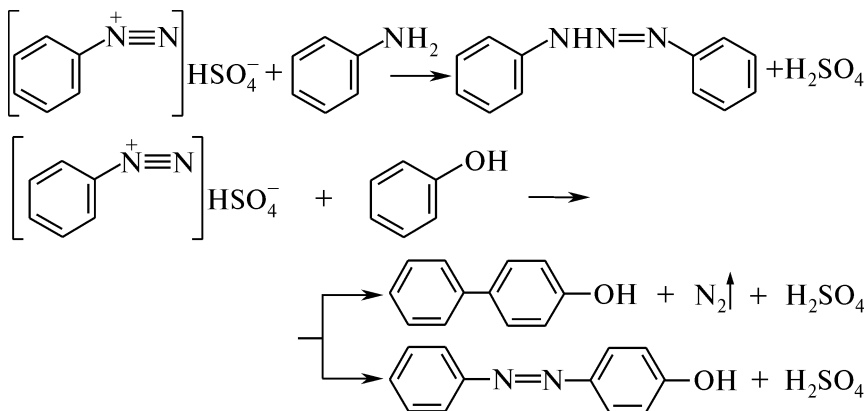


Схема синтеза



Побочные реакции



Посуда, приборы и реактивы

Колба трехгорлая емкостью 500 мл	Анилин свежеперегнанный
Колба круглодонная емкостью 100 мл	($d_4^{20} = 1,022 \text{ г/см}^3$) — 14,5 г (14,2 мл)
Колба Вюрца емкостью 50 мл	Натрия нитрит — 10,5 г
Воронка делительная	Кислота серная концентрированная ($d_4^{20} = 1,84 \text{ г/см}^3$) — 27,6 г (15 мл)
Воронка капельная	Эфир диэтиловый — 60 мл
Мешалка механическая	Кальция хлорид безводный — 20 г
Холодильник воздушный	Натрия хлорид — 10 г
Кристаллизатор	Бумага йодкрахмальная
Плитка электрическая с асбестовой сеткой или колбонагреватель	
Прибор для перегонки с водяным паром	
Баня водяная	

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. Трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают в кристаллизатор со льдом и смешивают в ней 75 мл воды и 15 мл концентрированной серной кислоты. Затем к полученной смеси добавляют 14,2 мл свежеперегнанного анилина и 100 г измельченного льда.

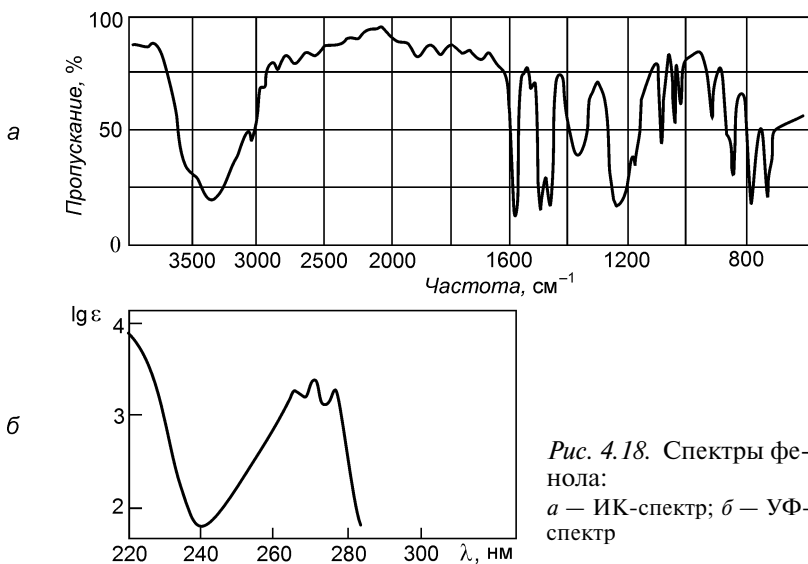
К охлажденному раствору из капельной воронки при перемешивании постепенно приливают раствор 10 г натрия нитрита в 45 мл воды. После прибавления основной части натрия нитрита берут пробу на присутствие свободной азотистой кислоты (определяют с помощью йодкрахмальной бумаги).

Реакцию диазотирования считают законченной, если по истечении 5 мин после прибавления натрия нитрита в реакционной смеси обнаруживается свободная азотистая кислота (синее окрашивание йодкрахмальной бумаги).

Находящийся в водном растворе фенилдиазония гидросульфат постепенно разлагается водой с выделением азота и образованием фенола. Для ускорения реакции колбу переносят на водяную баню, закрывают пробкой одно боковое отверстие и нагревают до прекращения выделения азота.

Выделение продукта. Фенол отгоняют с водяным паром. Перегонку ведут до тех пор, пока отгон не будет давать отрицательной реакции на фенол (отсутствие осадка с бромной водой).

Дистиллят насыщают натрия хлоридом и извлекают фенол в делительной воронке диэтиловым эфиром порциями по 20 мл трехкратно. Эфирный экстракт переносят в круглодонную колбу



емкостью 100 мл и сушат кальция хлоридом безводным. Эфир отгоняют на водяной бане, а фенол перегоняют из колбы Вюрца с воздушным холодильником. Собирают фракцию с $t_{\text{кип}} = 179\text{--}183\text{ }^\circ\text{C}$.

Практический выход: ~9 г (65 %).

Описание конечного продукта. Фенол — бесцветное кристаллическое вещество, розовеющее на воздухе. Легкорастворим в этаноле, эфире, хлороформе, бензоле; $t_{\text{пл}} = 40,9\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 182,2\text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{25} = 1,0710$, $n_D^{45} = 1,5403$.

ИК-спектр и УФ-спектр — см. рис. 4.18.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему получения фенола из анилина.
2. Почему реакцию диазотирования необходимо проводить при $t = 0\text{--}5\text{ }^\circ\text{C}$?
3. Как в синтезе фенола практически определяют конец реакции диазотирования?
4. Как проводят отгонку фенола и его выделение?
5. С помощью каких качественных реакций идентифицируют конечный продукт?

IV.7.3. *m*-НИТРОФЕНОЛ

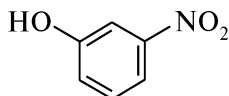
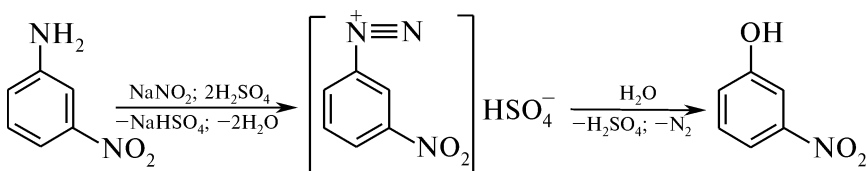


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Стакан фарфоровый емкостью 300 мл
 Стаканы химические емкостью 50 мл — 2 шт.
 Колба круглодонная емкостью 300 мл
 Мешалка механическая
 Термометр
 Воронка капельная
 Баня водяная
 Баня ледяная
 Кристаллизатор

m-Нитроанилин — 5 г
 Натрия нитрит — 2,5 г
 Кислота серная концентрированная ($d_4^{20} = 1,84\text{ г/см}^3$) — 60,7 г (33 мл)
 Кислота хлороводородная (1 : 1) — 100 мл

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 5 г *m*-нитроанилина и при энергичном перемешивании прибавляют раствор 8 мл концентрированной серной кислоты в 20 мл воды. К полученному раствору добавляют 20 г измельченного льда. После снижения температуры смеси до 0—5 °С с помощью капельной воронки вносят предварительно охлажденный в кристаллизаторе со льдом раствор 2,5 г натрия нитрита в 10 мл воды. Конец реакции устанавливают с помощью йодкрахмальной бумаги (см. синтез IV.7.2).

Для разложения соли *m*-нитрофенилдиазония берут круглодонную колбу емкостью 300 мл, помещают в нее 20 мл воды и 25 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор доводят до кипения на водяной бане и прибавляют к нему раствор *m*-нитрофенилдиазония гидросульфата. Содержимое колбы кипятят в течение 5—10 мин, затем охлаждают в бане с холодной водой.

Выделение продукта. Выпавший осадок *m*-нитрофенола отфильтровывают и сушат.

Практический выход: ~3 г (60 %).

Описание конечного продукта. *m*-Нитрофенол — желтое кристаллическое вещество. Ограниченно растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, бензоле; $t_{пл} = 97\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,4790$.

Спектральные характеристики. УФ-спектр: а) в 0,1 моль/л водном растворе NaOH [λ_{max} (lg ϵ): 240 нм (3,9), 293 нм (3,6), 385 нм (3,2)]; б) в 0,1 моль/л водном растворе HClO₄: 280 нм (3,75), 340 нм (3,2).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему получения *m*-нитрофенола из: 1) *m*-нитроанилина; 2) нитробензола.
2. Приведите соответствующие уравнения реакций, позволяющих обнаружить примесь непрореагировавшего *m*-нитроанилина.
3. С помощью каких качественных реакций идентифицируют конечный продукт?

IV.7.4. *o*-ХЛОРБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

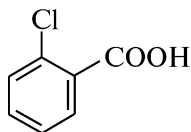
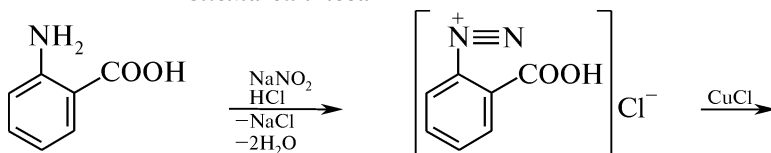
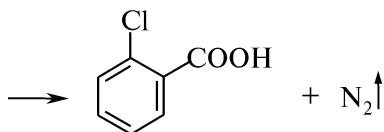


Схема синтеза





Посуда, приборы и реактивы

стакан фарфоровый емкостью
 300 мл
 стакан химический емкостью
 250 мл
 колбы конические емкостью
 250 мл — 2 шт.
 колба Бунзена
 воронка Бюхнера
 воронка капельная
 мешалка механическая
 термометр
 кристаллизатор

кислота антралиловая
 (о-аминобензойная) — 10 г
 натрия нитрит — 6,5 г
 кислота хлороводородная
 ($d_4^{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$) — 39,3 г
 (33 мл)
 меди (I) хлорид в концентри-
 рованной кислоте хлороводо-
 родной — 35 мл
 натрия хлорид
 бумага йодкрахмальная

Методика синтеза. В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой и капельной воронкой, получают соль антралиловой кислоты, суспендируя ее с 25 мл хлороводородной кислоты, 30 мл воды и 20 г льда. При охлаждении в кристаллизаторе смесью льда и натрия хлорида, при непрерывном перемешивании, в стакан с помощью капельной воронки постепенно добавляют предварительно приготовленный раствор 6,5 г натрия нитрита в 30 мл воды (конец капельной воронки должен быть погружен в жидкость). Окончание диазотирования определяют по йодкрахмальной бумаге (см. синтез IV.7.2).

В стакан с предварительно приготовленной охлажденной суспензией 35 мл меди (I) хлорида в концентрированной хлороводородной кислоте* медленно, при постоянном перемешивании, приливают прозрачный раствор соли диазония. Наблюдают сильное вспенивание раствора (выделение азота) и образование осадка 2-хлорбензойной кислоты.

Выделение продукта. По окончании реакции осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством (20—50 мл) холодной воды.

Практический выход: ~8 г (70 %).

Описание конечного продукта. о-Хлорбензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество. Растворима в горячей воде, спирте, эфире, возгоняется; $t_{\text{пл}} = 141\text{—}142 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,5440$.

* **Приготовление меди (I) хлорида.** В колбе емкостью 250 мл готовят раствор 31 г меди (II) сульфата и 8 г натрия хлорида в 100 мл горячей воды. При тщательном перемешивании постепенно прибавляют раствор 6,3 г натрия гидросульфита и 4,3 г натрия гидроксида в 50 мл воды. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, после чего растворяют в 50 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Полученную суспензию меди (I) хлорида хранят в плотно закупоренной склянке.

Спектральные характеристики. УФ-спектр (в воде): $[\lambda_{\max} (\lg \epsilon)]$: 229 нм (3,78); 280 нм (2,94).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему и механизм реакции диазотирования антраниловой кислоты.
2. Почему реакцию диазотирования проводят в фарфоровом стакане при охлаждении и постоянном перемешивании реакционной смеси?
3. Объясните, почему *o*-аминобензойная кислота в отличие от ароматических аминов, содержащих электронодонорные заместители в *o*- или *n*-положениях, диазотируется легче.
4. Напишите схемы качественных реакций, позволяющих отличить исходную *o*-аминобензойную кислоту и конечный продукт — *o*-хлорбензойную кислоту.

IV.8. АЗОСОЧЕТАНИЕ

IV.8.1. МЕТИЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ

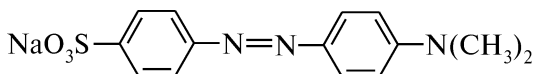
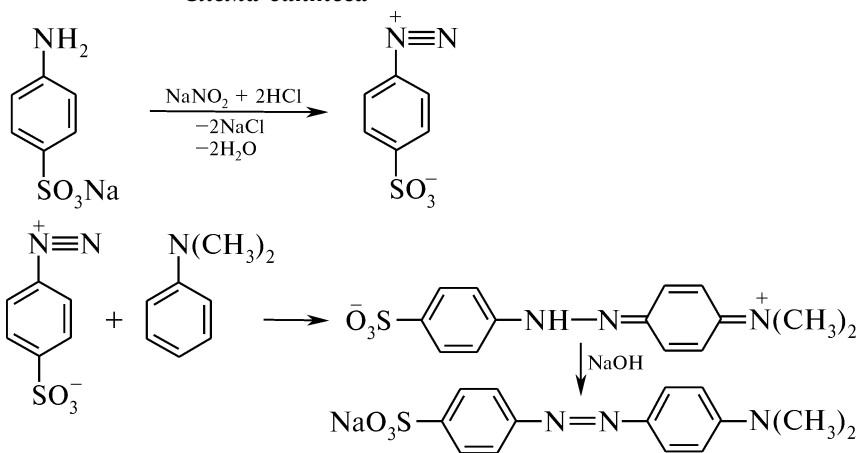


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Стаканы химические емкостью
50 мл — 3 шт.
Мешалка механическая
Кристаллизатор
Термометр
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Кислота сульфаниловая — 2,5 г
N,N-Диметиланилин свежепере-
гнаный ($d_4^{20} = 1,956 \text{ г/см}^3$) —
2,5 г (2,6 мл)
Натрия нитрит — 1 г
Кислота хлороводородная,
5 %-ный раствор — 31 мл

Натрия гидроксид, 5 %-ный
раствор — 10 мл
Бумага индикаторная конго
красный
Бумага индикаторная универ-
сальная

Методика синтеза. В стакане емкостью 50 мл в 6 мл 5 %-ного раствора натрия гидроксида растворяют 2,5 г сульфаниловой кислоты. К полученной смеси прибавляют раствор 1 г натрия нитрита в 12 мл воды. Реакционную смесь охлаждают в кристаллизаторе со льдом до температуры 0—5 °С, а затем при интенсивном перемешивании приливают 6 мл охлажденного (~1—2 °С) 5 %-ного раствора хлороводородной кислоты. После сливания растворов среда должна иметь кислую реакцию по индикатору конго красному. Образовавшийся диазобензолсульфонат (внутренняя соль диазотированной сульфаниловой кислоты) выделяется в виде осадка.

К раствору соли диазония добавляют при перемешивании охлажденный раствор, полученный при растворении 2,6 мл диметиланилина в 25 мл 5 %-ного раствора хлороводородной кислоты. Реакционную смесь выдерживают на холоду в течение 1 ч, затем подщелачивают 5 %-ным раствором натрия гидроксида до слабощелочной реакции по универсальной индикаторной бумаге.

Выделение продукта. Натриевая соль красителя выделяется в виде оранжево-желтых листочков. Осадок отфильтровывают через 1,5—2 ч и сушат.

Практический выход: ~4 г (95 %).

Описание конечного продукта. Метилловый оранжевый (гелиантин, натрия 1-(*n*-диметиламинофенилазо)-4-бензолсульфонат) — кристаллическое вещество оранжевого цвета. Хорошо растворим в воде, нерастворим в спирте. Является кислотно-основным индикатором: в щелочной среде имеет желтую окраску, в нейтральной — оранжевую, в кислой — красную.

УФ-спектр и видимый спектр — см. рис. 4.19 и 4.20.

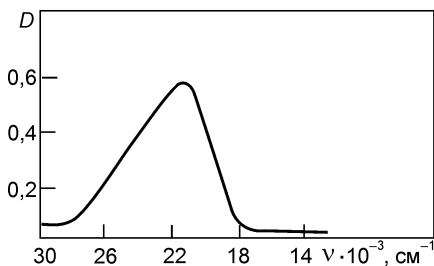


Рис. 4.19. УФ-спектр метилового оранжевого

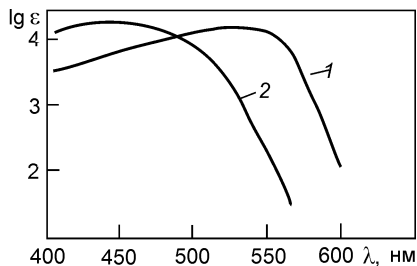


Рис. 4.20. Видимый спектр метилового оранжевого:

1 — в спиртовом растворе HCl; 2 — в спиртовом растворе NaOH

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему и механизм азосочетания в синтезе метилового оранжевого.
2. Поясните, почему азосочетание с аминами проводят в слабокислой среде.
3. С какой целью в реакции азосочетания используют избыток азосоставляющей компоненты?
4. Приведите взаимопревращения метилоранжа в зависимости от pH среды.

IV.8.2. β-НАФТОЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ

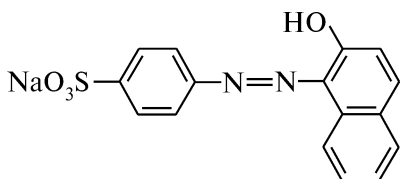
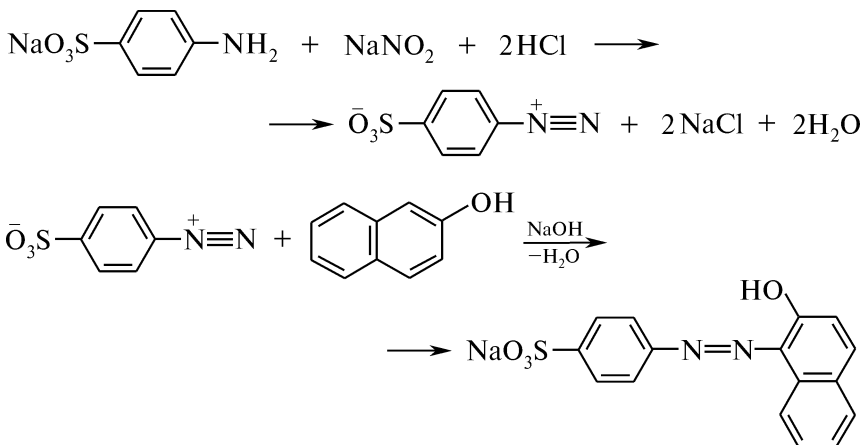


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колбы конические емкостью
100 мл — 2 шт.

Колба коническая емкостью
250 мл

Колба Бунзена

Воронка Бюхнера

Термометр

Баня водяная

Кристаллизатор

Кислота сульфаниловая — 2,5 г

Натрия нитрит — 1 г

β-Нафтол — 2 г

Натрия гидроксид, 5 %-ный
раствор — 90 мл

Кислота хлороводородная,
10 %-ный раствор

Натрия хлорид — 12,5 г

Бумага лакмусовая красная

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В колбу емкостью 100 мл помещают 2,5 г сульфаниловой кислоты и 65 мл 5 %-ного раствора натрия гидроксида. К полученному раствору натриевой соли сульфаниловой кислоты прибавляют предварительно приготовленный раствор 1 г натрия нитрита в 12 мл воды. Реакционную смесь охлаждают в кристаллизаторе со льдом до температуры 10 °С, а затем постепенно при перемешивании вносят в колбу 10 %-ный раствор хлороводородной кислоты до прекращения образования осадка.

Полученную взвесь *n*-дiazобензолсульфо­кислоты сразу при перемешивании приливают к предварительно приготовленному раствору 2 г β-нафтола в 25 мл 5 %-ного раствора натрия гидроксида.

Выделение продукта. Постепенно начинается кристаллизация оранжево-желтых листочков натриевой соли красителя. Для уменьшения растворимости красителя прибавляют 12,5 г натрия хлорида, смесь охлаждают и фильтруют под вакуумом. Продукт на фильтре промывают холодной водой и сушат.

Практический выход: ~4 г (80 %).

Описание конечного продукта. β-Нафтоловый оранжевый (кислотный оранжевый, натрия *n*-(2-гидрокси-1-нафтилазо)-бензолсульфонат) — кристаллическое вещество ярко-оранжевого цвета. Хорошо растворяется в воде.

УФ-спектр — см. рис. 4.21.

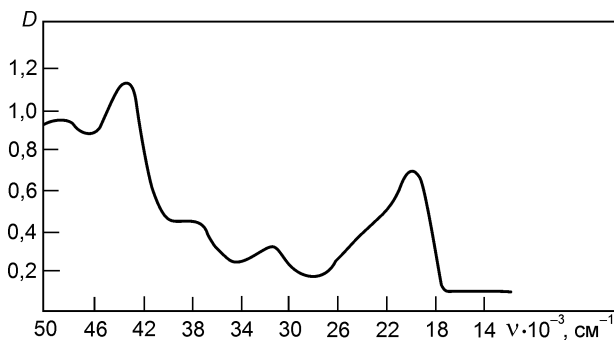


Рис. 4.21. УФ-спектр β-нафтолового оранжевого (этанол)

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему синтеза β-нафтолового оранжевого.
2. Объясните, почему реакцию азосочетания с β-нафтолом следует проводить в слабощелочной среде.
3. Укажите в молекуле β-нафтолоранжа хромофоры и ауксохромы.
4. С какой целью при выделении красителя используют натрия хлорид?

IV.9. ВОССТАНОВЛЕНИЕ

IV.9.1. ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИН

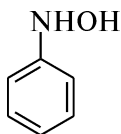


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Стакан фарфоровый емкостью 500 мл	Нитробензол ($d_4^{20} = 1,1986 \text{ г/см}^3$) — 8,5 г (7,1 мл)
Колба коническая емкостью 200 мл	Пыль цинковая — 12,5 г
Колба Бунзена	Аммония хлорид — 4,5 г
Мешалка механическая	Натрия хлорид — 50 г
Баня водяная	
Термометр	
Кристаллизатор	
Воронка Бюхнера	

Методика синтеза. В фарфоровом стакане, снабженном механической мешалкой и термометром, в 135 мл воды растворяют 4,5 г аммония хлорида и добавляют 7,1 мл нитробензола. В течение 15 мин к смеси при постоянном перемешивании постепенно добавляют 12,5 г цинковой пыли. Если цинковая пыль активная, температура смеси самопроизвольно повышается до 60—65 °С. В случае необходимости реакционную массу нагревают до этой температуры на водяной бане. После добавления цинковой пыли содержимое стакана перемешивают в течение 15 мин до окончания реакции, о чем судят по исчезновению запаха нитробензола и понижению температуры реакционной смеси.

Теплый раствор фильтруют в коническую колбу емкостью 200 мл через стеклянную воронку, осадок промывают 20 мл горячей воды. Затем насыщают фильтрат 50 г натрия хлорида и помещают колбу в кристаллизатор с охлаждающей смесью (лед—натрия хлорид).

Выделение продукта. Фенилгидроксиламин выделяется в виде длинных светло-желтых игл, которые отфильтровывают под вакуумом и сушат на фильтровальной бумаге при $t = 40\text{—}50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Практический выход: ~4,5 г (60 %).

Описание конечного продукта. Фенилгидроксиламин — бесцветные иглы. Легко растворяется в эфире, спирте, хлороформе, горячем бензоле, умеренно растворяется в воде; $t_{\text{пл}} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением).

ИК-спектр — см. рис. 4.22.

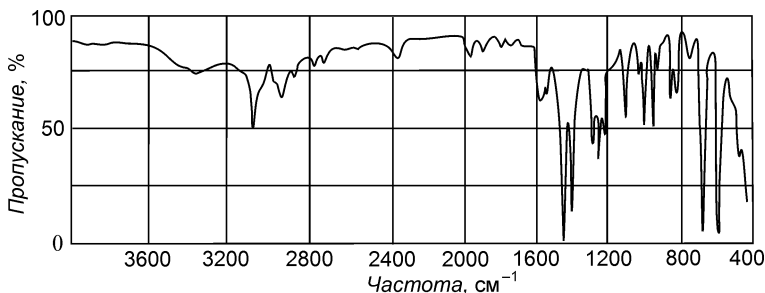


Рис. 4.22. ИК-спектр фенилгидроксиламина

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схемы восстановления нитробензола в кислой и щелочной средах. Назовите продукты.
2. В какой среде проводится данный синтез?
3. Какие восстановители используют при проведении реакции Зинина?
4. С какой целью при выделении конечного продукта добавляют натрия хлорид?

IV.9.2. АНИЛИН

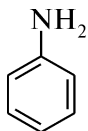
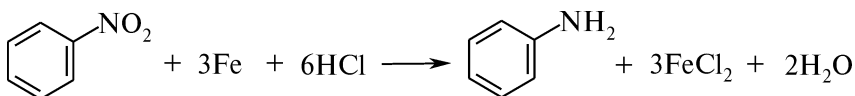


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 250 мл
Холодильник воздушный
Воронка делительная
Прибор для перегонки с водяным паром
Кристаллизатор
Баня водяная
Баня ледяная

Нитробензол ($d_4^{20} = 1,1986 \text{ г/см}^3$) — 6 г (5 мл)
Опилки железные — 9,5 г
Кислота хлороводородная ($d_4^{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$) — 39,6 г (33,3 мл)
Натрия хлорид — 20 г
Натрия гидроксид, 40 %-ный раствор
Пыль цинковая — 1 г
Эфир диэтиловый — 30 мл
Натрия гидроксид, гранулы — 10 г
Бумага лакмусовая красная

Методика синтеза. В круглодонной колбе с обратным воздушным холодильником смешивают 5 мл нитробензола и 9,5 г железных опилок. К содержимому колбы при постоянном встряхивании небольшими порциями приливают 33,3 мл концентрированной хлороводородной кислоты. При бурном протекании реакции проводят охлаждение на ледяной бане. После прибавления хлороводородной кислоты колбу, периодически встряхивая, нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Отсутствие запаха горького миндаля, свойственного нитробензолу, свидетельствует об окончании реакции восстановления.

Горячую смесь осторожно нейтрализуют 40 %-ным раствором натрия гидроксида до щелочной реакции по красной лакмусовой бумаге. Анилин отгоняют с водяным паром (до прозрачности раствора).

Выделение продукта. К полученному раствору добавляют насыщенный раствор хлорида натрия (на 100 мл раствора берут 20 г соли) и отделяют анилин в делительной воронке. Оставшийся в водном растворе анилин экстрагируют эфиром (3 порциями по 10 мл). Эфирную вытяжку прибавляют к анилину, высушивают гранулами натрия гидроксида и отгоняют эфир. Затем в колбу вносят цинковую пыль и отгоняют анилин с воздушным холодильником, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 182 - 184^\circ\text{C}$.

Практический выход: ~4,5 г (99 %).

Описание конечного продукта. Анилин — бесцветная жидкость с характерным запахом. На воздухе и на свету темнеет, ограниченно растворим в воде (3 % при 20°C и 6 % при 100°C), смешивается со спиртом, эфиром, бензолом; $t_{\text{пл}} = 6,15^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 184,4^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,0217$, $n_D^{20} = 1,5863$.

ИК-спектр и УФ-спектр — см. рис. 4.23.

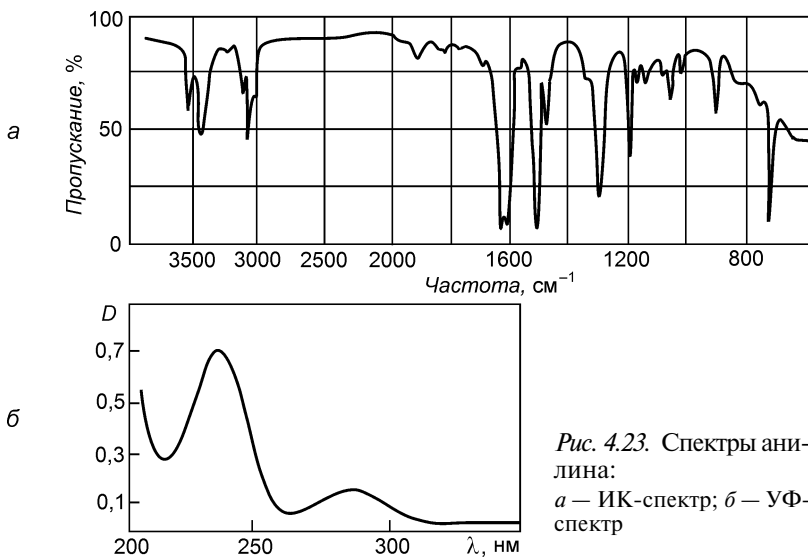


Рис. 4.23. Спектры анилина:
а — ИК-спектр; б — УФ-спектр

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схемы восстановления нитробензола в кислой и щелочной средах. Назовите продукты.
2. Какие реагенты могут быть использованы в качестве восстановителей?
3. Как при проведении синтеза определяют конец реакции восстановления?
4. Почему при перегонке анилина добавляют цинковую пыль и используют воздушный холодильник?

IV.10. ОКИСЛЕНИЕ

IV.10.1. АЦЕТОН

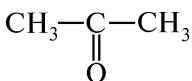
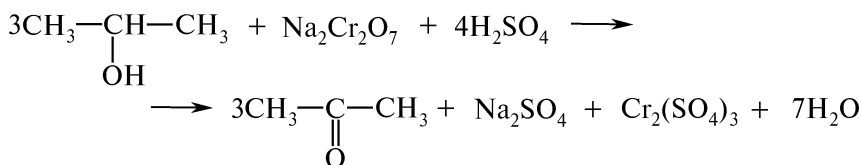


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба двухгорлая емкостью 200 мл
Колба коническая емкостью 200 мл
Колба Вюрца
Холодильник водяной обратный
Холодильник прямой Либиха
Воронка капельная
Цилиндры мерные на 20, 100 мл
Термометр
Баня водяная

Спирт изопропиловый
($d_4^{20} = 0,7851 \text{ г/см}^3$) —
15,6 г (20 мл)
Натрия дихромат — 15 г
Кислота серная концентриро-
ванная ($d_4^{20} = 1,84 \text{ г/см}^3$) —
33,1 г (18 мл)

Методика синтеза. В двухгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 20 мл изопропилового спирта. В конической колбе готовят хромовую смесь, растворяя 15 г натрия дихромата в 60 мл воды и смешивая полученный раствор с 18 мл концентрированной серной кислоты (осторожно прибавляют кислоту в водный раствор натрия дихромата). Полученную хромовую смесь из капельной воронки небольшими порциями (по 1—2 мл) приливают в колбу. Окисление сопровождается сильным разогреванием реакционной массы.

После прибавления хромовой смеси колбу нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Затем реакционную смесь охлаждают, переносят в колбу Вюрца с холодильником Либиха и отгоняют ацетон на водяной бане, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 55\text{—}58 \text{ }^\circ\text{C}$.

Практический выход: ~10 г (63 %).

Описание конечного продукта. Ацетон (пропанон) — бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, смешивается с водой во всех соотношениях; $t_{\text{кип}} = 56,24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{30} = 0,7908$, $n_D^{20} = 1,3590$.
Спектральные характеристики. Спектр ЯМР: синглет 2,07 м. д. ИК-спектр — см. рис. 4.24.

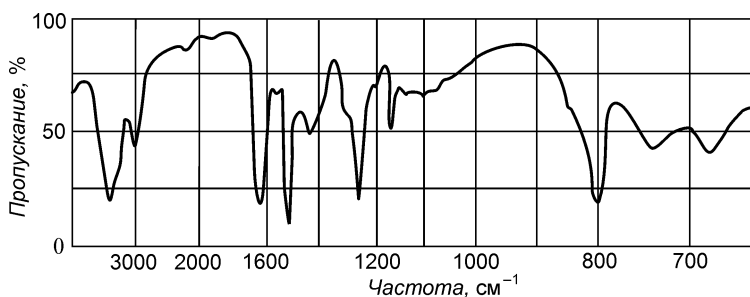


Рис. 4.24. ИК-спектр ацетона

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему получения ацетона. В результате какого процесса происходит данная реакция?
2. Что называют хромовой смесью? Каков порядок ее приготовления?
3. С помощью каких качественных реакций идентифицируют конечный продукт?

IV.10.2. *p*-БЕНЗОХИНОН

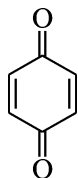
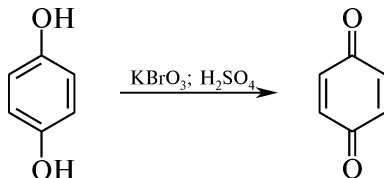


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба плоскодонная широкогорлая емкостью 200 мл
 Колба Бунзена
 Плитка электрическая
 Термометр
 Кристаллизатор
 Воронка Бюхнера

Гидрохинон — 10 г
 Калия бромат — 5,5 г
 Кислота серная, 5 %-ный раствор — 5 мл

Методика синтеза. В широкогорлой колбе смешивают 100 мл воды, 5,5 г калия бромата и 5 мл 5 %-ного раствора серной кислоты, а затем постепенно прибавляют 10 г гидрохинона. Реакционную смесь нагревают до температуры 50 °С, твердые вещества растворяются, и через 10—15 мин начинается выделение промежуточного продукта — хингидрона (кристаллического вещества черного цвета). Нагревание прекращают, так как температура смеси самопроизвольно повышается до 75 °С. Через 10—15 мин реакция заканчивается, и черный цвет реакционной массы изменяется на ярко-желтый (цвет *n*-хинона).

Реакционную смесь охлаждают в кристаллизаторе со льдом.

Выделение продукта. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат.

Практический выход: ~9,6 г (98 %).

Описание конечного продукта. *n*-Бензохинон (*n*-хинон) — кристаллическое вещество золотисто-желтого цвета, с характерным запахом. Малорастворим в воде на холоду, хорошо растворим в горячей воде, спирте, эфире, бензоле; возгоняется, летуч на воздухе; $t_{пл} = 115,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,318$.

ИК-спектр и УФ-спектр — см. рис. 4.25.

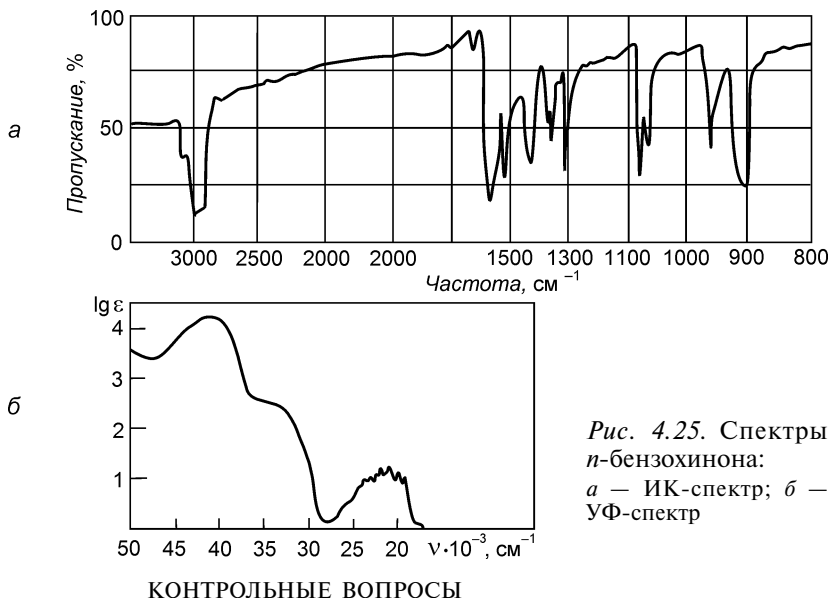


Рис. 4.25. Спектры *n*-бензохинона:
а — ИК-спектр; б —
УФ-спектр

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие окислители используют в реакции окисления гидрохинона?
2. К каким классам органических соединений относятся гидрохинон и *n*-хинон, как их идентифицируют?
3. Какой промежуточный продукт образуется в процессе окисления гидрохинона? Напишите соответствующее уравнение реакции.
4. Как визуально в ходе синтеза *n*-хинона определяют завершение реакции?

IV.10.3. БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

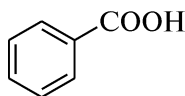
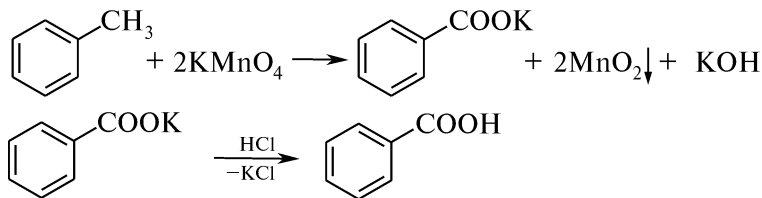


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба Бунзена	Толуол ($d_4^{20} = 0,867 \text{ г/см}^3$) — 1 г
Колба круглодонная емкостью 100 мл	(1,14 мл)
Холодильник шариковый	Калия перманганат — 3,4 г
Алонж	Кислота хлороводородная концен- трированная ($d_4^{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$)
Баня водяная	Спирт этиловый — 5 мл
Воронка Бюхнера	Кислота щавелевая — 0,5 г
	Индикатор конго красный

Методика синтеза. В круглодонную колбу, снабженную обратным шариковым холодильником, помещают 1,14 мл толуола, 3,4 г тонкоизмельченного калия перманганата и 75 мл воды. Колбу нагревают на водяной бане в течение 2 ч. Если раствор после нагревания сохраняет розовую окраску, то к горячей, но не кипящей реакционной смеси через холодильник осторожно добавляют 3—5 мл этилового спирта или 0,5 г щавелевой кислоты.

По окончании реакции бесцветный раствор охлаждают, выпавший марганца (IV) оксид отфильтровывают и промывают на фильтре кипящей водой (2 порциями по 15 мл). Промывные воды объединяют с фильтратом и упаривают на водяной бане до объема 10—15 мл. Если вновь выделяется осадок марганца (IV) оксид, его отфильтровывают.

Выделение продукта. К упаренному раствору калия бензоата по каплям добавляют концентрированную хлороводородную кислоту до кислой реакции по конго красному. Выделившийся осадок бензойной кислоты отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды (10 мл) и сушат на воздухе.

Практический выход: ~0,8 г (60 %).

Описание конечного продукта. Бензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом. Плохо растворима в холодной воде и эфире, хорошо — в спирте, уксусной кислоте, пиридине; $t_{\text{пл}} = 121\text{—}122 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{15} = 1,2659$, $n_D^{15} = 1,5397$.

ИК-спектр и УФ-спектр — см. рис. 4. 26.

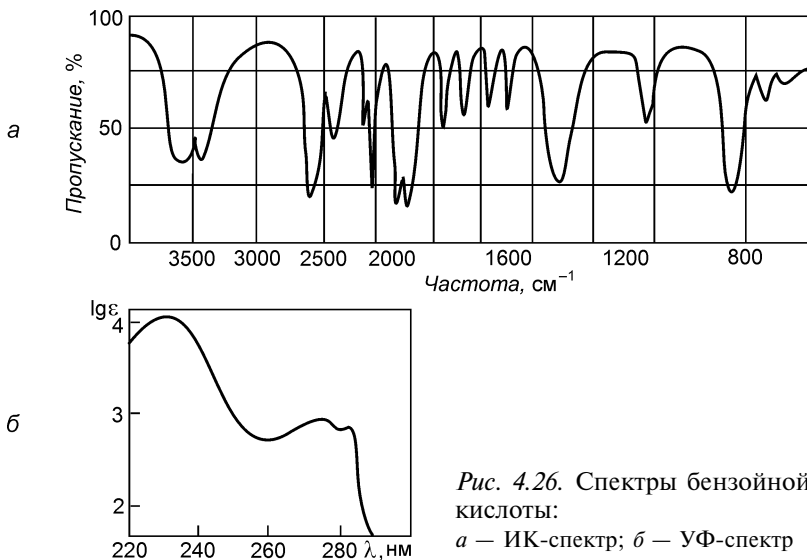


Рис. 4.26. Спектры бензойной кислоты:

a — ИК-спектр; *б* — УФ-спектр

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

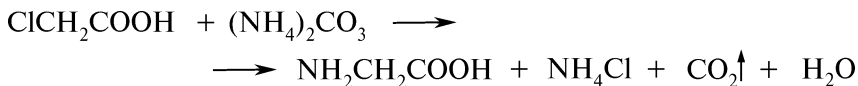
1. Напишите схемы окисления толуола, этилбензола и *n*-диметилбензола. Какое аналитическое значение имеет реакция окисления гомологов бензола?
2. Приведите схемы качественных реакций, позволяющих идентифицировать конечный продукт данного синтеза.
3. Объясните, с какой целью при окислении толуола используют этанол или щавелевую кислоту. Напишите соответствующие уравнения реакций.

IV.11. АМИНИРОВАНИЕ

IV.11.1. АМИНОУКСУСНАЯ КИСЛОТА



Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная двухгорлая
емкостью 25 мл

Колба коническая емкостью 50 мл

Колба Бунзена

Холодильник Либиха

Термометр

Баня водяная

Кислота монохлоруксусная — 5 г

Аммиак, 25 %-ный водный раствор — 10 мл

Аммония карбонат — 22,5 г

Спирт этиловый — 140 мл

Уголь активированный — 0,1 г

Плитка электрическая
Воронка для горячего фильтрования
Воронка Бюхнера

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В двухгорлую колбу, снабженную нисходящим холодильником и термометром, доходящим почти до дна колбы, помещают 22,5 г аммония карбоната, 10 мл 25 %-ного водного раствора аммиака и 5 мл воды. Смесь осторожно нагревают на водяной бане до 55 °С и в течение 15 мин медленно добавляют раствор 5 г монохлоруксусной кислоты в 4 мл воды. При этой температуре смесь выдерживают в течение 4 ч. При нагревании реакционной массы до 80 °С отгоняют аммиак и углерода (IV) оксид в приемник с водой. Далее добавляют 0,1 г активированного угля и кипятят раствор на электрической плитке в течение 10 мин. Горячий раствор фильтруют на воронке для горячего фильтрования.

Выделение продукта. Охлажденный до 70 °С фильтрат (около 10 мл) смешивают с 40 мл этилового спирта, и через несколько часов выделяется кристаллический осадок. Его очищают суспендированием с 20 мл этилового спирта в течение 2 ч и отфильтровывают на воронке Бюхнера.

Полученный продукт загрязнен аммония хлоридом. Для окончательной очистки аминоксусную кислоту растворяют в небольшом количестве воды (5—7 мл), нагревают до слабого кипения с небольшим количеством активированного угля и фильтруют в горячем виде. При добавлении 75 мл этилового спирта кислота выпадает в осадок, который отфильтровывают и промывают 5 мл этилового спирта.

Практический выход: ~2,5 г (64 %).

Описание конечного продукта. Аминоксусная кислота (гликокол, глицин) — белое кристаллическое вещество. Трудно растворяется в этиловом спирте (0,43 г в 100 мл при 25 °С), хорошо — в воде (25,3 г в 100 мл при 25 °С); $t_{пл} = 232\text{—}236\text{ °С}$.

ИК-спектр — см. рис. 4.27.

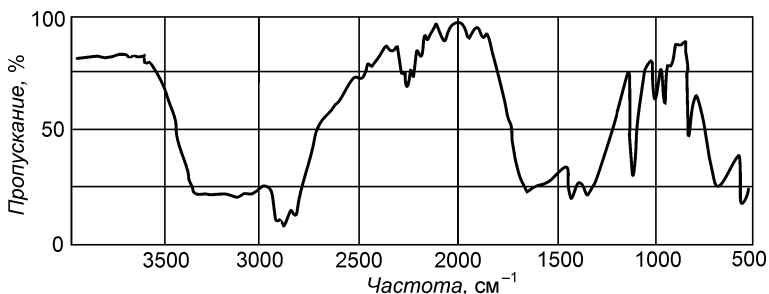


Рис. 4.27. ИК-спектр аминоксусной кислоты

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему получения аминокислоты из соответствующей галогенокарбоновой кислоты.
2. Напишите уравнения реакций, подтверждающих амфотерный характер глицина.
3. Как влияет рН среды раствора глицина на строение молекулы? Приведите соответствующие формы.
4. Какие качественные реакции используют для идентификации α -аминокислот?

IV.11.2. БЕНЗАМИД

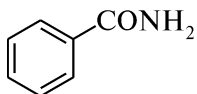
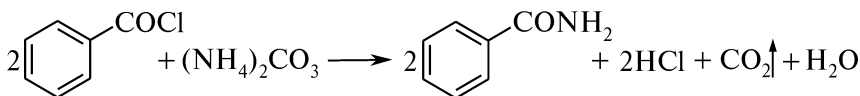


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Чашка фарфоровая	Бензоилхлорид ($d_4^{20} = 1,21$ г/см ³) — 5 г
Баня водяная	(4,2 мл)
Воронка Бюхнера	Аммония карбонат — 9,6 г
Колба Бунзена	

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В фарфоровой чашке тщательно смешивают 9,6 г измельченного аммония карбоната и 4,2 мл бензоилхлорида. Смесь нагревают на водяной бане под тягой при постоянном перемешивании стеклянной палочкой в течение 30 мин. Реакционная масса становится сухой. Приливают 20 мл воды и вновь нагревают на кипящей водяной бане. После охлаждения раствора выделившийся осадок бензамида отфильтровывают и сушат.

Практический выход: ~3 г (70 %).

Описание конечного продукта. Бензамид (амид бензойной кислоты) — бесцветное кристаллическое вещество. Растворяется в эфире, горячем бензоле, этиловом спирте (17 г в 100 мл при 25 °С), воде (0,58 г в 100 мл при 12 °С; 9,35 г в 100 мл при 25 °С); $t_{пл} = 130$ °С.

Спектральные характеристики. Спектр ЯМР (в диметилацетамиде): мультиплет 8,32 м. д., 8,01 м. д., синглет 8,10 м. д.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему получения бензамида, исходя из бензоилхлорида. По какому механизму протекает данная реакция?
2. Какие функциональные производные бензойной кислоты могут быть использованы для получения бензамида?

3. Приведите схему гидролиза бензамида в кислой и щелочной средах.
 4. Приведите соответствующие реакции, подтверждающие амфотерный характер бензамида.

IV.12. ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

IV.12.1. ФЕНОЛ

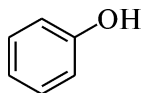
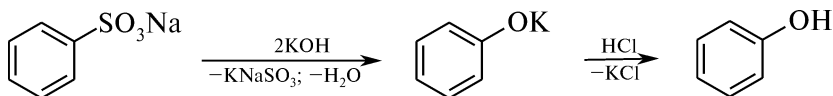


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Стакан железный емкостью 100 мл
 Стакан фарфоровый емкостью 150 мл
 Колба Вюрца емкостью 100 мл
 Колба коническая емкостью 50 мл
 Воронка делительная
 Прибор для перегонки с водяным паром
 Противень железный
 Термометр с металлической гильзой
 Баня водяная
 Плитка электрическая

Соль натриевая бензол-
 сульфокислоты — 18 г
 Калия гидроксид — 35 г
 Кислота хлороводородная
 ($d_4^{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$) —
 59,5 г (50 мл)
 Эфир диэтиловый — 75 мл
 Натрия сульфат безвод-
 ный — 10 г

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В железном стакане смешивают 35 г калия гидроксида с 5 мл воды и нагревают до плавления. В нагретый до $t = 250^\circ\text{C}$ плав при постоянном перемешивании быстро вносят 18 г порошкообразной натриевой соли бензолсульфокислоты. Сплавление проводят при $t = 230\text{—}250^\circ\text{C}$ (термометр должен быть защищен металлической гильзой), после чего горячий плав выливают на противень.

Выделение продукта. Охлажденный продукт растворяют в небольшом количестве воды и подкисляют концентрированной хлороводородной кислотой. Выделившийся в виде масляного слоя фенол трижды экстрагируют эфиром порциями по 25 мл. Эфирный раствор фенола сушат натрия сульфатом безводным, отгоняют эфир на водяной бане. Фенол перегоняют, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 179\text{—}181^\circ\text{C}$.

Практический выход: $\sim 6,7 \text{ г (71 \%)}$.

Описание конечного продукта. Фенол — бесцветное кристаллическое вещество, розовеющее на воздухе вследствие окисления. Легкорастворим в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлорофор-

ме, умеренно — в воде; $t_{\text{пл}} = 40,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 181,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} = 1,0710$, $n_D^{45} = 1,5403$.

Спектральные характеристики. См. синтез IV.7.2.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните, почему процесс щелочного плавления проводят в присутствии воды и при высокой температуре.
2. Приведите схемы получения фенола из бензола, кумола и бензолдиазония хлорида. Какие из приведенных способов являются промышленными?
3. С помощью каких качественных реакций идентифицируют конечный продукт?

IV.12.2. β -НАФТОЛ

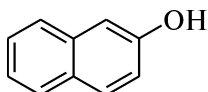
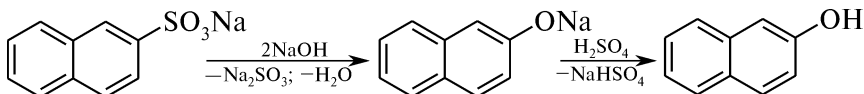


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Стакан железный емкостью 100 мл
Стакан фарфоровый емкостью 250 мл
Противень железный
Мешалка механическая
Колбы конические емкостью 250 мл — 2 шт.
Колба Бунзена
Воронка Бюхнера
Термометр с металлической гильзой
Прибор для перегонки с водяным паром
Плитка электрическая

Соль натриевая 2-нафталинсульфокислоты — 23 г
Натрия гидроксид — 20 г
Кислота серная, 50 %-ный раствор — 50 мл
Бумага тиазоловая
Бумага лакмусовая синяя

Методика синтеза. В железном стакане смешивают 20 г натрия гидроксида и 6 мл воды. В нагретый до температуры $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ плав при постоянном перемешивании (термометр должен быть защищен металлической гильзой) вносят в течение 45 мин 23 г хорошо измельченной натриевой соли 2-нафталинсульфокислоты. Температуру плава медленно повышают, доводя до $318\text{ }^{\circ}\text{C}$, и продолжают сплавление в течение 15 мин. Горячий плав выливают на железный противень. Застывшую охлажденную массу измельчают и при нагревании растворяют в 200 мл воды. Кипящий раствор частично нейтрализуют 50 %-ным раствором серной кислоты по тиазоловой бумаге. Смолистые примеси отделяют фильтрованием через складчатый фильтр.

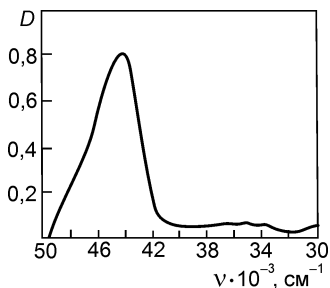


Рис. 4.28. УФ-спектр β-нафтола

β-Нафтол (2-нафтол, β-гидрокси-нафталин) — бесцветные моноклинные листочки. Труднорастворим в воде, хорошо растворим — в этаноле и диэтиловом эфире, растворим в хлороформе; $t_{пл} = 122\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 294,8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

УФ-спектр — см. рис. 4.28.

Выделение продукта. Фильтрат нейтрализуют при перемешивании серной кислотой до кислой реакции на лакмус и охлаждают. Выделившийся осадок 2-нафтола отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат. Для получения чистого продукта 2-нафтол перегоняют с водяным паром.

Практический выход: ~13,4 г (93 %).

Описание конечного продукта.

β-Нафтол (2-нафтол, β-гидрокси-нафталин) — бесцветные моноклинные листочки. Труднорастворим

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему получения β-нафтола из нафталина, используя метод щелочного плавления.
2. Почему при проведении синтеза по методу щелочного плавления используют специальную химическую посуду и приборы?
3. Для проведения какой фармакопейной реакции используют β-нафтол?

IV.13. КОНДЕНСАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

IV.13.1. БЕНЗАЛЬАНИЛИН

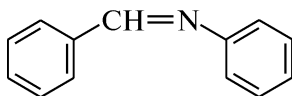
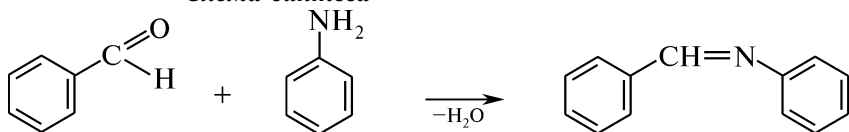


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная
емкостью 100 мл
Колба Бунзена
Мешалка механическая
Стакан лабораторный
Воронка Бюхнера
Кристаллизатор

Бензальдегид свежеперегнанный
($d_4^{20} = 1,05\text{ г/см}^3$) — 10,6 г (10 мл)
Анилин свежеперегнанный
($d_4^{20} = 1,022\text{ г/см}^3$) — 9,3 г (9 мл)
Спирт этиловый, 95 %-ный — 25 мл

Методика синтеза. В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, вносят 10 мл свежеперегнанного бензальдегида и при энергичном перемешивании прибавляют 9 мл свежеперегнанного анилина. Через несколько секунд начинается реакция, протекающая с выделением тепла и воды. Массе дают отстояться в течение 15 мин и, хорошо перемешивая, выливают в стакан с 25 мл 95 %-ного спирта. Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 10 мин, а затем в течение 30 мин колбу охлаждают в кристаллизаторе со льдом.

Выделение продукта. Выделившийся кристаллический осадок бензальанилина отфильтровывают и сушат на воздухе.

Практический выход: 15 г (83 %).

Описание конечного продукта. Бензальанилин (N-бензилиденаанилин) — желтые иглы (при кристаллизации из сероуглерода). Не растворяется в воде, растворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире; $t_{пл} = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектральные характеристики. УФ-спектр: λ_{max} (lg ϵ): 227 нм (4,08), 236 нм (3,99), 262 нм (4,24), 314 нм (4,84).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему и механизм конденсации бензальдегида с анилином.
2. Почему при проведении синтеза следует использовать свежеперегнанные реагенты?
3. Возможно ли существование геометрических изомеров для полученного соединения?
4. Объясните, почему бензальанилин имеет желтую окраску.

IV.13.2. КОРИЧНАЯ КИСЛОТА (ПО ПЕРКИНУ)

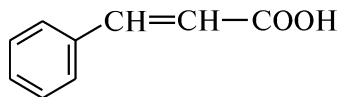
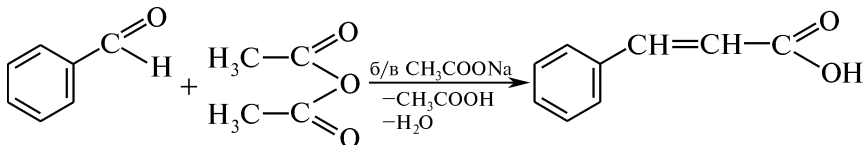


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колбы круглодонные емкостью 150, 250 мл
 Колба коническая емкостью 250 мл
 Колба Бунзена
 Холодильник шариковый
 Баня масляная

Бензальдегид свежеперегнанный ($d_4^{20} = 1,05\text{ г/см}^3$) — 21 г (20 мл)
 Ангидрид уксусный свежеперегнанный ($d_4^{20} = 1,082\text{ г/см}^3$) — 30 г (27,5 мл)

Прибор для перегонки с водяным паром
Термометр
Воронка Бюхнера

Натрия ацетат безводный — 10 г
Уголь активированный

Методика синтеза. В круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 20 мл бензальдегида, 27,5 мл уксусного ангидрида и 10 г измельченного натрия ацетата безводного. Смесь нагревают на масляной бане при температуре 180 °С в течение 8 ч.

Выделение продукта. По окончании реакции горячую смесь переносят в круглодонную колбу емкостью 250 мл. Реакционную колбу ополаскивают 50 мл воды и раствор приливают к смеси. Перегоняют с водяным паром, пропуская пар до тех пор, пока не прекратится отгон непрореагировавшего бензальдегида. При нанесении на бумагу, смоченную 2 каплями анилина и уксусной кислоты, 1 капли отгона не должно появиться розовое окрашивание. Количество воды в перегонной колбе должно быть таким, чтобы вся коричневая кислота находилась в растворе (~20 мл). Раствор после отгонки альдегида кипятят непродолжительное время с активированным углем и горячим фильтруют через складчатый фильтр. При охлаждении выделяется коричневая кислота в виде блестящих листочков. Продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат.

Практический выход: ~15 г (50 %).

Описание конечного продукта. Коричневая (3-фенилпропеновая) кислота — бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Труднорастворима в горячей воде, растворима в спирте, эфире, хлороформе, бензоле. Декарбоксилируется при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, превращаясь в стирол; $t_{\text{пл}} = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$.

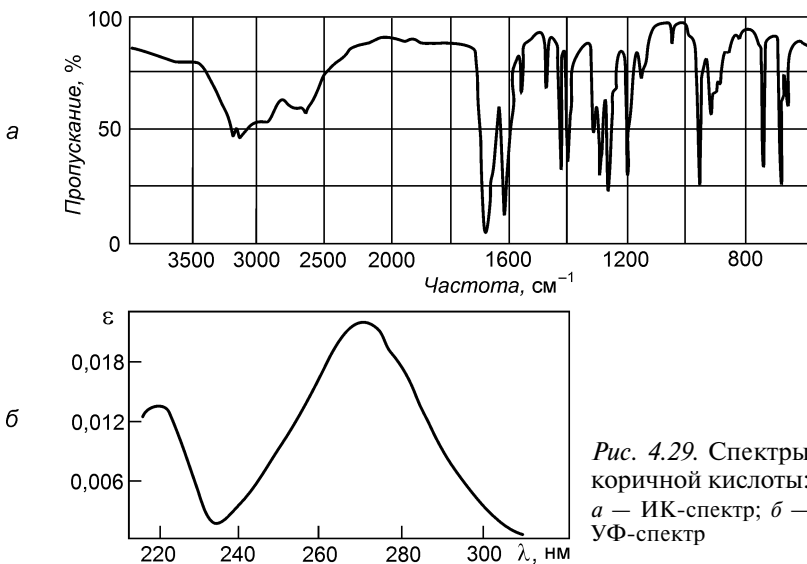


Рис. 4.29. Спектры коричневой кислоты: а — ИК-спектр; б — УФ-спектр

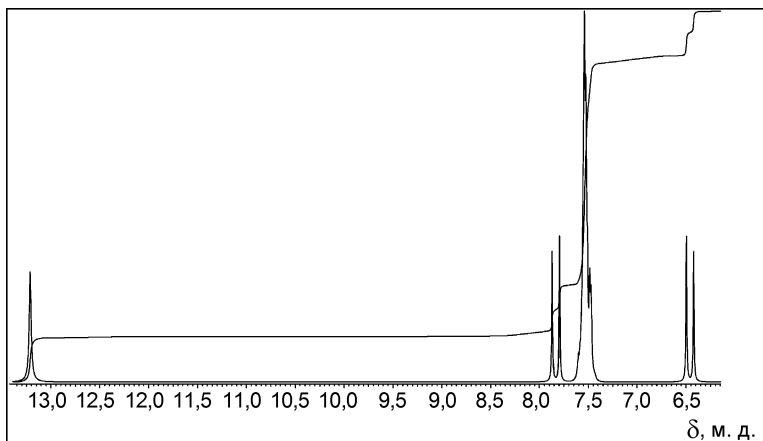


Рис. 4.30. ПМР-спектр коричной кислоты

УФ-спектр и ИК-спектр — см. рис. 4.29.

ПМР-спектр — см. рис. 4.30.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему получения коричной кислоты (по Перкину).
2. Приведите формулы геометрических изомеров коричной кислоты.
3. Как практически в ходе синтеза определяют наличие в отгоне непрореагировавшего бензальдегида?
4. Напишите схемы качественных реакций, подтверждающих непредельный характер коричной кислоты.

IV.13.3. АЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИР

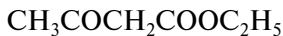
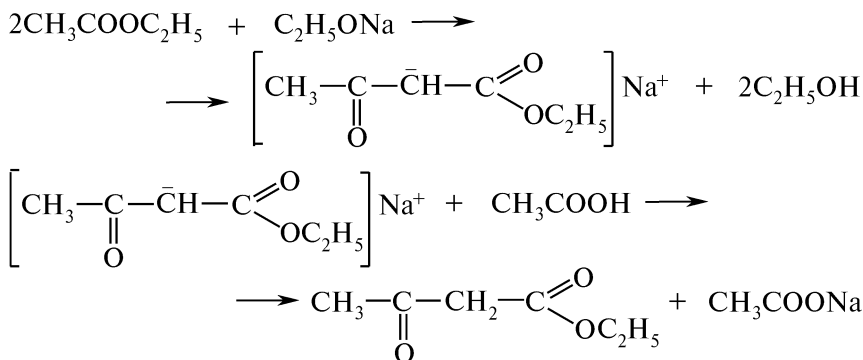


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная двухгорлая емкостью 250 мл	Этилацетат ($d_4^{20} = 0,901 \text{ г/см}^3$) — 50 г (55,5 мл)
Колбы конические емкостью 250 мл — 2 шт.	Натрий металлический — 5 г
Холодильник обратный	Кислота уксусная, 50 %-ный раствор — 30 мл
Трубка хлоркальциевая	Натрия хлорид, насыщенный раствор — 80 мл
Воронка делительная	Натрия гидрокарбонат, насыщенный раствор — 10 мл
Баня масляная (или песчаная)	Кальция хлорид безводный — 10 г
Прибор для перегонки под вакуумом	Бумага лакмусовая синяя

Внимание! *Прибор и исходные продукты должны быть тщательно высушены!*

Методика синтеза. В сухую круглодонную двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 55,5 мл этилацетата и добавляют (через второе отверстие колбы) 5 г мелконарезанного металлического натрия. Начинается слабое выделение водорода, и жидкость постепенно закипает. Если течение реакции замедляется, колбу нагревают на бане до 100°C и поддерживают кипение. Нагревание продолжают в течение 1 ч, практически до полного растворения натрия*.

К теплому раствору приливают около 30 мл 50 %-ной уксусной кислоты (до кислой реакции на лакмус), затем добавляют насыщенный раствор натрия хлорида в количестве, равном объему реакционной смеси (~80 мл). Если после введения раствора соли выпадает осадок, приливают 15 мл воды и перемешивают до растворения осадка. С помощью делительной воронки отделяют верхний слой, содержащий ацетоуксусный эфир, и встряхивают его с 10 мл насыщенного раствора натрия гидрокарбоната.

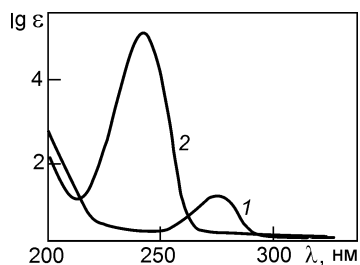


Рис. 4.31. УФ-спектры ацетоуксусного эфира:

1 — в воде; 2 — в изооктане

Выделение продукта. Ацетоуксусный эфир сушат над кальция хлоридом, фильтруют через складчатый фильтр и отгоняют избыток этилацетата. Перегонку заканчивают после того, как будет достигнута температура 95°C . Остаток перегоняют под вакуумом, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 86\text{--}90^\circ\text{C}$ при давлении 3,66 кПа (30 мм рт. ст.).

Практический выход: ~25 г (34 %).

Описание конечного продукта. Ацетоуксусный эфир (этиловый эфир ацетоуксусной кислоты) — бесцвет-

* Если в колбе остается непрореагировавший натрий, его следует перевести в этилат, добавив 2—3 мл этанола.

ная жидкость с приятным запахом. Растворяется в воде, спирте, эфире, не растворяется в хлороформе; $t_{\text{кип}} = 180,8^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,025$.
УФ-спектр — см. рис. 4.31.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему и механизм получения ацетоуксусного эфира из этил-ацетата.
2. Напишите таутомерные превращения ацетоуксусного эфира и объясните устойчивость его енольной формы.
3. С какой целью при выделении конечного продукта синтеза добавляют натрия гидрокарбонат?

IV.13.4. ФЕНОЛФТАЛЕИН

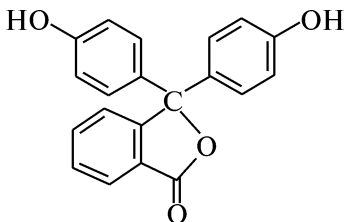
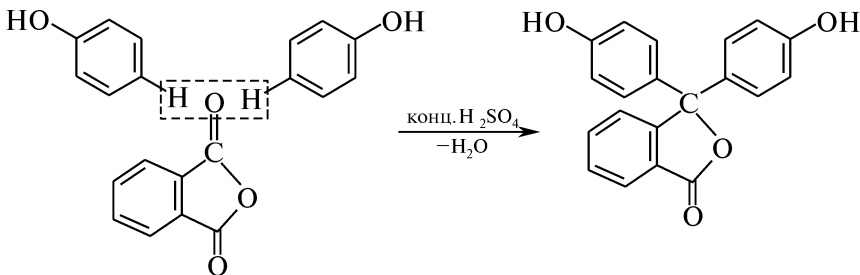


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

1 2, 3 — йодоводородная кислота
1 4 — фенол
равновесие в водном растворе
(п. 1) 1 48, 1 — (1 моль 48, 1 = 0,5 л)
-св. йод-2 2, 1 моль в водном растворе
п. 0 2 — вода
-водного водородоводородного раствора
(1 моль 1 1, 1 = 0,5 л) равновесие
йодоводородная кислота
йодоводородная кислота
равновесие в водном растворе

равновесие в водном растворе
п. 0 2 равновесие
йодоводородная кислота
п. 0 0 1 равновесие
равновесие в водном растворе
-м. 2 равновесие в водном растворе
п. 0 2 2 равновесие
равновесие в водном растворе
равновесие в водном растворе
равновесие в водном растворе
равновесие в водном растворе

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонную колбу помещают 2,5 г очищенного возгонкой фталевого ангидрида, 4 г фенола и 1 мл серной кислоты. Смесь нагревают в течение 1,5 ч на масляной бане, строго выдерживая температуру 125–130 °С. Жидкость в колбе перемешивают термометром. По окончании реакции горячую смесь выливают в стакан с 50 мл воды и кипятят до исчезновения запаха фенола. Во избежание разбрызгивания и связанной с этим потери вещества жидкость необходимо постоянно перемешивать. Раствор охлаждают, а выделившийся осадок промывают декантацией двумя небольшими порциями холодной воды (~5 мл). Осадок, находящийся в стакане и частично на фильтре, растворяют в теплом 5 %-ном растворе натрия гидроксида (~20 мл) и отфильтровывают непрореагировавший фталевый ангидрид.

Выделение продукта. К темно-красному фильтрату прибавляют хлороводородную кислоту до нейтральной среды (по универсальной индикаторной бумаге). Спустя 30 мин выпавший осадок фенолфталеина отфильтровывают и сушат.

УФ-спектр — см. рис. 4.32.

Практический выход: ~2 г (38 %).

Описание конечного продукта. Фенолфталеин — бесцветное кристаллическое вещество (ромбические иглы). Труднорастворим в воде, хорошо растворим в этаноле, диэтиловом эфире; $t_{пл} = 261$ °С, при более высокой температуре возгоняется.

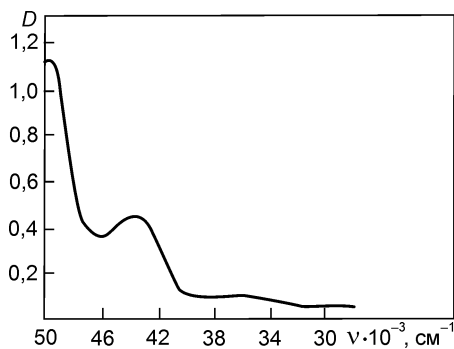


Рис. 4.32. УФ-спектр фенолфталеина

УФ-спектр — см. рис. 4.32.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему конденсации фенола с фталевым ангидридом.
2. К какому типу красителей относится фенолфталеин? Укажите хромофоры и ауксохромы в молекуле фенолфталеина.
3. Приведите химические превращения фенолфталеина в зависимости от pH среды.

IV.13.5. ФЛУОРЕСЦЕИН

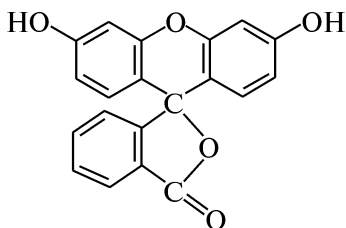
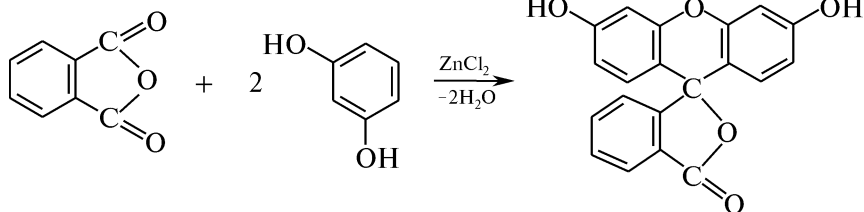


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Ступка фарфоровая	Ангидрид фталевый — 1,5 г
Колба коническая емкостью 50 мл	Резорцин — 2,2 г
Колба Бунзена	Цинка хлорид — 1 г
Тигель металлический	Кислота хлороводородная ($d_4^{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$) — 2,4 г
Воронка Бюхнера	(2 мл)
Баня масляная	Бумага лакмусовая синяя
Баня водяная	
Термометр	

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В фарфоровой ступке тщательно растирают 1,5 г фталевого ангидрида и 2,2 г резорцина. Смесь переносят в металлический тигель и нагревают на масляной бане до 180 °С. Когда смесь расплавится, при постоянном помешивании стеклянной палочкой в течение 10 мин вносят предварительно обезвоженный сплавлением и растертый в порошок 1 г цинка хлорида*.

Температуру бани повышают до 210 °С и нагревают в течение 1—2 ч (до тех пор пока масса не станет совершенно твердой). Охлажденный хрупкий плав извлекают из тигля, измельчают в фарфоровой ступке, переносят в колбу и 10 мин кипятят с 20 мл воды и 2 мл концентрированной хлороводородной кислоты. В раствор переходят не вступившие в реакцию исходные вещества и основная соль цинка.

Выделение продукта. Флуоресцеин отфильтровывают под вакуумом, промывают водой до исчезновения кислой среды по синей лакмусовой бумаге и сушат на водяной бане.

Практический выход: ~3,2 г (95 %).

Описание конечного продукта. Флуоресцеин — желто-коричневый порошок. Растворяется в ацетоне, труднорастворим в спирте, в воде; $t_{\text{пл}} = 314\text{—}316 \text{ }^\circ\text{C}$.

УФ-спектр — см. рис. 4.33.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите лактонную и хиноидную формы флуоресцеина.

* *Получение цинка хлорида безводного.* Для обезвоживания цинка хлорида его нагревают в фарфоровой чашке. После нагревания в течение 10—15 мин чашку охлаждают, застывший цинка хлорид извлекают из чашки, быстро измельчают и отвешивают необходимое количество.

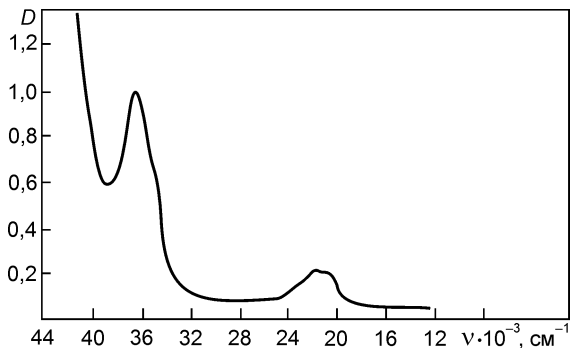


Рис. 4.33. УФ-спектр флуоресцеина

2. Напишите схему химического превращения флуоресцеина в щелочной среде.
3. С какой целью в синтезе флуоресцеина используется цинка хлорид?

IV.14. ГИДРИДНЫЙ ПЕРЕНОС

IV.14.1. БЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ

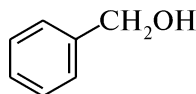
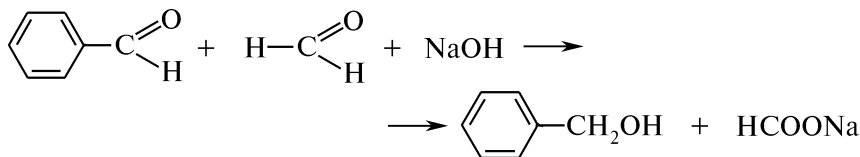


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба двухгорлая емкостью 500 мл
 Колбы конические емкостью 50, 200 мл
 Холодильник Либиха
 Мешалка механическая
 Воронка делительная
 Прибор для перегонки с воздушным холодильником

Бензальдегид ($d_4^{20} = 1,05 \text{ г/см}^3$) — 20 г (19 мл)
 Формалин — 40 мл
 Натрия гидроксид, 40 %-ный раствор — 40 мл
 Натрия гидросульфит — 2 г
 Натрия сульфат безводный — 2 г

Методика синтеза. В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 19 мл бензальдегида, 50 мл воды и 40 мл формалина. При перемешивании смеси добавляют 40 мл 40 %-ного раствора натрия гидроксида. Температура повышается до 70 °С. Реакционную массу переносят в делительную

воронку и выдерживают при комнатной температуре в течение 10 ч. Постепенно жидкость расслаивается. Отделяют верхний слой бензилового спирта в колбу емкостью 50 мл. Непрореагировавший бензальдегид удаляют добавлением небольших порций натрия гидросульфита. Смесь взбалтывают с водой и после отстаивания водный слой отделяют от бензилового спирта. Последний сушат натрия сульфатом безводным. Прозрачный раствор перегоняют на приборе для перегонки с воздушным холодильником, собирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 204\text{--}206\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Практический выход: ~13 г (64 %).

Описание конечного продукта. Бензиловый спирт — бесцветная жидкость. Хорошо растворяется в эфире, ацетоне, спирте, трудно-растворим в воде; $t_{\text{кип}} = 205,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{19} = 1,0427$, $n_D^{20} = 1,5395$.

УФ-спектр и ИК-спектр — см. рис. 4.34.

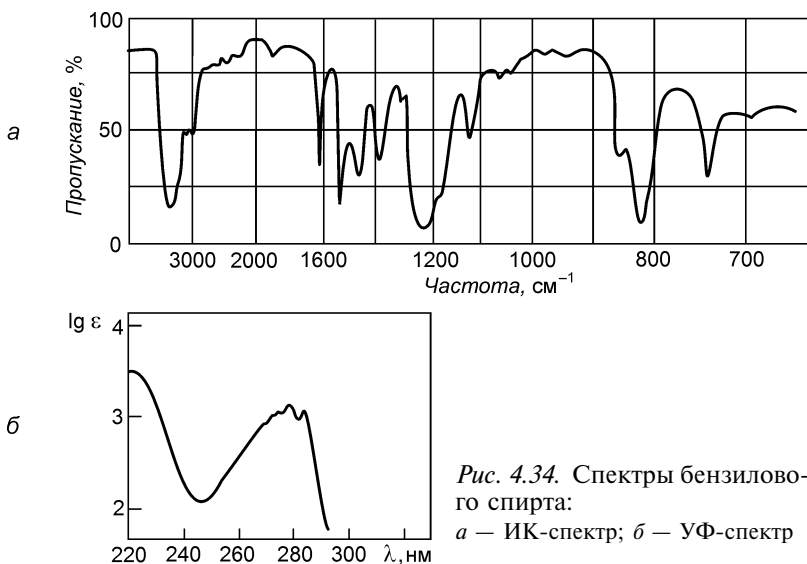


Рис. 4.34. Спектры бензилового спирта:
а — ИК-спектр; б — УФ-спектр

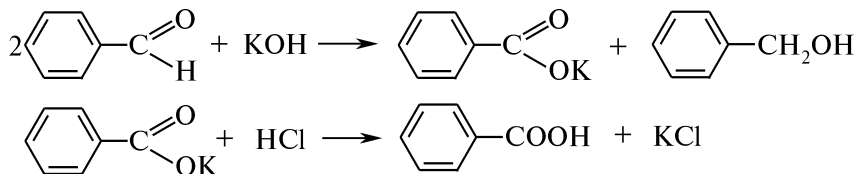
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему получения бензилового спирта из бензальдегида. Какой процесс положен в основу данной реакции?
2. Какова роль натрия гидроксида в данной реакции?
3. Что происходит при взаимодействии непрореагировавшего бензальдегида с натрия гидросульфитом? Приведите схему и механизм соответствующей реакции.
4. С какой целью в данном синтезе используют безводный натрия сульфат?
5. Почему перегонку бензальдегида проводят на приборе с воздушным, а не водяным холодильником?

IV.14.2. БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА И БЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ



Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колбы конические емкостью
50 мл, 100 мл — 2 шт., 250 мл

Колба Вюрца емкостью 100 мл

Колба Бунзена

Холодильник воздушный

Холодильник Либиха

Воронки делительные — 2 шт.

Воронка Бюхнера

Термометр

Алонж

Баня водяная

Бензальдегид свежеперегнан-
ный ($d_4^{20} = 1,05 \text{ г/см}^3$) — 20 г
(19 мл)

Калия гидроксид — 18 г

Эфир диэтиловый — 45 мл

Натрия гидросульфит,
40 %-ный раствор — 10 мл

Натрия карбонат — 10 г

Кислота хлороводородная (1 : 1)

Бумага индикаторная конго
красный

Методика синтеза. В колбе емкостью 250 мл смешивают 19 мл свежеперегнанного бензальдегида с заранее приготовленным охлажденным раствором 18 г калия гидроксида в 12 мл воды и встряхивают до образования стойкой эмульсии. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 8—10 ч. Затем к смеси образовавшегося бензилового спирта и кристаллической массы калия бензоата прибавляют небольшое количество воды (до полного растворения осадка) и переносят раствор в делительную воронку. Следует избегать большого количества воды, так как бензиловый спирт частично растворяется в воде (4 г в 100 мл воды при 17 °С). Бензиловый спирт извлекают из раствора диэтиловым эфиром 2—3 раза порциями по 15 мл. Для удаления непрореагировавшего бензальдегида объединенные эфирные вытяжки дважды промывают раствором натрия гидросульфита порциями по 5 мл, а затем раствором натрия карбоната для освобождения от сернистой кислоты, содержащейся в растворе натрия гидросульфита.

Раствор переносят в делительную воронку, отделяют органический слой, который сушат добавлением натрия карбоната безводного.

Выделение продукта. Высушенный эфирный раствор отфильтровывают в колбу Вюрца, на водяной бане отгоняют эфир, а затем перегоняют бензиловый спирт, заменив водяной холодильник на воздушный. Собирают фракцию, кипящую при температуре 204—206 °С.

Водно-щелочной раствор из делительной воронки переносят в колбу емкостью 100 мл, подкисляют хлороводородной кислотой (1 : 1) до изменения окраски индикатора. Выделившуюся бензойную кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат.

Практический выход: бензилового спирта ~8 г (78 %); бензойной кислоты ~9 г (78 %).

Описание конечных продуктов и спектральные характеристики. См. синтеза IV.10.3 и IV.14.1.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На примере бензальдегида приведите схему и механизм реакции Каннищаро.
2. Почему при выполнении синтеза следует избегать большого количества воды?
3. Приведите схему реакции, протекающей при добавлении к эфирной вытяжке раствора натрия гидросульфита.
4. Как из реакционной смеси выделяют бензойную кислоту?
5. Приведите качественные реакции для обнаружения бензойной кислоты.

IV.14.3. ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ И ПИРОСЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА

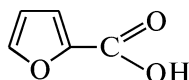
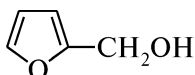
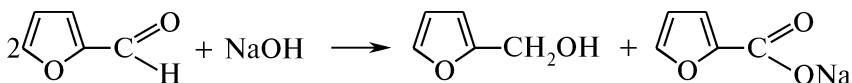


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колбы конические емкостью
100, 250 мл

Колбы круглодонные емкостью
50, 100 мл — 3 шт.

Колба Бунзена

Аппарат Киппа

Воронка делительная

Воронка Бюхнера

Холодильник Либиха

Холодильник воздушный

Баня водяная

Стакан химический

Кристаллизатор

Фурфурол ($d_4^{20} = 1,159 \text{ г/см}^3$) —
19,2 г (16,7 мл)

Натрия гидроксид — 8 г

Эфир диэтиловый — 50 мл

Калия карбонат — 10 г

Кислота хлороводородная,
25 %-ный раствор

Анилин

Кислота уксусная ледяная

Натрия сульфат — 10 г

Уголь активированный

Бумага индикаторная конго
красный

Методика синтеза. В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 16,7 мл свежеперегнанного фурфурола и при перемешивании

вании приливают предварительно приготовленный раствор 8 г натрия гидроксида в 16 мл воды. Реакция сопровождается разогреванием и потемнением раствора. Смесь охлаждают в кристаллизаторе со льдом. Реакция считается завершённой, если проба на фурфурол отрицательна (капля раствора, нанесенная на фильтровальную бумагу, смоченную 2 каплями анилина и уксусной кислоты, не дает красного окрашивания).

Выделение продукта. Для выделения фурфурилового спирта к реакционной смеси прибавляют 10 мл воды и до выпадения осадка насыщают углерода (IV) оксидом из аппарата Киппа. Смесь переносят в делительную воронку и экстрагируют эфиром (3 порциями по 10 мл). Объединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным калия карбонатом. Эфир отгоняют на водяной бане, а затем, заменив водяной холодильник воздушным, перегоняют фурфуриловый спирт, собирая фракцию, кипящую при температуре 169—172 °С.

Для получения пирозлиезовой кислоты водный слой, оставшийся после экстрагирования эфиром, переносят в коническую колбу емкостью 100 мл и подкисляют 25 %-ным раствором хлороводородной кислоты до кислой реакции по индикаторной бумаге конго красный. Кислоту следует прибавлять по капельно, так как жидкость

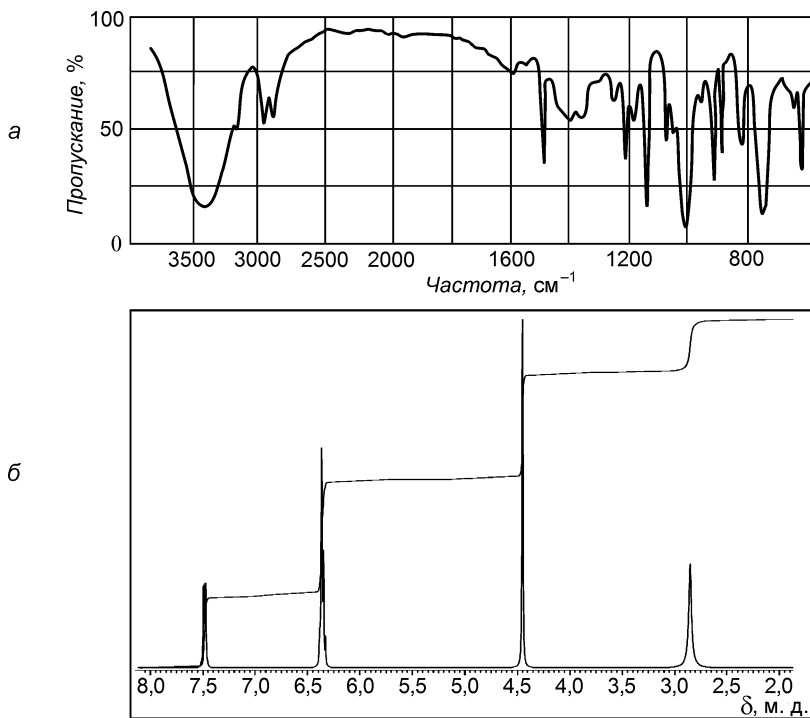


Рис. 4.35. Спектры фурфурилового спирта:
а — ИК-спектр (тонкий слой); б — ПМР-спектр

сильно вспенивается вследствие выделения углерода (IV) оксида. Раствор переносят в делительную воронку и пиромслизевую кислоту дважды извлекают эфиром порциями по 10 мл. Объединенный эфирный экстракт сушат натрия сульфатом и отгоняют эфир.

Оставшуюся после отгонки эфира пиромслизевую кислоту растворяют в 10 мл горячей воды. Раствор кипятят несколько минут с активированным углем, фильтруют через складчатый фильтр, упаривают и охлаждают. Выделившиеся кристаллы пиромслизевой кислоты отфильтровывают и сушат на воздухе.

Практический выход: фурфурилового спирта — 8 г (82 %); пиромслизевой кислоты — 8 г (71 %).

Описание конечного продукта. Фурфуроловый спирт — бесцветная жидкость с $t_{\text{кип}} = 170\text{--}171\text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{23} = 1,1282$, $n_D^{23} = 1,48515$. Смешивается с водой в любых соотношениях. Водные растворы фурфуrolа при хранении разлагаются. Хорошо растворяется в этаноле, эфире.

Пиромслизевая кислота — бесцветное кристаллическое вещество. Кристаллизуется из воды (листочка), $t_{\text{пл}} = 133\text{--}134\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 230\text{--}232\text{ }^\circ\text{C}$. Частично сублимируется при $100\text{ }^\circ\text{C}$, декарбоксилируется при $275\text{ }^\circ\text{C}$. Труднорастворима в воде, растворяется в спирте, бензоле, эфире.

ИК-спектр и ПМР-спектр фурфурилового спирта — см. рис. 4.35.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На примере фурфуrolа приведите схему и механизм реакции Канниццаро.
2. Как практически в ходе синтеза контролируют окончание реакции Канниццаро? Приведите уравнение соответствующей реакции.
3. С какой целью в ходе синтеза проводят насыщение реакционной смеси углерода (IV) оксидом?

IV.15. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

IV.15.1. БЕНЗОГИДРОЛ

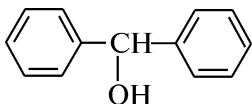
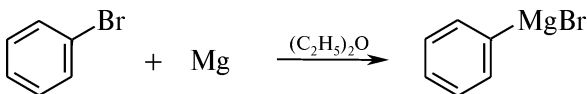
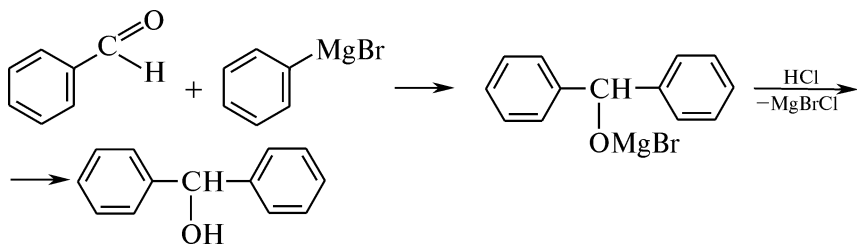
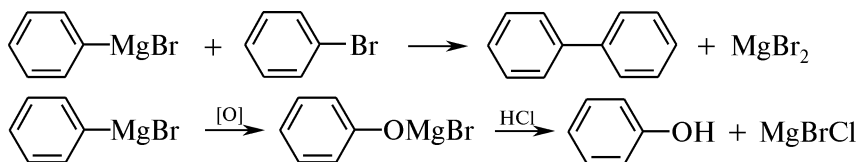


Схема синтеза





Побочные реакции



Посуда, приборы и реактивы

Колба трехгорлая емкостью 200 мл	Магний металлический (стружки) — 1,5 г
Колба коническая емкостью 50 мл	Бензальдегид свежеперегнанный ($d_4^{20} = 1,0504 \text{ г/см}^3$) — 5,3 г (5 мл)
Воронка капельная	Бромбензол — 9,5 г
Воронка делительная	Эфир диэтиловый абсолютный — 40 мл
Мешалка механическая	Кислота хлороводородная (1 : 1) — 10 мл
Холодильник обратный	Натрия гидросульфит, 40 %-ный раствор — 5 мл
Трубка хлоркальциевая	Кальция хлорид безводный — 10 г
Кристаллизатор	Йод кристаллический
Баня водяная	
Баня ледяная	

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Прибор и исходные продукты должны быть тщательно высушены!

Методика синтеза. В сухую трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают магниевые стружки и несколько кристаллов йода. Колбу нагревают до тех пор, пока весь ее объем не заполнят фиолетовые пары йода, а затем охлаждают до комнатной температуры. К смеси по каплям добавляют 5—7 мл раствора сухого бромбензола в 10 мл абсолютного диэтилового эфира. Обычно реакция начинается почти сразу; в случае необходимости колбу нагревают в течение 20 мин на теплой водяной бане ($t = 50^\circ \text{C}$). Остаток эфирного раствора бромбензола приливают из капельной воронки с такой скоростью, чтобы наблюдалось слабое кипение эфира.

Для завершения реакции смесь нагревают на водяной бане до полного растворения магния и охлаждают на ледяной бане. При непрерывном перемешивании из капельной воронки добавляют

раствор 5 мл свежеперегнанного бензальдегида в 10 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают на водяной бане в течение 15 мин, затем охлаждают и добавляют 10—15 г измельченного льда. К выделившемуся осадку основной соли магния приливают 10 мл хлороводородной кислоты (1 : 1). Эфирный слой отделяют, а из водяного раствора в делительной воронке эфиром двумя порциями по 10 мл экстрагируют бензогидрол.

Выделение продукта. Объединенные эфирные вытяжки в делительной воронке обрабатывают 5 мл 40 %-ного раствора натрия гидросульфита, отделяют и сушат кальция хлоридом безводным. Эфир отгоняют на водяной бане. Маслообразный бензогидрол застывает в колбе при охлаждении. Если этого не происходит, бензогидрол перегоняют с водяным паром.

Практический выход: ~5 г (45 %).

Описание конечного продукта. Бензогидрол — бесцветное твердое вещество. Плохо растворим в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, $t_{пл} = 69^\circ\text{C}$.

ИК-спектр и УФ-спектр — см. рис. 4.36.

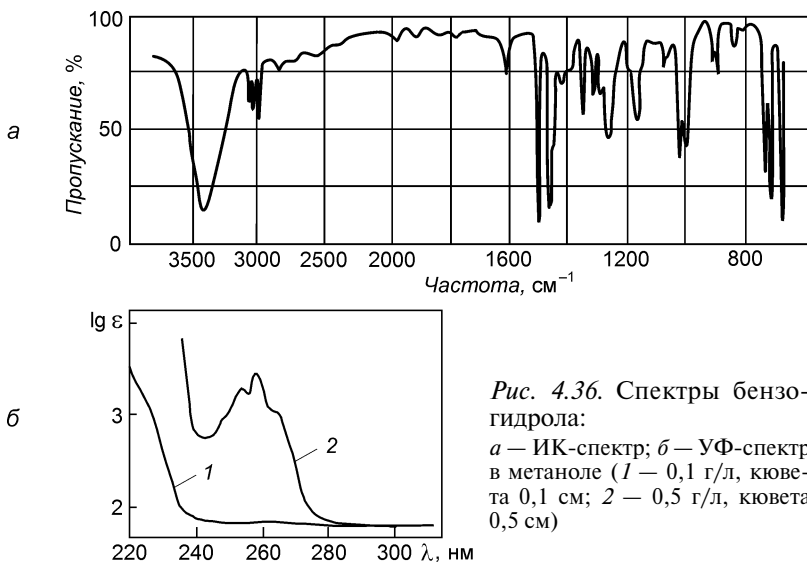


Рис. 4.36. Спектры бензогидрола:

a — ИК-спектр; *б* — УФ-спектр в метаноле (1 — 0,1 г/л, кювета 0,1 см; 2 — 0,5 г/л, кювета 0,5 см)

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему получения бензогидрола.
2. Почему при проведении синтеза необходимо использовать сухую посуду и осушенные реагенты?
3. С какой целью в реакционную смесь добавляют кристаллический йод?
4. Как в ходе синтеза удаляют основную соль магния?
5. С какой целью эфирные вытяжки обрабатывают раствором натрия гидросульфита и кальция хлоридом?

IV.15.2. ФЕНИЛУКСУСНАЯ КИСЛОТА

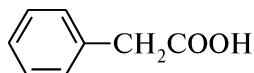
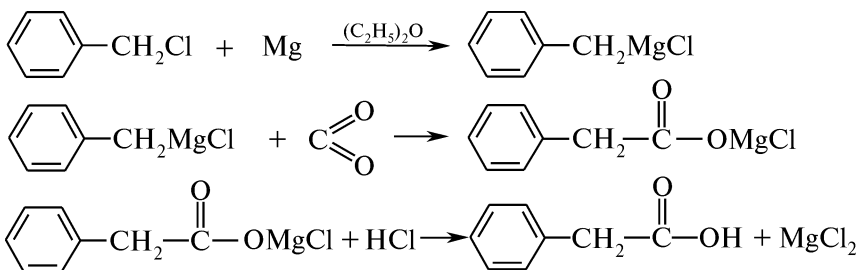
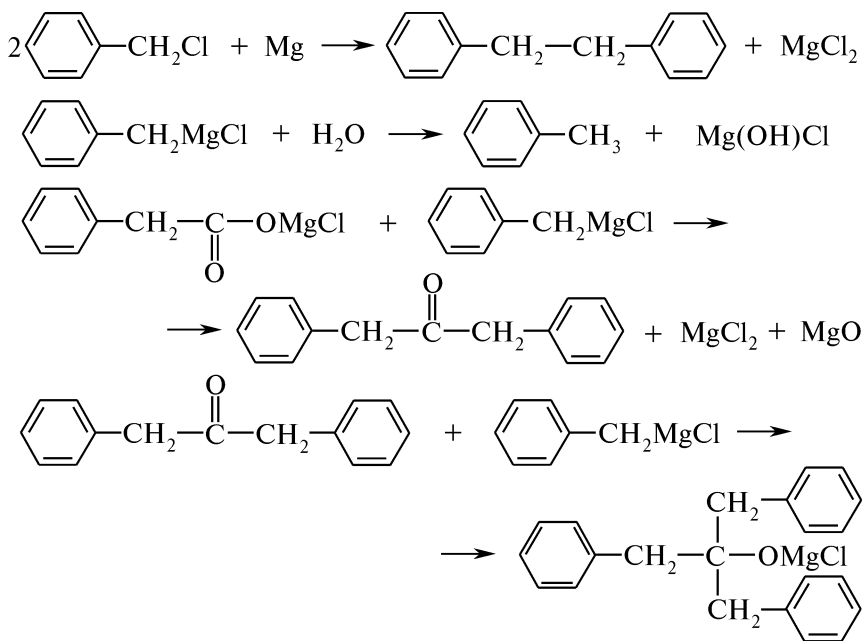


Схема синтеза



Побочные реакции



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная двухгорлая емкостью 250 мл	Бензилхлорид ($d_4^{20} = 1,1043 \text{ г/см}^3$) — 12,7 г (11,5 мл)
Колба коническая емкостью 250 мл	Магний металлический (стружки) — 2,4 г
Колба Бунзена	Эфир диэтиловый абсолютный — 70 мл
Воронка капельная	Кислота хлороводородная (1 : 1) — 20 мл
Воронка делительная	Кислота хлороводородная, 10 %-ный раствор

Воронка Бюхнера
Холодильник обратный
Предохранительная
склянка Тищенко
Трубки хлоркальциевые
— 2 шт.
Аппарат Киппа
Баня водяная
Кристаллизатор

Кислота серная концентрированная
 $d_4^{20} = 1,84 \text{ г/см}^3$
Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор
Эфир диэтиловый — 45 мл
Натрия хлорид
Йод кристаллический — 0,1—0,2 г
Бумага индикаторная конго красный
Бумага индикаторная универсальная

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Прибор и исходные продукты должны быть тщательно высушены!

Методика синтеза. Двухгорлую круглодонную колбу соединяют с обратным холодильником, капельной воронкой, снабженными хлоркальциевыми трубками, и помещают на водяную баню. В колбу вносят несколько кристаллов йода, 2,4 г магниевых стружек и из капельной воронки по каплям приливают раствор 11,5 мл бензилхлорида в 70 мл абсолютного диэтилового эфира.

После введения 1/3 раствора бензилхлорида начинается экзотермическая реакция, которая сопровождается помутнением раствора и исчезновением характерной окраски йода. В случае необходимости реакционную смесь следует подогреть на водяной бане до температуры 20—30 °С, а после начала реакции нагревание прекратить.

Дальнейшее введение эфирного раствора бензилхлорида проводят с такой скоростью, чтобы эфир слегка кипел. Конденсат эфира должен стекать из обратного холодильника частыми каплями, а не струей. Не следует вводить больших порций раствора, так как это может вызвать слишком бурную реакцию с образованием большого числа побочных продуктов.

После введения эфирного раствора бензилхлорида кипение постепенно прекращается. Содержимое колбы нагревают на водяной бане в течение 30 мин. Непрореагировавшим может остаться только незначительное количество магния, равное взятому избытку. Большое количество непрореагировавшего магния в остатке свидетельствует о слишком бурной реакции или же о недостаточной очистке реактивов.

Затем колбу охлаждают снаружи в кристаллизаторе смесью льда и соли (или водой с измельченным льдом). Через эфирный раствор магнийорганического соединения (обычно мутный) пропускают в течение 2—3 ч углерода (IV) оксид из аппарата Киппа, заменив капельную воронку заранее подогнанной газоприводной трубкой, один конец которой доходит почти до дна колбы, а другой через склянку Тищенко соединен с аппаратом Киппа. Углерода (IV) оксид осушивают при пропускании через склянку Тищенко с концентрированной серной кислотой. Газ следует подавать медленно, иначе возможна побочная реакция.

Выход фенилуксусной кислоты можно повысить, используя твердый углерода (IV) оксид: бензилмагния хлорид сливают на сухой лед.

Колбу с раствором вновь охлаждают, добавив 15–20 г измельченного льда. После окончания реакции газопроводную трубку заменяют капельной воронкой. Продукт реакции гидролизуются при добавлении ~20 мл раствора хлороводородной кислоты (1 : 1) (до кислой реакции по конго красному). Затем в колбу приливают 5 мл диэтилового эфира; происходит разделение реакционной смеси на два прозрачных слоя, которые отделяют друг от друга с помощью делительной воронки. Водный раствор дважды экстрагируют диэтиловым эфиром порциями по 20 мл. Объединенные эфирные растворы фенилуксусной кислоты обрабатывают разбавленным раствором натрия гидроксида до слабощелочной реакции по универсальной индикаторной бумаге.

Выделение продукта. При добавлении 10 %-ного раствора натрия гидроксида фенилуксусная кислота переходит в растворимую в воде соль, а примеси остаются в эфирном растворе.

Нижний щелочной раствор отделяют от эфирного слоя в делительной воронке, переносят в коническую колбу, упаривают до 1/3 объема, подкисляют 10 %-ным раствором хлороводородной кислоты до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге и охлаждают. Образовавшийся осадок фенилуксусной кислоты отфильтровывают под вакуумом, промывают водой и сушат.

Практический выход: ~8 г (58 %).

Описание конечного продукта. Фенилуксусная кислота — светло-желтый кристаллический порошок. Трудно растворяется в холодной воде, лучше — в горячей, хорошо растворима в этаноле и диэтиловом эфире; $t_{пл} = 78\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 265,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр — см. рис. 4.37.

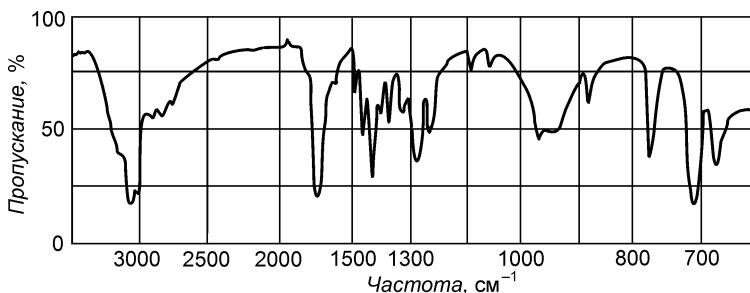


Рис. 4.37. ИК-спектр фенилуксусной кислоты

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

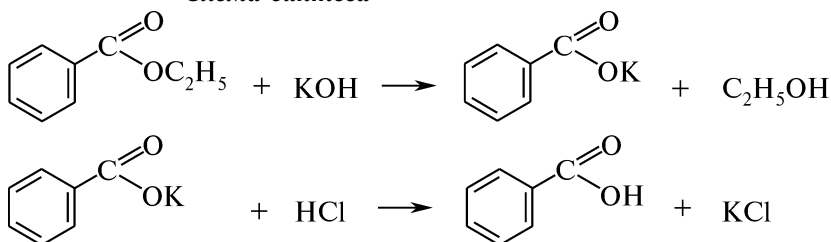
1. Приведите схему получения фенилуксусной кислоты из бензилхлорида.
2. Какие побочные продукты могут образовываться в ходе синтеза? Напишите соответствующие уравнения реакций.

- Почему для проведения синтеза необходимы особые условия: абсолютно сухой прибор, предварительное высушивание магния, использование абсолютно сухого диэтилового эфира?
- Какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с бензилхлоридом, йодом и диэтиловым эфиром?
- Как практически повысить выход фенилуксусной кислоты?

IV.16. ГИДРОЛИЗ

IV.16.1. ГИДРОЛИЗ ЭТИЛБЕНЗОАТА

Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 50 мл	Этилбензоат ($d_4^{20} = 1,051 \text{ г/см}^3$) — 2,1 г (2 мл)
Колба Вюрца емкостью 50 мл	Калия гидроксид — 0,8 г
Колба Бунзена	Диэтиленгликоль
Холодильник шариковый	($d_4^{20} = 1,118 \text{ г/см}^3$) — 6,7 г (6 мл)
Холодильник Либиха	Кислота хлороводородная (1 : 1)
Баня водяная	Раствор йода в калия йодиде — 5 мл
Термометр	Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор — 5 мл
Воронка Бюхнера	

Методика синтеза. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, вносят 2 мл этилбензоата, 6 мл диэтиленгликоля, 16 капель дистиллированной воды и 0,8 г калия гидроксида. В колбу добавляют кипяtilьные камешки и осторожно нагревают на водяной бане до полного растворения калия гидроксида. Смесь охлаждают на воздухе до комнатной температуры и приливают 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор переносят в колбу Вюрца и отгоняют спирт. Когда температура превысит 80 °С, перегонку прекращают.

Выделение продукта. Бензойная кислота. К остатку, находящемуся в перегонной колбе Вюрца, прибавляют хлороводородную кислоту (1:1) до прекращения образования осадка, который затем отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат.

Обнаружение спирта. Этиловый спирт обнаруживают с помощью йодоформной пробы. К дистилляту в пробирке прибавляют 5 мл раствора йода в калия йодиде и 5 мл 10 %-ного раствора натрия гидроксида (почти до обесцвечивания раствора). При сла-

бом нагреванию появляется светло-желтый осадок йодоформа с характерным запахом.

Практический выход бензойной кислоты: 1,5 г (88 %).

Описание конечных продуктов и спектральные характеристики.
См. синтезы IV.10.3 и IV.14.2.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему и механизм кислотного гидролиза этилбензоата.
2. Объясните, почему щелочной гидролиз сложных эфиров в отличие от кислотного необратим.
3. Приведите схемы качественных реакций, позволяющих идентифицировать продукты кислотного гидролиза этилбензоата.

IV.16.2. *o*-НИТРОАНИЛИН

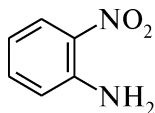
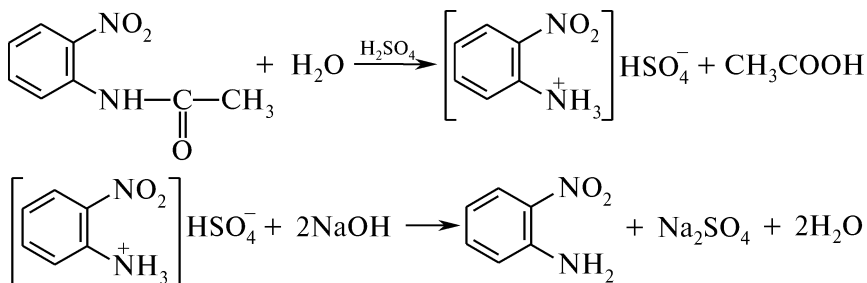


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 150 мл
Колба коническая
Колба Бунзена
Воронка Бюхнера
Холодильник обратный
Плитка электрическая с асбестовой сеткой

o-Нитроацетанилид — 5 г
Кислота серная, 25 %-ный раствор — 70 мл
Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор
Фенолфталеин, 1 %-ный спиртовой раствор

Методика синтеза. В круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 5 г *o*-нитроацетанилида и 70 мл 25 %-ной серной кислоты. Смесь нагревают до полного растворения.

Выделение продукта. Полученный оранжевый раствор горячим фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат подщелачивают 10 %-ным раствором натрия гидроксида до слабощелочной реакции по фенолфталеину (слабо-розовое окрашивание). Выделившийся-

ся желтый осадок *o*-нитроанилина отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и сушат на воздухе.

Практический выход: ~4,1 г (82 %).

Описание конечного продукта.

o-Нитроанилин — желтое кристаллическое вещество. Растворяется в горячей воде, этаноле, хлороформе, эфире; $t_{пл} = 71,5\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 284\text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,442$.

УФ-спектр — см. рис. 4.38.

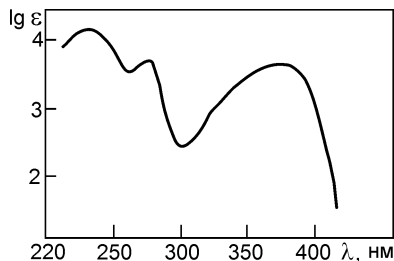


Рис. 4.38. УФ-спектр *o*-нитроанилина

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему кислотного гидролиза *o*-нитроацетанилида и укажите роль серной кислоты.
2. Как влияет на скорость гидролиза наличие нитрогруппы в *o*-положении?
3. Объясните, почему при нагревании *o*-нитроацетанилида в 25 %-ном растворе серной кислоты появляется оранжевая окраска.
4. Напишите схемы реакций, подтверждающих амфотерный характер конечного продукта.

IV.16.3. *p*-НИТРОАНИЛИН

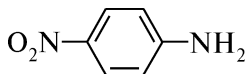
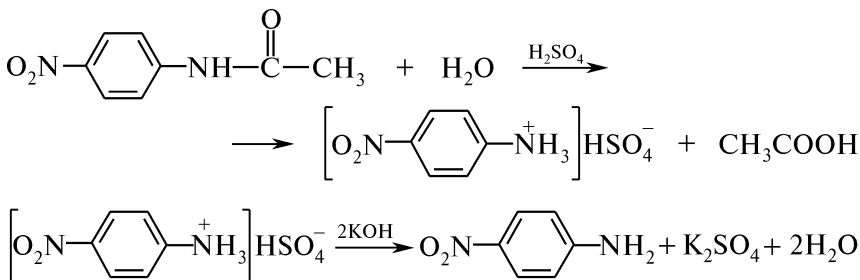


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 200 мл
 Колба коническая емкостью 100 мл
 Колба Бунзена
 Воронка Бюхнера
 Холодильник шариковый
 Плитка электрическая с асбестовой сеткой

p-Нитроацетанилид — 5 г
 Кислота серная, 25 %-ный раствор — 23 мл
 Калия гидроксид, 15 %-ный раствор
 Бумага лакмусовая красная

Методика синтеза. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 5 г *n*-нитроацетанилида и 23 мл 25 %-ного раствора серной кислоты. Смесь нагревают до полного растворения.

Выделение продукта. Полученный оранжевый раствор горячим фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат подщелачивают 15 %-ным раствором калия гидроксида до появления синей окраски красной лакмусовой бумаги. Выделившийся желтый осадок от-

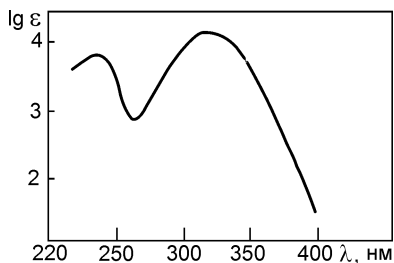


Рис. 4.39. УФ-спектр *n*-нитроанилина

фильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 200 мл холодной воды и сушат на воздухе.

Практический выход: ~2 г (52 %).

Описание конечного продукта.

n-Нитроанилин — желтое кристаллическое вещество. Растворяется в горячей воде, метаноле, этаноле, бензоле; $t_{пл} = 148\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 336\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением), $d_4^{20} = 1,437$.

УФ-спектр — см. рис. 4.39.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему и механизм кислотного гидролиза *n*-нитроацетанилида.
2. Объясните имеющиеся различия в условиях гидролиза *o*- и *n*-нитроацетанилида.
3. Напишите схемы качественных реакций, позволяющих идентифицировать конечный продукт синтеза.

IV.16.4. α -D-ГЛЮКОПИРАНОЗА

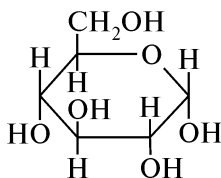
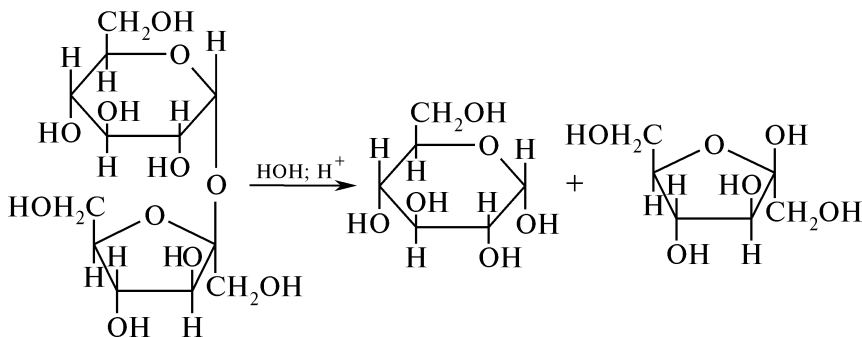


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колбы конические емкостью 50, 250 мл	Сахароза — 25 г
Колба Бунзена	Спирт этиловый 96 %-ный — 95 мл
Термометр	Кислота хлороводородная ($d_4^{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$) — 3 мл
Воронка Бюхнера	
Баня водяная	

Методика синтеза. В широкогорлую коническую колбу емкостью 250 мл помещают 75 мл 96 %-ного этилового спирта, 3 мл концентрированной хлороводородной кислоты и 3 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане до температуры 45—50 °С. При постоянном перемешивании добавляют до полного растворения небольшими порциями 25 г предварительно измельченной сахарозы.

Выделение продукта. Реакционную смесь охлаждают. *D*-Глюкоза оседает на дно колбы в виде тяжелой смолистой массы. Верхний жидкий слой водного раствора фруктозы сливают, а в оставшуюся смолистую массу для ускорения кристаллизации вносят кристаллик безводной глюкозы и стенки колбы протирают стеклянной палочкой. Мелкокристаллический осадок *D*-глюкозы отфильтровывают на воронке Бюхнера и снова растворяют в конической колбе емкостью 50 мл в 10—15 мл горячей воды. К полученному раствору приливают 15—20 мл 96 %-ного спирта до появления мути, вносят «затравку» и при помешивании охлаждают. Содержимое колбы выдерживают при комнатной температуре 8—10 ч, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом, сушат на воздухе.

Практический выход: 6 г (46 %).

Описание конечного продукта. α -*D*-Глюкопираноза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) — бесцветное кристаллическое вещество сладкого вкуса. Хорошо растворяется в воде, в горячем спирте; легко образует пересыщенный раствор; $t_{\text{кип}} = 146 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,544 \text{ г/см}^3$, $[\alpha]_{20}^D = +52,5$.

Спектральные характеристики. ИК-спектр: $\nu_{\text{OH}} = 3650\text{—}3250 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}} = 3550\text{—}3250 \text{ см}^{-1}$ — ассоциированная группа; $\nu_{\text{CH}} = 2940, 2910, 2890 \text{ см}^{-1}$ — сильная, 2880, 2850 см^{-1} — слабая; $\nu_{\text{C=O}} = 1850\text{—}1550 \text{ см}^{-1}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему гидролиза сахарозы. Укажите условия реакции и назовите продукты.
2. Приведите схему цикло-оксотаутомерии *D*-глюкозы и *D*-фруктозы.
3. Напишите схемы качественных реакций, позволяющих различить сахарозу и продукты ее гидролиза.
4. Объясните, какое явление называют инверсией сахарозы.

IV.17. ЦИКЛИЗАЦИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

IV.17.1. ФУРФУРОЛ

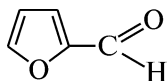
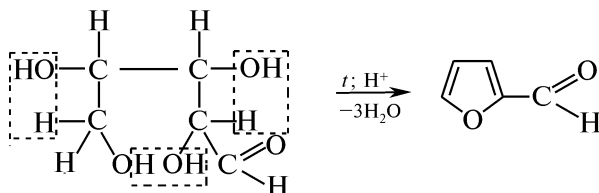
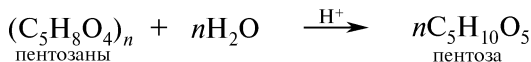


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба Вюрца емкостью
500 мл

Колбы конические емкостью
500, 200 мл — 4 шт.

Воронка капельная

Воронка делительная

Холодильник Либиха

Прибор для перегонки

Баня песчаная

Баня водяная

Сырье, содержащее пентозаны
(древесные опилки, отруби,
подсолнечная лузга, кукурузные
початки, вишневая камедь)

Кислота хлороводородная
($d_4^{20} = 1,18 \text{ г/см}^3$) — 95 мл

Натрия карбонат — 5 г

Натрия хлорид — 2 г

Эфир диэтиловый — 75 мл

Натрия сульфат безводный — 20 г

Методика синтеза. В колбу Вюрца емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой и холодильником Либиха, помещают 50 г мелкоизмельченного сырья, содержащего пентозаны, приливают 70 мл хлороводородной кислоты и 180 мл воды. Колбу нагревают на песчаной бане и медленно отгоняют жидкость. По мере уменьшения объема жидкости в колбу из капельной воронки порциями добавляют раствор 25 мл хлороводородной кислоты в 260 мл воды. Перегонку прекращают, когда объем дистиллята составит ~350 мл.

Дистиллят нейтрализуют при помешивании 5 г натрия карбоната, насыщают натрия хлоридом и переносят в колбу Вюрца. Отгоняют примерно 1/3 объема смеси. Первые порции отгона, представляющие собой эмульсию, собирают отдельно, переносят в делительную воронку и дают отстояться. Нижний слой фурфурола отделяют. Водный (верхний) слой присоединяют к оставшейся части дистиллята, добавляют 0,5 г натрия хлорида и отгоняют 1/3 объема раствора. К отгону снова прибавляют 0,5 г натрия хлорида и фильтруют через складчатый фильтр в колбу емкостью 200 мл.

Фильтрат переносят в делительную воронку. Экстракцию фурфурола проводят тремя порциями эфира по 25 мл, собирая эфир-

ный (верхний) слой в отдельную колбу. Перед вторым экстрагированием в дистиллят добавляют 1 г натрия хлорида. Эфирную вытяжку присоединяют к ранее отогнанному фурфуролу, сушат безводным натрием сульфатом и фильтруют через складчатый фильтр.

Фильтрат переносят в колбу Вюрца, осторожно на водяной бане отгоняют эфир, а остаток перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию, кипящую при $t = 160\text{--}162\text{ }^\circ\text{C}$.

Практический выход: $\sim 4,8\text{ г (15\%)}$.

Описание конечного продукта. Фурфурол — бесцветная, маслянистая жидкость, желтеющая на воздухе, с запахом свежеспеченного хлеба. Плохо растворим в воде, хорошо — в этаноле, эфире; $t_{\text{кип}} = 161,7\text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,1598$.

Спектральные характеристики. УФ-спектр (в воде): $[\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon)]: 278\text{ нм (4,18)}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какое сырье природного происхождения может быть использовано для получения фурфурола?
2. Приведите схему получения фурфурола из альдопентозы.
3. С какой целью в ходе синтеза в реакционную смесь добавляют натрия хлорид?
4. Напишите схемы качественных реакций, позволяющих обнаружить фурфурол.

IV.17.2. 3,5-ДИФЕНИЛИЗОКСАЗОЛ

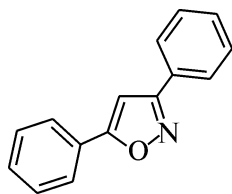
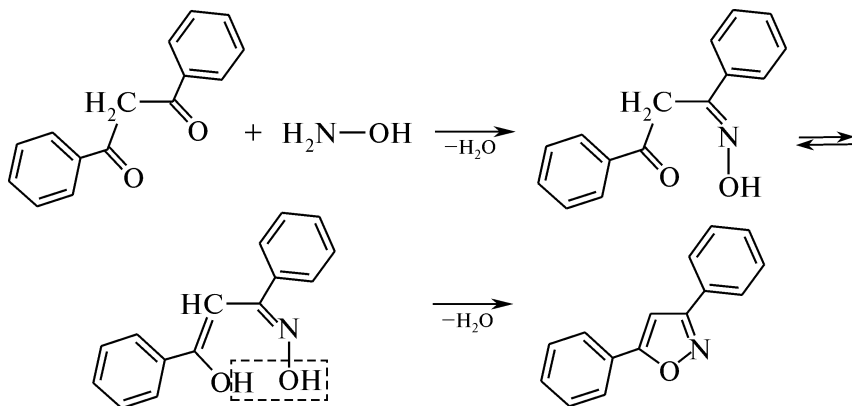


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 200 мл	Дибензоилметан — 11,2 г
Колба коническая емкостью 50 мл	Спирт этиловый — 300 мл
Колба Бунзена	Гидроксиламина гидрохлорид — 6,95 г
Холодильник обратный	Натрия гидроксид, 30 %-ный раствор
Воронка Бюхнера	
Колбонагреватель	

Методика синтеза. В круглодонной колбе емкостью 200 мл, снабженной обратным холодильником, в 100 мл этилового спирта растворяют 11,2 г дибензоилметана и прибавляют раствор 6,95 г гидроксиламина гидрохлорида в 15 мл воды, а затем — 5 капель 30 %-ного раствора натрия гидроксида. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч.

Выделение продукта. Реакционную среду охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают выделившийся осадок 3,5-дифенилизоксазола, промывают водой и сушат.

Практический выход: 8,88 г (80 %).

Описание конечного продукта. 3,5-Дифенилизоксазол — блестящее перламутровое кристаллическое вещество. Нерастворим в воде, растворим в ДМФА, в этаноле, диоксане и бензоле — при нагревании; $t_{пл} = 139–140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектральные характеристики. УФ-спектр (этиловый эфир): $[\lambda_{max}(\lg \epsilon)]: 263\text{ нм}(4,39), 243\text{ нм}(4,35)$.

ИК-спектр (KBr): 1615, 1595, 1575 см^{-1} (C=N/C=C).

ПМР-спектр (CDCl₃): 8,05—7,65 (мультиплет, 4H, *o*-фен. H), 7,6—7,2 (мультиплет, 6H, *m*- и *p*-фен. H), 6,82 (синглет, 1H, H₄).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему получения 3,5-дифенилизоксазола из дибензоилметана и гидроксиламина.
2. С какой целью в ходе синтеза в реакционную смесь добавляют 30 %-ный раствор натрия гидроксида?
3. Почему при проведении данного синтеза дибензоилметан и гидроксиламина гидрохлорид берут в соотношении 1 : 2?

IV.17.3. БЕНЗИМИДАЗОЛ

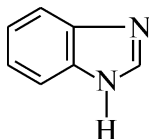
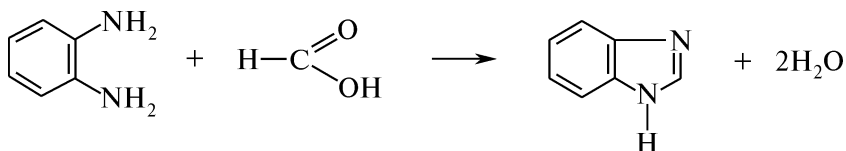


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 50 мл	<i>o</i> -Фенилендиамин — 1,8 г
Колбы конические емкостью 100 мл — 2 шт.	Кислота муравьиная, 40 %-ный раствор — 3,5 мл
Колба Бунзена	Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор
Холодильник обратный	Бумага лакмусовая красная
Баня водяная	Уголь активированный — 0,1 г
Воронка Бюхнера	
Воронка лабораторная	
Плитка электрическая	

Методика синтеза. В круглодонную колбу емкостью 50 мл помещают 1,8 г *o*-фенилендиамина и 3,5 мл 40 %-ного раствора муравьиной кислоты. Смесь нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 30 мин до образования однородной смеси. Отставляют баню и дают смеси охладиться. К охлажденной реакционной массе медленно при перемешивании добавляют 10 %-ный раствор натрия гидроксида до щелочной реакции по красной лакмусовой бумаге. Выделившийся осадок бензимидазола отфильтровывают и сушат.

Выделение продукта. Для очистки бензимидазол растворяют в 40 мл кипящей воды и кипятят с активированным углем в течение 10—15 мин. Кипящий раствор фильтруют через складчатый фильтр. После охлаждения фильтрата бензимидазол выделяется в виде бесцветных игл. Осадок отфильтровывают и сушат.

Практический выход: 1,3 г (66 %).

Описание конечного продукта. Бензимидазол — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворяется в воде, кислотах и щелочах, этаноле; $t_{\text{пл}} = 172\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектральные характеристики. УФ-спектр (гексан): $[\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)]: 242\text{ нм (3,77), 261\text{ нм (3,36), 274,5\text{ нм (3,67), 280,1\text{ нм (3,76).}$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему конденсации *o*-фенилендиамина с муравьиной кислотой.
2. С какой целью в ходе синтеза в реакционную смесь добавляют 10 %-ный раствор натрия гидроксида?
3. Укажите вид таутомерии и напишите таутомерные формы бензимидазола.
4. Приведите схемы реакций, подтверждающих амфотерный характер бензимидазола.

IV.17.4. 2-АМИНОБЕНЗОТИАЗОЛ

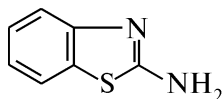
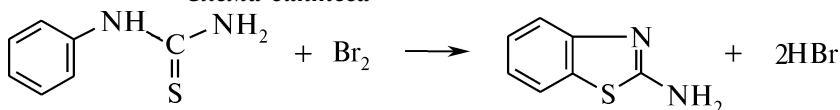


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная двухгорлая емкостью 500 мл	Фенилтиомочевина — 7,6 г
Колба Бунзена	Бром ($d_4^{20} = 3,1 \text{ г/см}^3$) — 40,3 г (13 мл)
Мешалка механическая	Хлороформ — 100 мл
Воронка капельная	Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор
Стакан емкостью 500 мл	Натрия гидросульфит, 20 %-ный раствор — 40 мл
Воронка Бюхнера	Аммиак, 25 %-ный раствор — 50 мл
	Бумага индикаторная универсальная

Методика синтеза. В круглодонную двухгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой и капельной воронкой, помещают 7,6 г фенилтиомочевины и 75 мл хлороформа. К образовавшейся суспензии при постоянном перемешивании постепенно из капельной воронки прибавляют 13 мл брома, растворенного в 25 мл хлороформа. Происходит разогревание реакционной смеси. Перемешивание продолжают в течение 2 ч. Выделившийся красный кристаллический осадок отфильтровывают и обрабатывают 40 мл 20 %-ного водного раствора натрия гидросульфита.

Выделение продукта. 2-Аминобензотиазола гидробромид растворяют в небольшом количестве воды. 2-Аминобензотиазол выделяют при добавлении 25 %-ного водного раствора аммиака до слабощелочной реакции (pH = 8) по универсальной индикаторной бумаге. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Практический выход: ~5,6 г (81 %).

Описание конечного продукта. 2-Аминобензотиазол — белое кристаллическое вещество. Растворим в спирте, ацетоне, диоксане, ДМФА, нерастворим в воде; $t_{пл} = 127\text{—}128^\circ\text{C}$.

УФ-спектр — см. рис. 4.40.

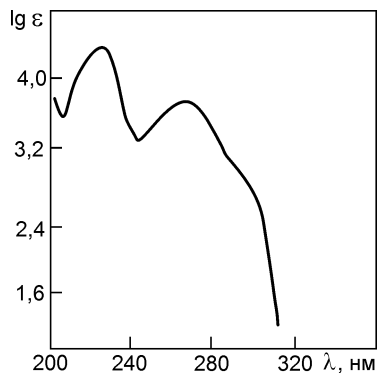


Рис. 4.40. УФ-спектр 2-аминобензотиазола

перемешивании осторожно нагревают до температуры 135 °С. Нагревание прекращают, если начинается бурное кипение реакционной массы. Реакция замедляется через 15—20 мин. Колбу переносят на масляную баню и продолжают нагревать при постоянном перемешивании при температуре 135—145 °С в течение 3 ч. Затем охлаждают до комнатной температуры и из реакционной смеси отгоняют с водяным паром непрореагировавший *o*-нитрофенол. Остаток в колбе нейтрализуют сначала твердым натрием гидроксидом до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге (избытка натрия гидроксида следует избегать, так как 8-гидроксихинолин образует соль), а затем содой — до нейтральной реакции.

Выделение продукта. 8-Гидроксихинолин перегоняют с водяным паром. Кристаллы 8-гидроксихинолина могут осаждаться на стенках холодильника. Их переводят в раствор, пропуская через холодильник струю пара. Выпавшие кристаллы 8-гидроксихинолина отфильтровывают и сушат на воздухе.

Практический выход: 7,5 г (45 %).

Описание конечного продукта. 8-Гидроксихинолин — белое или слегка желтоватое кристаллическое вещество, с приятным характерным запахом. Растворим в спирте, ацетоне, бензоле, минеральных кислотах, холодной воде, эфире, хлороформе; $t_{пл} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 266,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (158,5 кПа (752 мм рт. ст.)); возгоняется.

ИК-спектр — см. рис. 4.41.

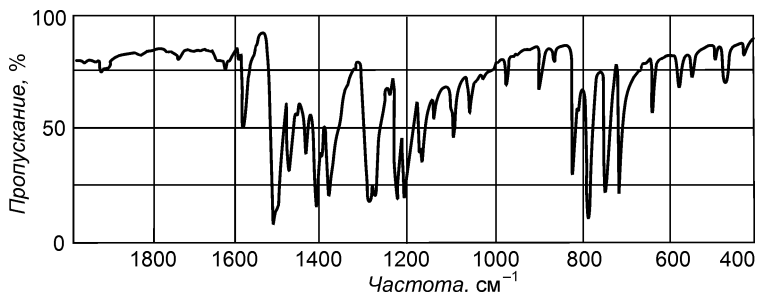


Рис. 4.41. ИК-спектр 8-гидроксихинолина

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему и механизм получения 8-гидроксихинолина по методу Краупа.
2. Напишите соответствующие схемы реакций, подтверждающих амфотерность 8-гидроксихинолина.
3. Почему при выделении конечного продукта следует избегать избытка щелочи?
4. Какое аналитическое значение имеет 8-гидроксихинолин?

IV.17.6. 6-МЕТИЛУРАЦИЛ

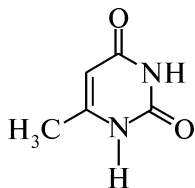
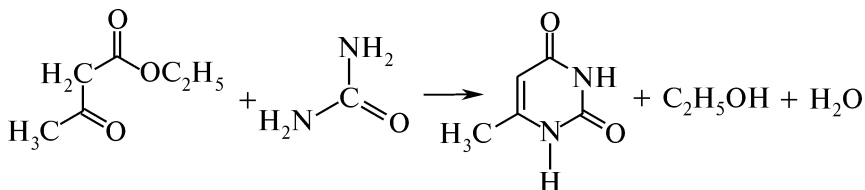


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

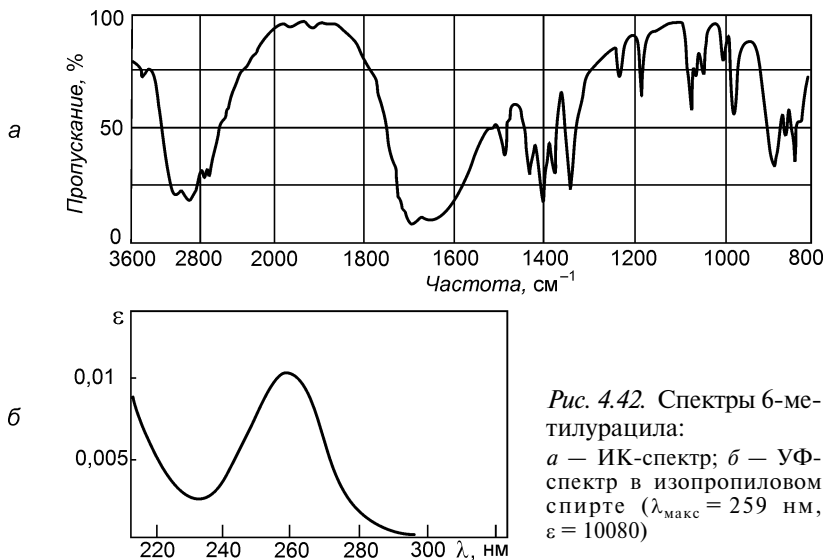
Чашка Петри	Эфир ацетоуксусный ($d_4^{20} = 1,025 \text{ г/см}^3$) — 5 г (5,1 мл)
Вакуум-эксикатор	Мочевина — 2,5 г
Ступка с пестиком	Спирт этиловый абсолютный — 4 мл
Стакан химический емкостью 100 мл	Спирт этиловый 90 %-ный — 15 мл
Термометр	Кислота хлороводородная концентрированная ($d_4^{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$)
Воронка Бюхнера	Калия гидроксид — 2,5 г
Колба Бунзена	Кислота серная концентрированная ($d_4^{20} = 1,84 \text{ г/см}^3$)
	Кислота уксусная, 2 %-ный раствор — 15 мл
	Эфир диэтиловый — 15 мл
	Бумага индикаторная универсальная

Методика синтеза. В чашке Петри смешивают 5,1 мл ацетоуксусного эфира, 2,5 г мочевины, 4 мл абсолютного этанола и 1 каплю концентрированной хлороводородной кислоты. Смесь помещают в вакуум-эксикатор с концентрированной серной кислотой на трое суток. Высохшую реакционную массу растирают в ступке и переносят в стакан с горячим раствором 2,5 г калия гидроксида в 35 мл воды ($t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

Выделение продукта. Массу перемешивают до полного растворения, раствор охлаждают до $50 \text{ }^\circ\text{C}$, нейтрализуют концентрированной хлороводородной кислотой до $\text{pH} = 6\text{—}7$ и оставляют до выделения осадка. Осадок отфильтровывают, промывают последовательно холодной водой, 2 %-ным раствором уксусной кислоты, 90 %-ным спиртом и эфиром, сушат.

Практический выход: 2,8 г (58 %).

Описание конечного продукта. 6-Метилурацил — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим при нагревании в воде, этаноле, малорастворим в эфире; $t_{\text{пл}} = 270\text{—}280 \text{ }^\circ\text{C}$.



ИК-спектр и УФ-спектр — см. рис. 4.42.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите схему конденсации ацетоуксусного эфира с мочевиной.
2. Укажите вид таутомерии и приведите таутомерные формы 6-метилурацила.
3. Укажите структурный изомер 6-метилурацила, являющийся нуклеиновым основанием.

IV.18. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

IV.18.1. ПАРАЛЬДЕГИД

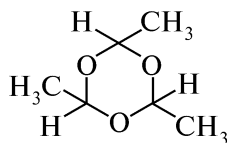
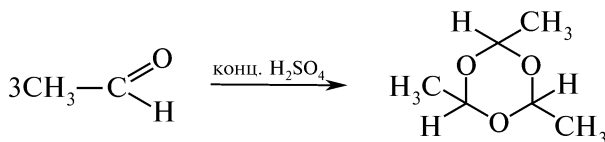


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная емкостью 250 мл	Ацетальдегид свежеперегнанный
Колба Вюрца емкостью 50 мл	($d_4^{20} = 0,7834 \text{ г/см}^3$) —
Колба коническая емкостью 50 мл	25 г (32 мл)
Воронка делительная	Кальция хлорид безводный — 5 г
Холодильник обратный	Кислота серная концентрированная ($d_4^{20} =$
Холодильник Либиха	$= 1,84 \text{ г/см}^3$) — 0,15 мл
Дефлегматор	
Термометр	
Алонж	

Методика синтеза. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 32 мл свежеперегнанного ацетальдегида. Колбу помещают в кристаллизатор со льдом и через холодильник, интенсивно охлаждаемый сильной струей воды, по капельно добавляют 0,15 мл концентрированной серной кислоты.

Смесь в колбе закипает, так как реакция полимеризации экзотермична.

По окончании реакции содержимое колбы переносят в делительную воронку, 2—3 раза промывают водой порциями по 20 мл и сушат кальция хлоридом безводным. Осушитель удаляют фильтрованием. Фильтрат переносят в колбу Вюрца, снабженную дефлегматором, соединенным с термометром и нисходящим холодильником Либиха с алонжем, конец которого опущен в приемник. Паральдегид отгоняют при температуре 122—124 °С.

Практический выход: ~18 г (72 %).

Описание конечного продукта. Паральдегид (параацетальдегид; 2,4,6-триметил-1,3,5-триоксан) — жидкость с характерным запахом. Плохо растворим в воде, хорошо растворим в этаноле, диэтиловом эфире; $t_{\text{кип}} = 124 \text{ °С}$, $t_{\text{пл}} = 12,6 \text{ °С}$, $d_4^{20} = 0,994$, $n_D^{20} = 1,4049$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В каких условиях ацетальдегид вступает в реакцию полимеризации? Приведите формулы циклических полимеров ацетальдегида — паральдегида и метальдегида.
2. Какой процесс происходит при нагревании паральдегида в присутствии серной кислоты?
3. С помощью каких качественных реакций можно отличить ацетальдегид и продукты его полимеризации?

IV.18.2. ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ ПОЛИМЕР

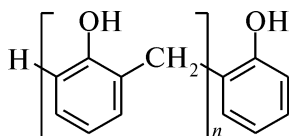
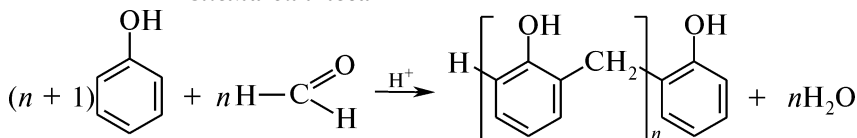


Схема синтеза



Посуда, приборы и реактивы

Колба круглодонная
емкостью 100 мл

Холодильник обратный

Баня водяная

Дефлегматор

Чашка выпарительная

Фенол — 9,4 г

Формалин (40 %-ный раствор формальдегида) свежеперегнанный — 4 мл

Кислота хлороводородная концентрированная ($d_4^{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$) — 0,1 мл

Индикатор метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор

Внимание! Работу проводят в вытяжном шкафу!

Методика синтеза. В круглодонной колбе емкостью 100 мл до полного растворения взбалтывают смесь 9,4 г фенола и 4 мл формалина. Затем в колбу добавляют 0,1 мл концентрированной хлороводородной кислоты, присоединяют обратный холодильник и нагревают на водяной бане при температуре 90—100 °С в течение 20—40 мин. При закипании смеси нагревание временно прекращают. Затем продолжают нагревать на кипящей водяной бане до расслоения реакционной массы. Дают отстояться при комнатной температуре. Верхний водный слой сливают, а нижний — густой светло-коричневый слой смолы — переносят в фарфоровую выпарительную чашку. Жидкую смолу промывают 3 порциями теплой воды по 25 мл до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, сушат, постепенно нагревая до 200 °С (термометр в смоле).

Практический выход: ~8,9 г (95 %)

Описание конечного продукта. Светло-желтая твердая и плавкая смола. Хорошо растворимая в бензоле, этаноле, диоксане, спиртобензольной смеси; $t_{\text{пл}} = 70\text{—}80 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,3 \text{ г/см}^3$. При более высоких температурах разлагается с выделением фенола. Смола устойчива к воде, разбавленным растворам кислот и щелочей.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите схему получения фенолформальдегидного полимера.
2. Почему синтез фенолформальдегидной смолы необходимо проводить в кислой среде при температуре 90—100 °С? Какой продукт первоначально может образоваться при более низкой температуре? Приведите схему образования данного продукта.

IV.19. БЛОКИ СИНТЕЗОВ

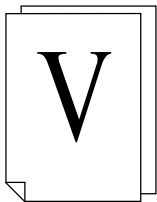
1. Бензол → Нитробензол → Анилин
 - N,N-Диэтиланилин
 - Фенол → Анизол
 - Йодбензол
2. Бензол → Нитробензол → Анилин → Ацетанилид →
 - *n*-Нитроацетанилид → *n*-Нитроанилин
3. Бензол
 - Изопропилбензол
 - Бромбензол → Бензогидрол
 - Ацетофенон
4. Бензол → Нитробензол → Фенилгидроксиламин →
 - Анилин → Бензальанилин
5. Анилин → Сульфаниловая кислота → Метилоранжевый
 - β-Нафтол → β-Нафтоловый оранжевый
6. Толуол
 - Бензойная кислота ← Этилбензоат
 - *n*-Толуолсульфокислота
7. Анилин → Фенол
 - *n*-Нитрозофенол
 - Фенолформальдегидный полимер
 - Фенолфталеин
8. Уксусный ангидрид
 - Глицеринтриацетат
 - Этиловый эфир уксусной кислоты → Ацетоуксусный эфир
 - Ацетилсалициловая кислота
 - Коричная кислота
9. Глицерин
 - Глицеринтриацетат
 - 8-Гидроксихинолин
10. Пентозаны → Фурфурол → Пироксизовая кислота + Фурфуриловый спирт
11. Бензальдегид
 - Бензиловый спирт
 - Бензальанилин
 - Бензойная кислота
 - Бензогидрол

12. Формальдегид $\begin{cases} \rightarrow \text{Бензиловый спирт} \\ \rightarrow \text{Фенолформальдегидный полимер} \end{cases}$

13. Сахароза $\longrightarrow \alpha\text{-D-Глюкопираноза} \longrightarrow \text{Пентаацетил-}\beta\text{-D-глюкопираноза}$

IV.20. ПЕРЕЧЕНЬ СИНТЕЗОВ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ

1. Азоксibenзол
2. Антрахинон
3. Адипиновая кислота
4. *n*-Аминоазобензол
5. α -Аминопропионовая кислота (аланин)
6. *n*-Аминосалициловая кислота
7. *o*-Аминофенол
8. Антраниловая кислота
9. N-Ацетилглицин
10. Бензальацетофенон
11. Бензанилид
12. Бензиловый спирт
13. Бензойная кислота
14. Бензолсульфохлорид
15. 1,2,3-Бензотриазол
16. Бензофенон
17. *n*-Броманизол
18. *n*-Бромтолуол
19. Бутанол-2
20. Гидробензоин
21. 4-Гидрокси-3-карбоксиазобензол
22. Гидрохинона диацетат
23. Гипсуровая кислота
24. Дибензоил
25. Дибутиловый эфир
26. *m*-Динитробензол
27. *n*-Динитробензол
28. 2,4-Динитрохлорбензол
29. 2,4-Динитрофенилгидразин
30. Дифениловый эфир
31. 2,6-Дихлор-4-нитроанилин
32. Конго красный
33. Красный прочный
34. Малахитовый зеленый
35. Метилловый красный
36. β -Нафталинсульфокислота
37. Нафтиламина-1 гидрохлорид
38. β -Нафтилацетат
39. Никотиновая кислота
40. *m*-Нитроанилин
41. *n*-Нитроанилиновый красный
42. *n*-Нитробензойная кислота
43. *n*-Нитрозо-N,N-диметиланилин
44. Нитрометан
45. *o*- и *n*-Нитротолуолы
46. 3-Нитрофталева кислота
47. 5-Нитрофурфурол
48. Уксуснобутиловый эфир
49. Уксусноизоамиловый эфир
50. Фенилозозон D-глюкозы
51. Фтивазид
52. Фуранакриловая кислота
53. β -Фурфурилакриловая кислота
54. *o*-Хлорбензойная кислота
55. *n*-Хлорбензолсульфамид
56. Хлороформ
57. Циклопентанон
58. Эозин
59. Этиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты
60. Этилтрихлорацетат
61. Этилформиат



АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

V.1. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ НЕИЗВЕСТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Одним из важных этапов исследования синтетических или природных веществ является установление их химической структуры.

Для установления строения органических веществ в лаборатории используют химические и физико-химические (оптические, спектральные, рентгеноструктурные) методы исследования.

Классический метод исследования неизвестного органического соединения включает следующие стадии:

I. Разделение и очистка исследуемого соединения от промежуточных продуктов синтеза или сопутствующих веществ.

II. Определение физических констант и элементного состава.

III. Использование различных химических и физико-химических методов для структурных исследований.

IV. Установление химической структуры органического соединения на основе результатов физических, химических и физико-химических исследований.

Одним из условий исследования химической структуры органического соединения является высокая степень его чистоты.

После разделения и очистки устанавливают физические константы индивидуальных веществ: температуру плавления (разложения), температуру кипения, плотность, удельное вращение и т. д.

Для установления эмпирической формулы проводят элементный анализ, который включает в себя качественный и количественный анализы.

С помощью *качественного элементного анализа* определяют элементы, входящие в состав органического соединения.

Задача *количественного элементного анализа* — установление количественного содержания элементов в анализируемом веществе.

Для отнесения вещества к определенному классу соединений используют *функциональный анализ* (см. раздел III), то есть химические реакции, подтверждающие наличие или отсутствие тех или иных функциональных групп.

Существенную роль в установлении строения и в изучении свойств исследуемого соединения играют физико-химические (ин-

струментальные) методы анализа, так как функциональный анализ далеко не всегда позволяет однозначно установить структуру органического соединения. Кроме того, эти методы не только сокращают время, необходимое для проведения исследований, но и по сравнению с химическими методами дают принципиально новую информацию о структуре и свойствах исследуемых соединений.

Заключение о химическом строении вещества делается на основе комплексного использования данных, полученных несколькими методами. Такой подход обеспечивает большую достоверность результатов исследований. Химическую структуру вещества можно считать окончательно доказанной в том случае, когда все приведенные методы позволяют сделать однозначный вывод.

V.2. СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ НЕИЗВЕСТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

I. Предварительные испытания

1. Описание внешнего вида вещества:

- а) агрегатное состояние — для твердых веществ отмечают состояние (кристаллическое или аморфное) и форму кристаллов (призмы, пластинки, иглы и т. д.);
- б) цвет;
- в) запах.

На вкус вещество не пробовать!

2. Сжигание вещества.

При исследовании органического вещества, состав которого неизвестен, необходимо прежде всего выяснить, не содержит ли это вещество неорганические фрагменты.

Если проба представляет собой органическое вещество, то при сжигании она сначала обугливается, а при дальнейшем, более сильном, нагревании или прокаливании полностью сгорает. Если же проба содержит неорганические вещества, то остается несгораемый остаток (зола).

II. Проведение качественного элементного анализа

1. Обнаружение углерода и водорода методом сжигания вещества с меди (II) оксидом.
2. Обнаружение азота, серы и галогенов методом сплавления вещества с металлическим натрием.
3. Обнаружение кислорода.

III. Определение растворимости в воде, растворах щелочей и кислот

Примечание: для соединений, растворимых в щелочах, прежде всего необходимо провести реакцию с железом (III) хлоридом, индофеноловую

реакцию и реакцию с нингидрином. Если реакция с нингидрином положительная, то проводят реакции с формалином, а затем с метиловым красным (способ обнаружения α -аминокислот).

Для соединений, растворимых в кислотах, прежде всего проводят изонитрильную реакцию, реакцию с азотистой кислотой и получение азокрасителя.

IV. Проба на лакмус

V. Определение функциональных групп

1. Кратные связи:

- а) обесцвечивание бромной воды (в некоторых случаях используют раствор брома в тетрахлорметане);
- б) реакция с калия перманганатом;

Примечание: раствор калия перманганата может окислять спиртовый гидроксил и альдегидную группу, поэтому до проведения данной реакции вышеназванные группы надо предварительно защитить.

- в) образование ацетиленидов (реакция с аммиачным раствором меди (I) хлорида или аммиачным раствором серебра оксида).

2. Ароматические углеводороды:

- а) реакция нитрования;
- б) реакция сульфирования.

3. Нитрогруппа:

- а) реакция с цинком и аммония хлоридом;
- б) реакция с натрия гидроксидом.

4. Аминогруппа:

- а) реакция с азотистой кислотой (идентификация первичных, вторичных и третичных аминов);
- б) изонитрильная реакция (идентификация первичных аминов).

5. Первичные ароматические амины:

- а) реакция диазотирования с последующим азосочетанием;
- б) окисление первичных ароматических аминов.

6. Спиртовой гидроксил:

- а) реакция образования сложных эфиров;
- б) нитрохромовая реакция;
- в) реакция Фреде;
- г) йодоформная реакция;
- д) реакция с меди (II) гидроксидом;
- е) окисление спиртов.

Примечание: реакция окисления спиртов используется для идентификации первичных, вторичных и третичных спиртов по продуктам окисления.

7. Фенольный гидроксил:
- а) реакция с железа (III) хлоридом;
 - б) образование азокрасителя;
 - в) реакция Марки;
 - г) индофеноловая реакция;
 - д) реакция Либермана;
 - е) реакция с бромной водой.
8. Оксогруппа:
- а) реакция с фенилгидразином;
 - б) реакция с гидроксиламином;
 - в) реакция с натрия гидросульфитом;
 - г) йодоформная реакция;

— *альдегидная группа*:

- а) проба Толленса;

Примечание: положительна для гидразинов, гидроксил-аминов, аминифенолов.

- б) реакция с меди (II) гидроксидом в щелочном растворе;
- в) реакция с фуксинсернистой кислотой;

— *кетонная группа*:

- а) реакция с натрия нитропруссидом;
- б) реакция с *n*-динитробензолом.

9. Карбоксильная группа:

- а) реакция образования сложных эфиров;
- б) цветные реакции с солями тяжелых металлов;
- в) реакция с натрия гидрокарбонатом.

VI. Проба на гидролизруемость

Вещество нагревают с 5—10 %-ным раствором NaOH в течение 20 минут. Определяют, не выделяется ли аммиак. Раствор нейтрализуют по лакмусу и проводят реакцию с железа (III) хлоридом, а затем качественные реакции на отдельные кислоты.

Примечание: реакция используется для идентификации сложных эфиров, амидов кислот.

VII. Определение температуры плавления, температуры кипения

VIII. Окончательная идентификация вещества и подтверждение сделанного вывода общими и специфическими реакциями

IX. Исследование вещества с помощью инструментальных методов исследования

X. Оформление отчета о проделанной работе

ФОРМА ОТЧЕТА

Неизвестное вещество: № 1
 Исследователь: Иванов А. Н.
 Дата: 15 мая 2000 г.

I. Предварительные испытания

1. Внешний вид:

- а) агрегатное состояние: твердое, кристаллическое вещество (иглы);
- б) цвет: белый;
- в) запах: напоминает запах нафталина.

2. Проба на сжигание: горит коптящим пламенем, сгорает без остатка.

В Ы В О Д: результат пробы позволяет предположить, что это органическое вещество, не содержащее примесей неорганической природы.

II. Качественный элементный анализ

Откры- ваемый элемент	Реактив	Наблюде- ния	Уравнения реакций	Вывод
Углерод	CuO (сжигание) Ba(OH) ₂	Помутне- ние баритовой воды	$(C... H...) + CuO \xrightarrow{t} \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O + Cu$ $CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow \rightarrow BaCO_3 \downarrow + H_2O$ <div style="text-align: center; margin-left: 100px;">белый</div>	Присут- ствует С
Водород	CuSO ₄ безводный	Синяя окраска красал- лов	$5H_2O + CuSO_4 \rightarrow \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$ <div style="text-align: center; margin-left: 100px;">синие кристаллы</div>	Присут- ствует Н

III. Определение растворимости в воде, кислотах и щелочах

Растворимость					
H ₂ O		NaOH		H ₂ SO ₄	
на холоду	при t	на холоду	при t	на холоду	при t
-	-	+	+	-	-

IV. Проба на лакмусовую бумагу

Кислая среда.

V. Определение функциональных групп

Открываемая группа	Реактив	Результат	Уравнение реакции	Вывод
Фенольный гидроксил	Железа (III) хлорид	Зеленое окрашивание	Комплексные соединения	Присутствует фенольный гидроксил
Альдегидная группа	Аммиачный раствор серебра оксида	Отрицательный		Альдегидная группа отсутствует

Примечание. Положительный результат на какую-либо функциональную группу, если это возможно, необходимо подтвердить несколькими качественными реакциями.

VI. Определение температуры плавления

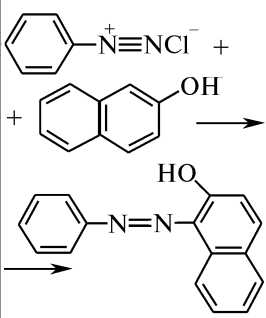
$t_{\text{пл}} = 121\text{—}122\text{ }^{\circ}\text{C}$ (полученные данные).

Литературный поиск.

Возможные соединения	$t_{\text{пл}},\text{ }^{\circ}\text{C}$
β -Нафтол	122

VII. Специфические качественные реакции

Предполагая, что неизвестное вещество является β -нафтолом, подтвердим это специфическими реакциями

Соединение	Реактив	Результат	Уравнение реакции	Вывод
β -Нафтол	10 %-ный водный раствор аммиака	Фиолетовая флуоресценция	—	+
	Свежеприготовленный раствор бензолдиазония хлорида	Оранжево-красный осадок	 <p>The reaction scheme shows benzene diazonium chloride (a benzene ring with a $\text{N}^+\equiv\text{NCl}^-$ group) reacting with β-naphthol (a naphthalene ring with an OH group at the 1-position). An arrow points to the product, which is a diazo compound where the benzene ring is coupled to the 1-position of the naphthalene ring, forming a $\text{N}=\text{N}$ bridge. The product is shown as a benzene ring connected to a naphthalene ring at the 1-position, with an HO group at the 2-position.</p>	+

Исследуемое вещество: β -нафтол.

VIII. Передача образца на инструментальные исследования

УФ-спектр, λ , нм	ИК-спектр (KBr), cm^{-1}
265, 275, 286, 331	3320, 1602, 1470, 1282, 1204

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: на основании проведенных исследований установлено, что неизвестное вещество — β -нафтол.

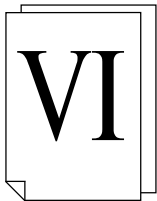
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие методы исследований используют для установления строения органических веществ?
2. Как можно отличить органическое вещество от неорганического?
3. О чем свидетельствует коптящее пламя при сгорании органического вещества?
4. Каким методом открывают водород и углерод в органических соединениях?
5. Как открывают азот в органических соединениях в присутствии серы?
6. В чем особенность открытия галогенов в присутствии азота и серы?
7. Какими реакциями можно доказать наличие: 1) кратных связей; 2) спиртового гидросила; 3) фенольного гидроксила; 4) альдегидной группы; 5) карбоксильной группы; 6) первичной аминогруппы; 7) первичной ароматической аминогруппы; 8) нитрогруппы; 9) фенольного радикала?
8. Какие реакции используются для идентификации: 1) первичных, вторичных и третичных спиртов; 2) первичных, вторичных и третичных аминов?
9. С помощью каких реакций можно отличить альдегиды от кетонов?
10. Какие вещества дают положительную йодоформную пробу?
11. Какими реакциями определяют ароматические углеводороды?
12. Какие реакции используют для обнаружения тройной связи?
13. Для идентификации каких соединений используется проба на гидролизруемость?
14. Что подразумевается под термином «специфические реакции»?

V.3. СПИСОК ВЕЩЕСТВ ДЛЯ АНАЛИЗА

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| 1. Альбucid | 9. Ацетальдегид |
| 2. <i>n</i> -Аминосалициловая кислота | 10. Ацетанилид |
| 3. Амидопирин | 11. Ацетилсалициловая кислота |
| 4. <i>n</i> -Аминофенол | 12. Ацетон |
| 5. β -Аминоэтанол | 13. Барбамил |
| 6. Анестезин | 14. Барбитал |
| 7. Анилин | 15. Бензойная кислота |
| 8. Антипирин | 16. Бромкамфора |

17. Ванилин
18. Винная кислота
19. Галловая кислота
20. Гваякол
21. Гексан
22. Гидрохинон
23. Глицин
24. Глицерин
25. Глюкоза
26. Глютаминовая кислота
27. 1,3-Динитробензол
28. Дифениламин
29. *n*-Дихлорбензол
30. Диэтиламин
31. Изопропанол
32. Имидазол
33. Индигокармин
34. Йодоформ
35. Камфора
36. Ксероформ
37. Лактоза
38. Лимонная кислота
39. Малоновая кислота
40. Малоновый эфир
41. Мальтоза
42. Ментол
43. Метилсалицилат
44. Метионин
45. Молочная кислота
46. Мочевая кислота
47. Мочевина
48. Муравьиная кислота
49. Нафталин
50. α -Нафтол
51. β -Нафтол
52. *n*-Нитроанилин
53. Пикриновая кислота
54. Пирогаллол
55. Пирокатехин
56. Пропанол-1
57. Пропионовый альдегид
58. Резорцин
59. Салициловая кислота
60. Салол
61. Сахароза
62. Стрептоцид
63. Сульфаниловая кислота
64. Терпингидрат
65. Тимол
66. Тиофен
67. 2,4,6-Трибромфенол
68. Трихлоруксусная кислота
69. Триэтиламин
70. Уксусный альдегид
71. Уксусная кислота
72. Фенобарбитал
73. Фенол
74. Фенолфталеин
75. Фруктоза
76. Фумаровая кислота
77. Фурацилин
78. Фурфурол
79. Хлоральгидрат
80. Хлорбензол
81. Хлороформ
82. Хлорпропамид
83. Хлоруксусная кислота
84. Щавелевая кислота
85. Этандиол
86. Этанол
87. Этиламин
88. Янтарная кислота



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И УСТРОЙСТВО ПРОМЫШЛЕННЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ

Производство синтетических органических соединений, которые применяются в крупных масштабах в качестве полупродуктов*, а также в качестве растворителей, хладо- и теплоагентов, составляет самостоятельную отрасль химической промышленности. Эта отрасль химической промышленности условно называется *промышленностью основного органического синтеза* и обеспечивает полупродуктами другие отрасли: анилиноокрасочную, парфюмерную, химико-фармацевтическую, лакокрасочную, резиновую и др.

Продукты основного органического синтеза представляют собой преимущественно несложные вещества, относящиеся к классам углеводородов, их хлорзамещенных, спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их ангидридов, простых и сложных эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов и др.

Наиболее важными реакциями получения полупродуктов в промышленном масштабе являются:

- 1) сульфирование и сульфохлорирование;
- 2) нитрование;
- 3) галогенирование;
- 4) восстановление и окисление;
- 5) гидроксילирование и аминирование;
- 6) diazотирование и нитрозирование;
- 7) алкилирование и ацилирование;
- 8) образование циклов, в том числе гетероциклов.

Для получения органических веществ в больших количествах в промышленности применяются специальные аппараты. Важнейшими реакционными аппаратами непрерывного действия для проведения некаталитических и гомогенно-каталитических процессов являются *колонные и трубчатые реакторы* (рис. 6.1). При проведении непрерывных гетерогенно-каталитических процессов используют *контактные аппараты* (рис. 6.2).

* *Полупродукты* — результат предварительной химической переработки сырья, которое является исходными для производства других соединений.

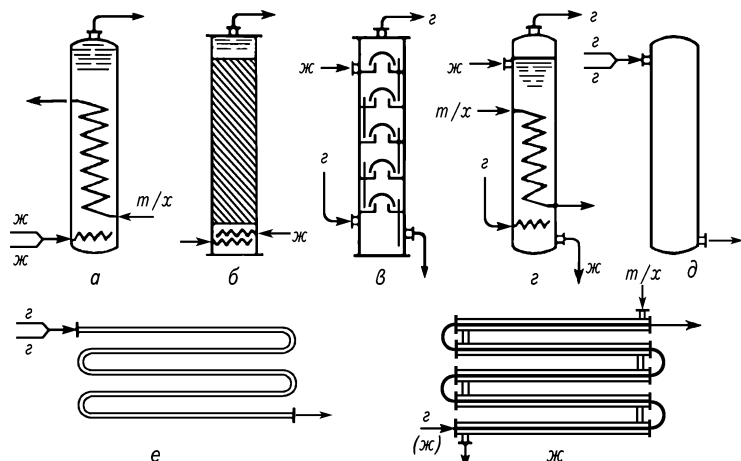


Рис. 6.1. Реакторы непрерывного действия:

a—*д* — колонные (*a* — жидкостный с теплообменом; *б* — жидкостный с насадкой; *в* — тарельчатый; *г* — барботажный с теплообменом; *д* — газовый без теплообмена), *е*, *ж* — трубчатые (*е* — без теплообмена; *ж* — с теплообменом). У с л о в н ы е о б о з н а ч е н и я: Ж — жидкость; г — газ; *m/x* — теплоноситель или хладагент

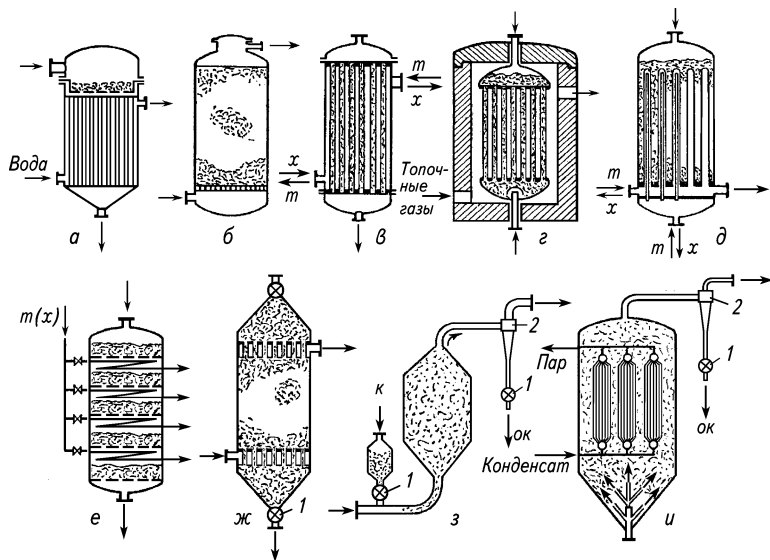


Рис. 6.2. Важнейшие типы контактных аппаратов:

a — без теплообмена для процессов с высокоактивным катализатором; *б* — без теплообмена для процессов с малоактивным катализатором; *в* — с теплообменом (кожухотрубный); *г* — с теплообменом, трубчатый (установлен в обмуровке); *д* — с теплообменом, трубчатый (катализатор в межтрубчатом пространстве); *е* — ступенчатого действия; *ж* — с движущимся катализатором; *з* — с катализатором в кипящем слое, без теплообмена; *и* — то же с теплообменом; 1 — механические дозаторы; 2 — циклоны для отделения катализатора уносимого газа. У с л о в н ы е о б о з н а ч е н и я: *m* — теплоноситель; *x* — хладагент; *к* — катализатор (свежий или генерированный); *ок* — отработанный катализатор

В технологии получения продуктов основного органического синтеза процессы, связанные с химическими превращениями, обычно составляют незначительную часть всех производственных операций, так как для предварительной подготовки углеродсодержащих соединений, неорганических реагентов и вспомогательных веществ (растворители и др.), для разделения продуктов реакций и очистки продуктов в большинстве случаев требуется значительно большее количество аппаратов и оборудования, чем для проведения основных химических процессов.

Разделение и очистка продуктов в масштабных производствах осуществляются преимущественно непрерывными методами. Особое значение в данной отрасли промышленности имеют процессы *экстракции, абсорбции, адсорбции и дистилляции*.

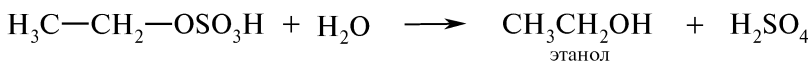
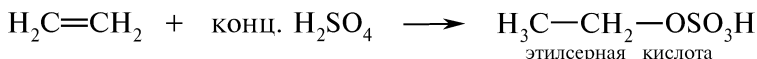
Промышленный органический синтез является сложным и трудоемким процессом и требует строгого соблюдения промышленного регламента.

При многотоннажном производстве необходимо учитывать факторы, которые не имеют существенного значения в лабораторных условиях:

- 1) громоздкость оборудования;
- 2) использование устойчивых к коррозии материалов при изготовлении реакторов или их внутренних покрытий;
- 3) удаление недопустимых примесей, образующихся в результате реакции (PH_3 , H_2S , SO_2 и т. п.);
- 4) отделение (сепарация) продуктов, образующихся в результате побочных реакций;
- 5) отвод и использование выделяющегося в процессе синтеза тепла;
- 6) регенерация катализатора;
- 7) непрерывность или периодичность процесса.

VI.1. ГИДРАТАЦИЯ ЭТИЛЕНА

Сернокислотная гидратация этилена. В ходе сернокислотной гидратации этилена образуется этилсерная кислота, которая затем гидролизуется водой с выделением этанола и серной кислоты. Синтез проводят в *автоклавах периодического действия* или в *непрерывно действующих колоннах* (рис. 6.3).



В качестве отхода образуется большое количество 40—50 %-ной серной кислоты (около 2,5 т на 1 т этанола). Производство этанола усложняет необходимость концентрирования этой кислоты для повторного ее использования.

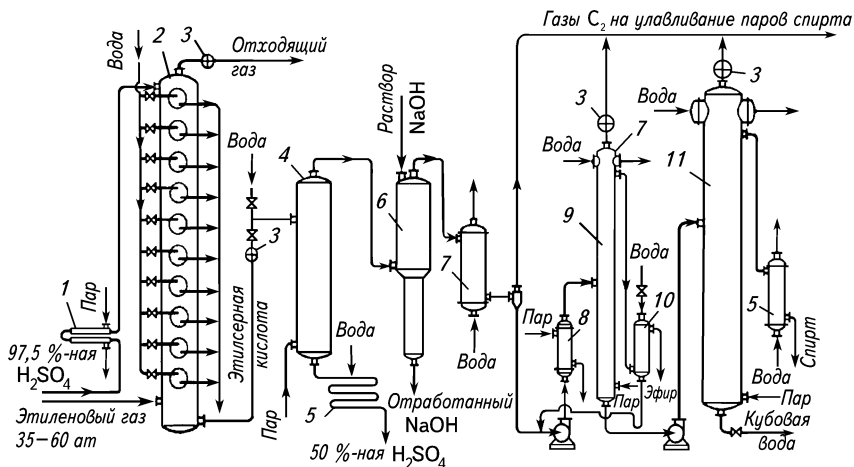


Рис. 6.3. Схема синтеза этанола методом сернокислотной гидратации: 1, 8 — подогреватели; 2 — колонна для сернокислотной гидратации этилена; 3 — редукционные вентили; 4 — гидролизная колонна; 5 — холодильники; 6 — нейтрализационная колонна; 7 — конденсаторы; 9 — эфирная колонна; 10 — колонка для промывки эфира; 11 — ректификационная колонна

Прямая гидратация этилена. В заводских условиях прямую гидратацию этилена проводят при температуре 290—300 °С, общем давлении этилена и водяного пара 70—80 ат (7,1—8,1 МПа), молярном соотношении воды и этилена — 0,6—0,75 и в присутствии катализатора — фосфорной кислоты, осажденной на носителе:

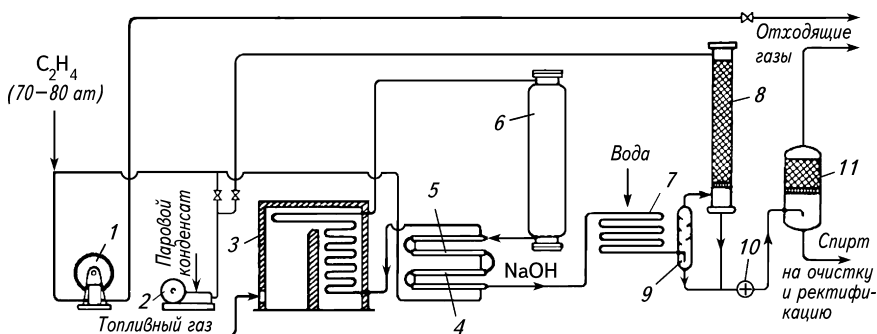
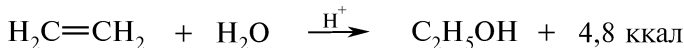


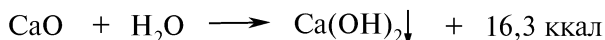
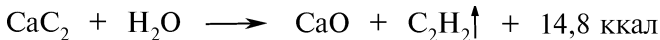
Рис. 6.4. Схема реакционного узла установки для синтеза этанола прямой гидратацией этилена:

1 — циркуляционный компрессор; 2 — насос высокого давления; 3 — трубчатая печь; 4, 5 — теплообменники; 6 — контактный аппарат; 7 — конденсатор; 8 — скруббер; 9 — сепаратор высокого давления; 10 — редукционный вентиль; 11 — сепаратор низкого давления

После выделения из реакционных газов образовавшегося спирта этилен вновь возвращают на гидратацию (рис. 6.4), так как степень превращения этилена за один проход через контактный аппарат при прямой гидратации не превышает 4—5 %.

VI.2. ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА И СИНТЕЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Получение ацетилена из кальция карбида. В промышленности для получения больших количеств ацетилена применяются крупные непрерывнодействующие «сухие» ацетиленовые генераторы системы «вода на карбид» (рис. 6.5):



При получении ацетилена, предназначенного для химической переработки, в генераторах системы «карбид в воду» в качестве отхода образуется известковое молоко (гашеная известь):

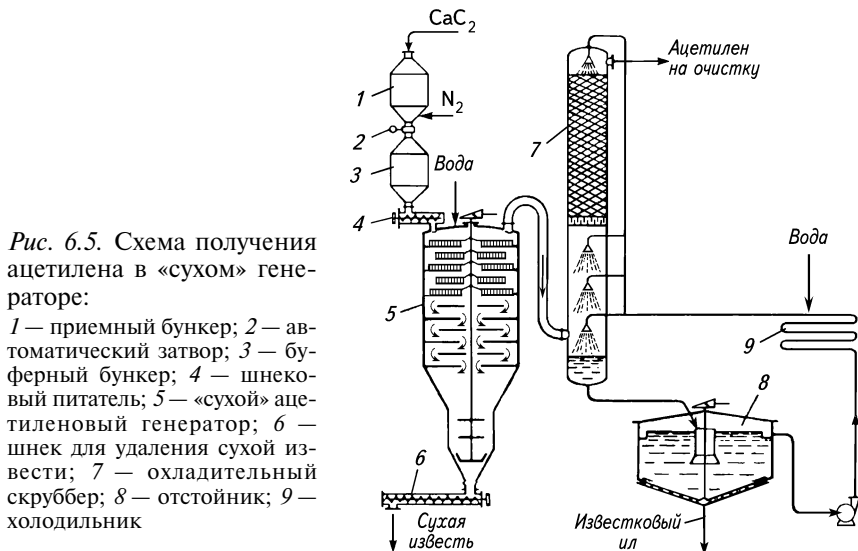


Рис. 6.5. Схема получения ацетилена в «сухом» генераторе:

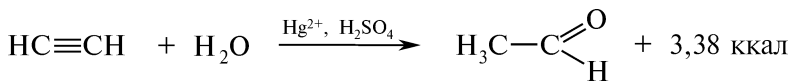
1 — приемный бункер; 2 — автоматический затвор; 3 — буферный бункер; 4 — шнековый питатель; 5 — «сухой» ацетиленовый генератор; 6 — шнек для удаления сухой извести; 7 — охлаждающий скруббер; 8 — отстойник; 9 — холодильник

Ацетилен, получаемый разложением кальция карбида, содержит ~1 % примесей аммиака, фосфина и сероводорода, являющихся ядами для катализаторов. Для удаления ядов применяют очистку хлорной водой, точно дозируя реагент. В избытке хлорной воды возможно хлорирование ацетилена.

Недостатком метода наряду с производством самого кальция карбида является его громоздкость и образование большого коли-

В заводских условиях гидратацию ацетилена проводят в специальных аппаратах — гидратах (рис. 6.8).

Ацетилен пропускают через нагретый раствор разбавленной серной кислоты в присутствии солей ртути:



Около 60 % ацетилена при прохождении через аппарат превращается в ацетальдегид. Ацетилен отделяют от паров ацетальдегида путем промывки водой и снова возвращают в гидратор.

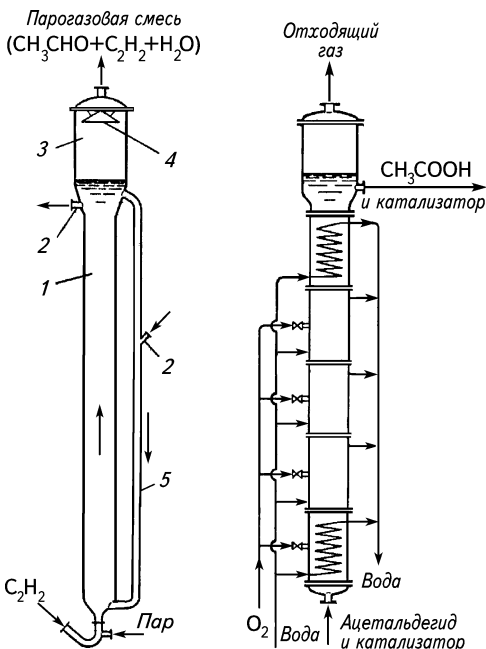


Рис. 6.8. Гидратор:

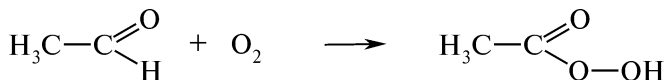
1 — колонна; 2 — штуцеры для ввода и вывода из аппарата реакционного раствора; 3 — расширенная часть; 4 — брызгоуловитель; 5 — циркуляционная труба

Рис. 6.9. Окислительная колонна

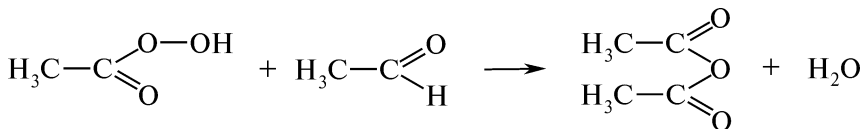
Производство уксусной кислоты из ацетальдегида. Синтетическая уксусная кислота занимает одно из ведущих мест по объему производства и значению среди основных продуктов и полупродуктов органического синтеза.

При получении уксусной кислоты ацетальдегид окисляют в жидкой фазе кислородом в присутствии растворимых солей тяжелых металлов (марганца, кобальта, железа, ванадия и др.), выполняющих роль переносчиков кислорода:

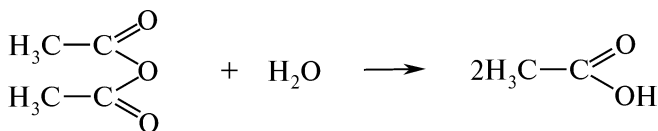
1) присоединение к уксусному альдегиду кислорода и образование надуксусной кислоты:



2) взаимодействие надуксусной кислоты с ацетальдегидом с образованием уксусного ангидрида:

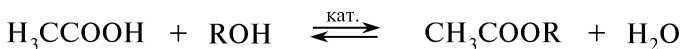


3) гидратация уксусного ангидрида с образованием уксусной кислоты:



В качестве катализатора при окислении ацетальдегида обычно применяют марганца ацетат. Реакцию проводят в специальных *окислительных колоннах* (рис. 6.9) при температуре 70 °С и давлении 2 ат.

Производство эфиров уксусной кислоты. Эфиры уксусной кислоты получают реакцией этерификации при взаимодействии спирта с уксусной кислотой в присутствии кислотного катализатора:



Реакция этерификации обратима. Смещению равновесия в сторону сложного эфира способствуют избыток исходного спирта и удаление из зоны реакции воды.

Реакцию проводят в *этерификаторах* (рис. 6.10) по прерывной или непрерывной схеме в присутствии катализатора (серная кислота или органические сульфокислоты).

Непрерывный процесс этерификации применяется для получения легколетучих эфиров (метил- и этилацетата) в том случае, если в реакции используется разбавленная уксусная кислота.

Для использования всей уксусной кислоты этерификацию проводят при избытке спирта.

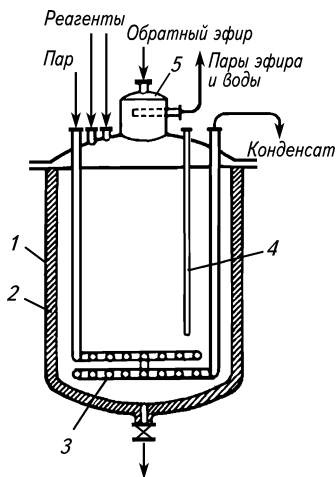
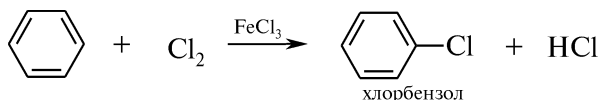


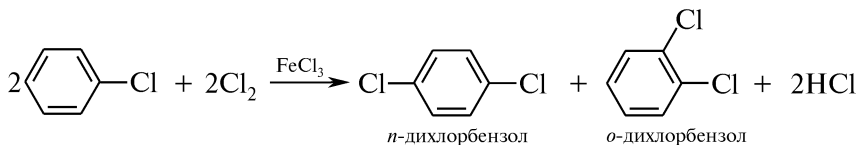
Рис. 6.10. Этерификатор: 1 — корпус; 2 — футеровка; 3 — паровой змеевик; 4 — гильза для термометра; 5 — сухопарник

VI.3. ХЛОРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Производство хлорбензола. Хлорбензол получают при пропускании хлора через жидкий бензол в присутствии железа (III) хлорида или металлического железа (обрезки черной жести):



Возможно дальнейшее хлорирование:



Чтобы предотвратить образование большого количества полихлоридов, процесс хлорирования следует прекратить при содержании в реакционной смеси более половины непрореагировавшего бензола.

Реакция хлорирования бензола экзотермична, поэтому аппараты для хлорирования снабжены охлаждающими устройствами.

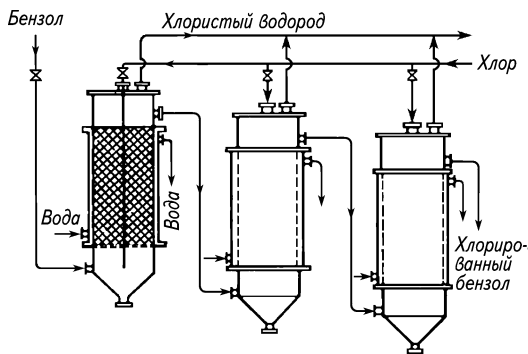


Рис. 6.11. Схема ступенчатого непрерывного хлорирования бензола

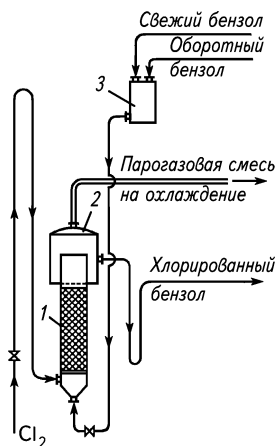


Рис. 6.12. Аппарат для хлорирования при кипении реакционной массы: 1 — реакционная часть хлоратора; 2 — сепарационная часть хлоратора; 3 — напорный бачок для бензола

ми. Бензол предварительно обезвоживают азеотропной перегонкой. Используют схему ступенчатого непрерывного хлорирования (рис. 6.11). Температура реакции не должна превышать 35 °С.

Более совершенным способом получения хлорбензола является непрерывное хлорирование бензола при кипении реакционной массы (рис. 6.12). Отвод тепла, выделяющегося в ходе реакции, осуществляется при испарении избыточного бензола. Это исключает необходимость в охлаждающих устройствах и значительно уменьшает объем хлораторов.

VI.4. СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В качестве сульфлирующих агентов используют серную кислоту, серный ангидрид SO_3 , пиросерную кислоту ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), купоросное масло (техническую 92—93 %-ную серную кислоту), моногидрат (безводную серную кислоту и 81,64 % (мас. д.) серный ангидрид), олеум (содержание серного ангидрида в серной кислоте подбирается в каждом отдельном случае путем смешивания моногидрата со стандартным 20 или 65 %-ным олеумом). Скорость сульфирования находится в прямой зависимости от концентрации серной кислоты и температурного режима.

Минимальная концентрация, при которой сульфирование невозможно, называется *предельной нессульфирующей концентрацией* (~55—85 % серного ангидрида). Обычно для сульфирования используют олеум, содержащий 20 и более процентов свободного серного ангидрида. В результате сульфирования образуется смесь ароматической сульфокислоты и серной кислоты предельной нессульфирующей концентрации.

Реакция сульфирования экзотермична. Сульфирование ароматических соединений на холоду протекает медленно, поэтому его проводят при повышенной температуре (80—120 °С). Высокая температура в сочетании с высокой концентрацией кислоты способствует образованию трудно отделяемых от моносльфокислот побочных ди-, полисульфосоединений и нейтральных сульфонов $\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{Ar}$.

Производство бензолсульфокислоты. Бензолсульфокислота (бензолсульфоновая кислота) — бесцветное нелетучее кристаллическое гигроскопичное вещество (в безводном состоянии), плавящееся при 51 °С и разлагающееся при нагревании. Техническая бензолсульфокислота — жидкость темного цвета, содержащая примеси серной кислоты и воды.

Сульфирование бензола в заводских масштабах проводится при размешивании бензола с купоросным маслом при температуре

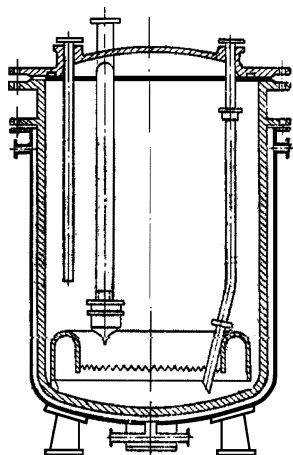


Рис. 6.13. Реактор периодического действия для сульфирования бензола в парах (сульфуратор)

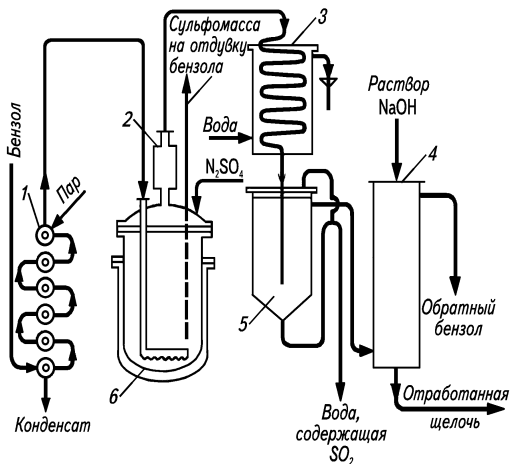
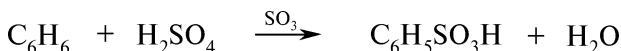


Рис. 6.14. Схема сульфирования бензола в парах:

1 — испаритель бензола типа «труба в трубе»; 2 — брызгоулавливатель; 3 — холодильник-конденсатор; 4 — нейтрализатор; 5 — отстойник; 6 — сульфуратор

80—90 °С в аппаратах, снабженных обратным конденсатором, или в автоклавах при температуре 110 °С с применением 100 %-ной серной кислоты. Получаемая смесь содержит 65 % бензолсульфокислоты, остальное — 81 %-ная серная кислота:



В настоящее время сульфирование с целью получения бензолсульфокислоты проводится в аппаратах периодического действия — *сульфураторах* (рис. 6.13) при пропускании паров бензола через горячую 100 %-ную серную кислоту.

Технологическая схема наиболее экономичного метода получения бензолсульфокислоты представлена на рис. 6.14.

VI.5. МЕТОД ЩЕЛОЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Введение гидроксильной группы в ароматическое ядро путем щелочного плавления натриевых солей ароматических сульфокислот позволяет получить фенолы, нафтолы, их замещенные, разнообразные промежуточные продукты, применяемые в производстве красителей, лекарственных и душистых веществ.

Сравнительный анализ методов синтеза фенола (табл. 6.1) подтверждает преимущество метода щелочного плавления.

Сравнительная характеристика методов синтеза фенола

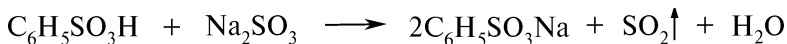
Показатели	Методы синтеза фенола		
	Из бензолсульфо- кислоты	Щелочной гидро- лиз хлорбензола	Из гидропероксида изопрропилбензола
Расход сырья на 1 т фенола, т:			
бензол	0,9	1,2	1,1
серная кисло- та (в пересче- те на 100 %)	1,6	—	0,05
натрия гидроксид	1,5	—	0,05
натрия хлорид	—	0,5	—
хлороводород	—	—	—
пропилен	—	—	0,75
алюминия хлорид	—	—	0,03
Выход фенола, % от теорети- ческого	85—92	75—80	85—88
Отходы и рабочие продукты	Натрия сульфит, фенольная смола	Водород, поли- хлориды бензо- ла, фенольная смола, дифени- ловый эфир	Ацетон (0,7 т — на 1 т фенола), смесь полиизо- пропилбензолов, ацетофенон, α -метилстирол, смола
Количество ос- новных стадий процесса	4	4	3
Характеристи- ка процессов и технологи- ческого оформления	Периодические процессы; гро- моздкость оформ- ления стадии щелочного плав- ления; большой расход неоргани- ческих реагентов	Непрерывные процессы, приме- нение высокого давления; сложное электро- оборудование; большой расход электроэнергии	Преобладание непрерывных процессов в жид- кой фазе; умерен- ное давление; применение рек- тификационного оборудования

Синтез фенола из натриевой соли бензолсульфокислоты осуществляется в несколько стадий:

1) сульфирование бензола:



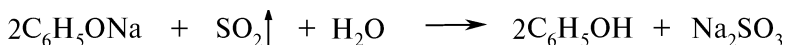
2) образование натриевой соли бензолсульфокислоты:



3) сплавление натриевой соли бензолсульфокислоты со щелочью:



4) разложение натрия феноксида:



Оптимальная температура процесса при использовании 15 %-ного избытка натрия гидроксида — 320—330 °С, в случае применения калия гидроксида — температура щелочного плавления 280—285 °С, смеси 80 %-ного натрия гидроксида и 20 %-ного калия гидроксида — 300 °С.

Выход фенола составляет около 96 %.

Процесс щелочного плавления солей сульфокислот (рис. 6.15) состоит из следующих стадий:

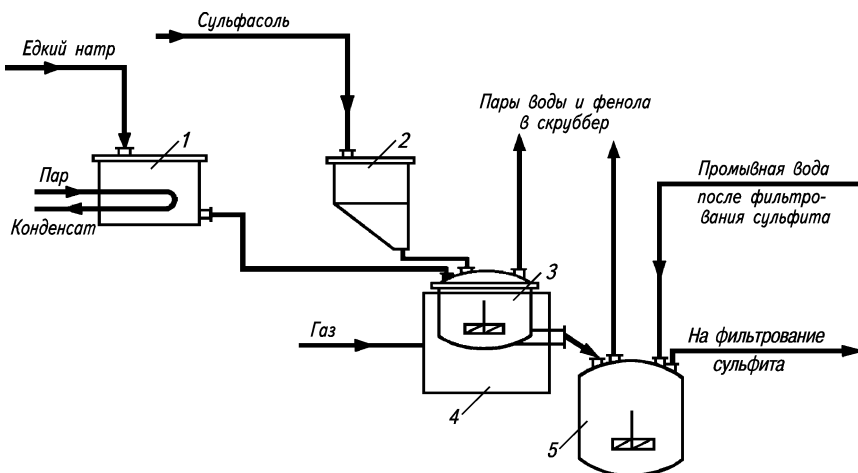


Рис. 6.15. Схема процесса щелочного плавления:

1 — сборник 70 %-ного раствора натрия гидроксида; 2 — мерник раствора бензолсульфоната; 3 — котел для давления; 4 — печь; 5 — гаситель

- щелочное плавление;
- гашение плава (разбавление его водой);
- разложение фенолятов;
- отделение фенольных соединений с их последующей очисткой.

Очистку сырого фенола осуществляют перегонкой в вакууме, выделяя следующие фракции: фенольная вода (до 8 % фенола), жидкий фенол (до 15 % воды), товарный фенол и первичная смола (кубовый остаток).

Непрерывный процесс производства фенола представлен на рис. 6.16.

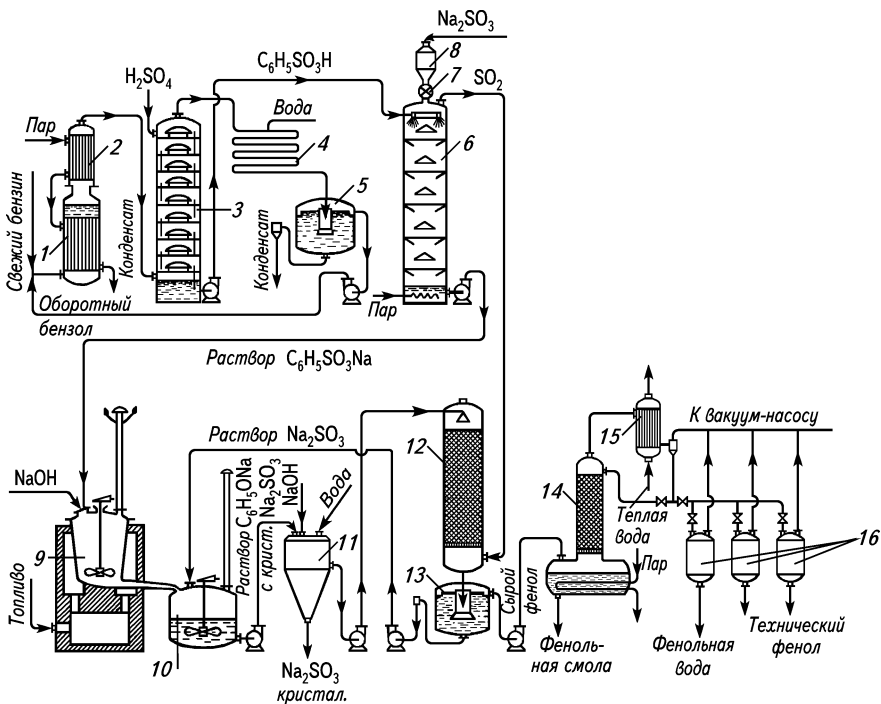


Рис. 6.16. Схема производства фенола методом щелочного плавления:

1 — кипятыльник; 2 — перегреватель паров бензола; 3 — сульфурционная колонна; 4, 15 — конденсаторы; 5, 13 — отстойники; 6 — нейтрализационная колонна; 7 — питатель для загрузки натрия сульфата; 8 — загрузочный бункер; 9 — плавильный котел; 10 — гаситель плава; 11 — центрифуга; 12 — колонна для разложения фенолята; 14 — вакуум-дистилляционный аппарат; 16 — приемники дистиллятов.

Аналогичный процесс применяют в производстве β-нафтола (рис. 6.17).

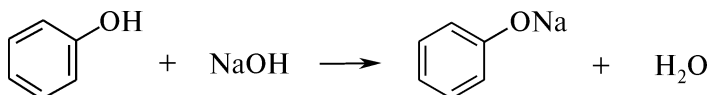
VI.6. КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА УГЛЕРОДА (IV) ОКСИДОМ

Фенолокарбоновые кислоты получают при взаимодействии фенолятов щелочных металлов с углерода (IV) оксидом.

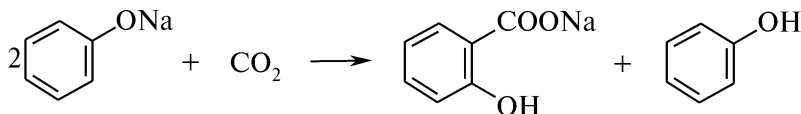
Салициловая (*o*-гидроксibenзойная) кислота является одной из важнейших фенолокарбоновых кислот. Она используется для получения лекарственных препаратов (натрия салицилата, ацетилсалициловой кислоты, фенолсалицилата, метилсалицилата), в синтезе красителей, в производстве душистых веществ (сложных эфиров), для получения кумарина и др.

Стадии производства салициловой кислоты:

1) получение безводного натрия фенолята:

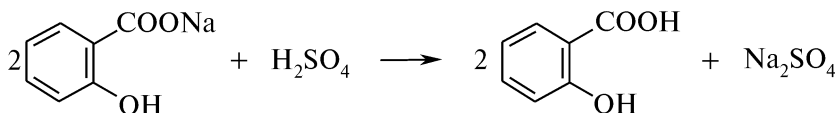


2) карбоксилирование натрия фенолята углерода (IV) оксидом:



Фенол как побочный продукт отгоняют;

3) разложение сырого натрия салицилата:



Труднорастворимая салициловая кислота выпадает в осадок;

4) отделение и очистка салициловой кислоты.

Технологическая схема производства представлена на рис. 6.18.

Получаемая техническая салициловая кислота содержит до 99 % чистого продукта. Салициловая кислота, предназначенная для получения лекарственных веществ, должна быть очищена возгонкой.

VI.7. НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В качестве нитрующих агентов при нитровании ароматических соединений применяют смесь азотной и серной кислот, меланж (концентрированная азотная кислота с содержанием ~7,5—9 % серной кислоты), азотную кислоту, смесь азотной и уксусной кислот, селитру в смеси с серной кислотой. Серная кислота, добавляемая к азотной в незначительном количестве, связывает выделяющуюся в процессе нитрования воду и предотвращает окислительное действие азотной кислоты, особенно сильно про-

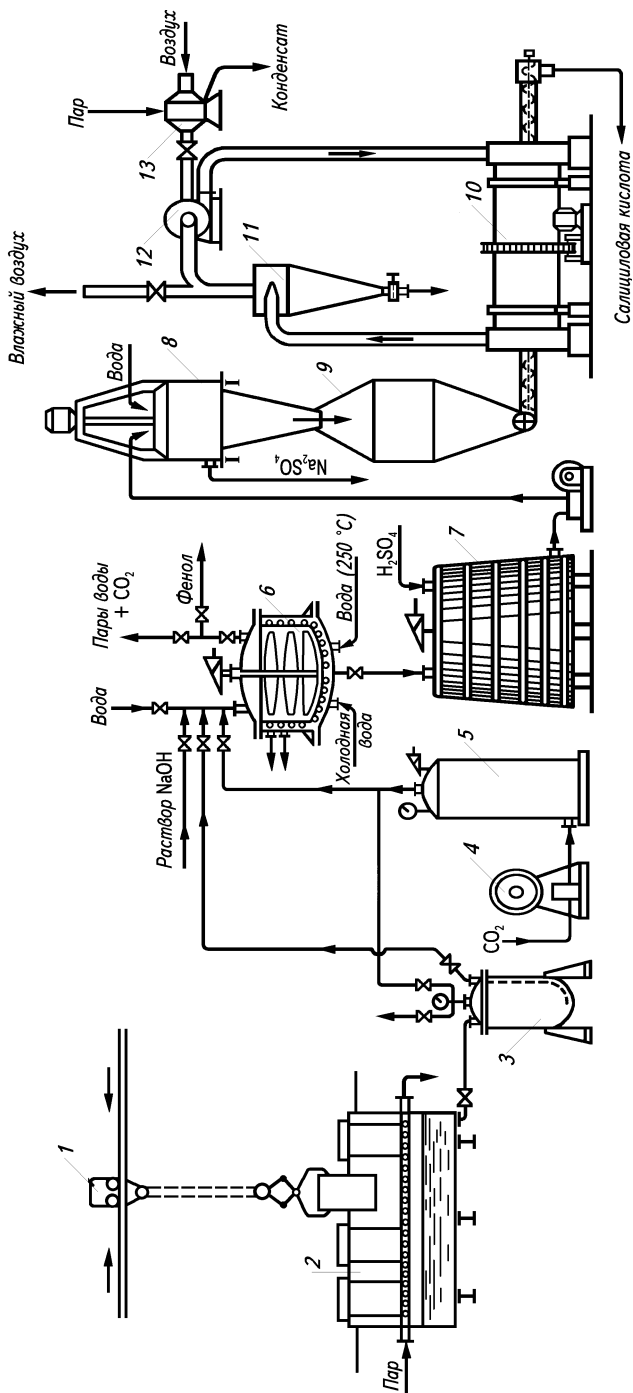


Рис. 6.18. Схема производства технической салициловой кислоты:

1 — электротельфер на монорельсе; 2 — плавитель фенола; 3 — сборник расплавленного фенола; 4 — компрессор; 5 — ресивер; 6 — автоклав; 7 — чан для разложения натрия салицилата; 8 — бункер для влажной салициловой кислоты; 9 — центрифуга; 10 — барабанная сушилка; 11 — циклон для улавливания пыли салициловой кислоты; 12 — эксгаузер; 13 — паровой калорифер

являющееся при разбавлении азотной кислоты водой. Меланж по сравнению с азотной кислотой не оказывает коррозионного действия на стальную аппаратуру. Смесь концентрированных азотной и серной кислот, применяемая для нитрования, называется *нитрующей смесью*.

Для получения различных нитросоединений готовят нитрующие смеси с различным содержанием серной, азотной кислот и воды, смешивая соответствующие количества купоросного масла или олеума и азотной кислоты.

Приготовление нитрующих смесей. Смешение купоросного масла, олеума, азотной кислоты (или меланжа) и отработанной кислоты (разбавленные растворы азотной и серной кислот) производят в *смесителе с мешалкой* (рис. 6.19, а), снабженном охлаждающей рубашкой, предназначенной для отвода тепла гидратации серной кислоты. При более значительных масштабах производства нитропродуктов для приготовления нитрующих смесей применяется многократное циркуляционное перекачивание кислот через сборник и промежуточный холодильник при помощи центробежного кислотоупорного насоса (рис. 6.19, б).

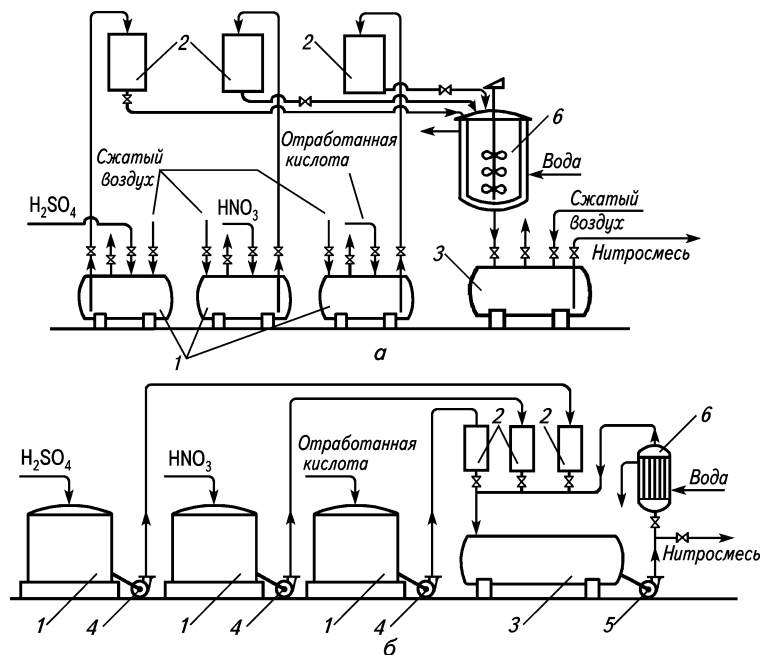


Рис. 6.19. Схемы приготовления нитрующих смесей:

а — в производстве небольшого масштаба: 1 — хранилища кислот; 2 — мерники; 3 — сборники нитрующей смеси; 4 — смеситель с мешалкой; б — на крупных установках: 1 — хранилища кислот; 2 — мерники; 3 — сборники нитрующей смеси; 4 — насосы; 5 — циркуляционный насос; 6 — холодильник

Процессы нитрования на установках небольшой мощности проводят преимущественно в *нитраторах периодического действия*, представляющих собой чугунные котлы с крышками, мешалками, охлаждающими рубашками и внутренними охлаждающими устройствами различного типа (рис. 6.20). Емкость нитраторов в зависимости от масштабов производства нитросоединений составляет от 0,5 л до 3,5 м³.

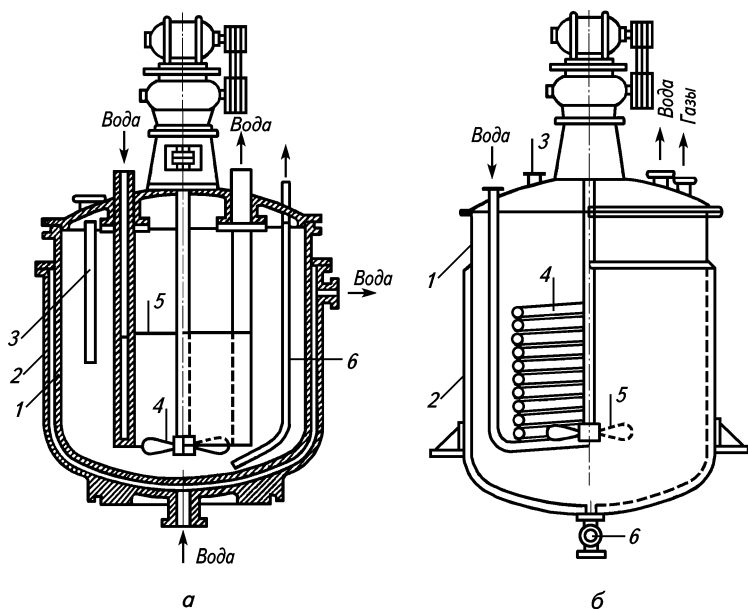


Рис. 6.20. Нитраторы периодического действия:

а — чугунный нитратор с охлаждающим цилиндром: 1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — гильза для термометра; 4 — мешалка; 5 — охлаждающий цилиндр; 6 — труба для выгрузки; *б* — нитратор из кислотоупорной стали с охлаждающим змеевиком: 1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — штуцер для загрузки; 4 — охлаждающий змеевик; 5 — мешалка; 6 — патрубок для выгрузки

На более крупных производствах (2—3 т и более нитропродукта в сутки) при получении нитробензола целесообразно применение *аппаратов непрерывного действия* с вертикальной циркуляцией реакционной массы (рис. 6.21). Нитрование проводят при низких температурах и интенсивном перемешивании, так как в этом случае процесс протекает с высоким выходом.

Выделение нитропродуктов из реакционной массы проходит через несколько стадий: отстаивание, нейтрализация, промывка, кристаллизация, дистилляция и гранулирование.

Отстаивание (сепарация) проводится в *отстойнике* (рис. 6.22, 6.23) для отделения отработанной массы и нитропродукта.

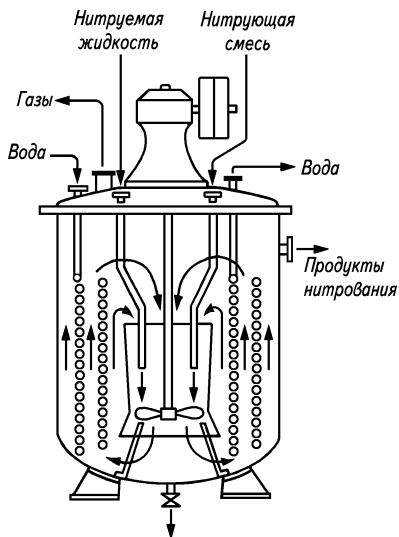


Рис. 6.21. Нитратор непрерывного действия

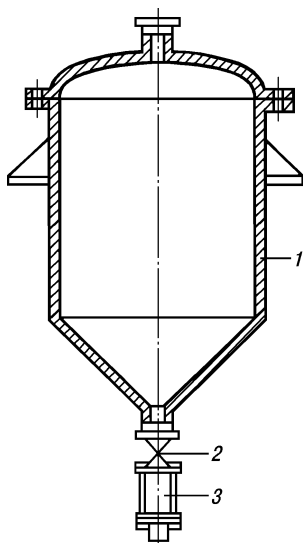


Рис. 6.22. Отстойник периодического действия:

1 — стальной футерованный корпус; 2 — кран; 3 — смотровой фонарь

Отделенные нитропродукты содержат незначительное количество растворенных кислот. В аппарате для периодической промывки (рис. 6.24) отработанные кислоты нейтрализуют разбавленным раствором соды или аммиака, а затем промывают водой.

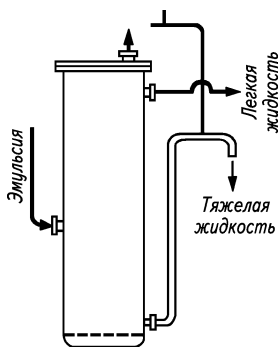


Рис. 6.23. Отстойник непрерывного действия

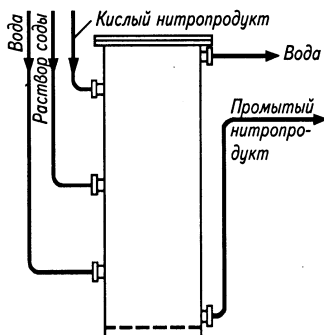


Рис. 6.24. Аппарат непрерывного действия для нейтрализации и промывки нитропродуктов

Производство нитробензола. Нитробензол на крупных предприятиях производят непрерывным способом (рис. 6.25).

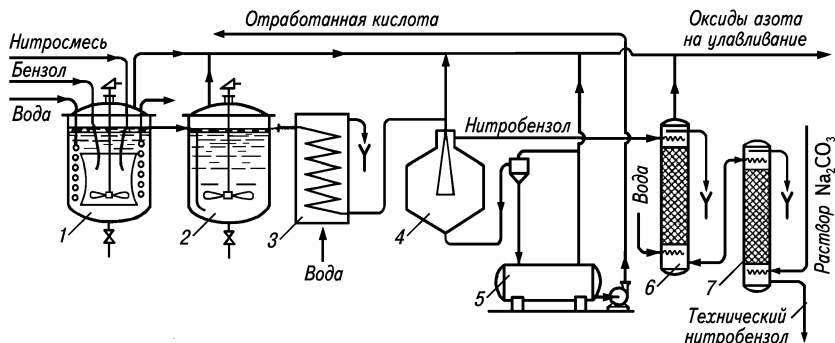


Рис. 6.25. Схема производства нитробензола непрерывным способом: 1 — нитратор; 2 — дозреватель; 3 — холодильник; 4 — отстойник; 5 — сборник отработанной кислоты; 6 — колонна для водной промывки; 7 — колонна для щелочной воды

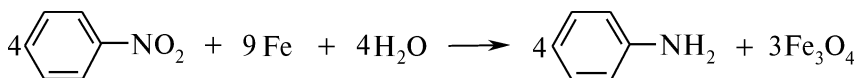
Состав нитрующей смеси для получения нитробензола берут с расчетом, чтобы количество азотной кислоты лишь немного превышало теоретически требуемое, а количество серной кислоты к концу процесса нитрования в отработанной кислоте должно составлять около 70 %.

Обычно нитрующая смесь имеет следующий состав (%; мас. д.): $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 60 : 32 : 8$. Нитрование проводят при температуре 40 °С. Превышение температурного режима способствует образованию побочного продукта — *m*-динитробензола.

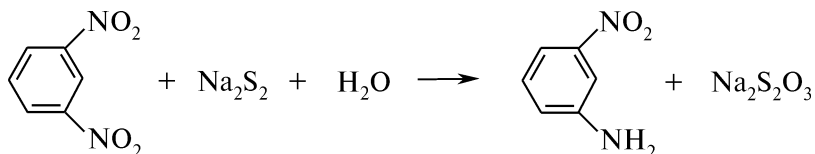
VI.8. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Среди множества промышленных методов восстановления ароматических нитросоединений выделяют:

1) восстановление железом (чугунные стружки) в присутствии раствора электролита (получение анилина из нитробензола):



2) восстановление сульфидами (получение *m*-нитроанилина из *m*-динитробензола):



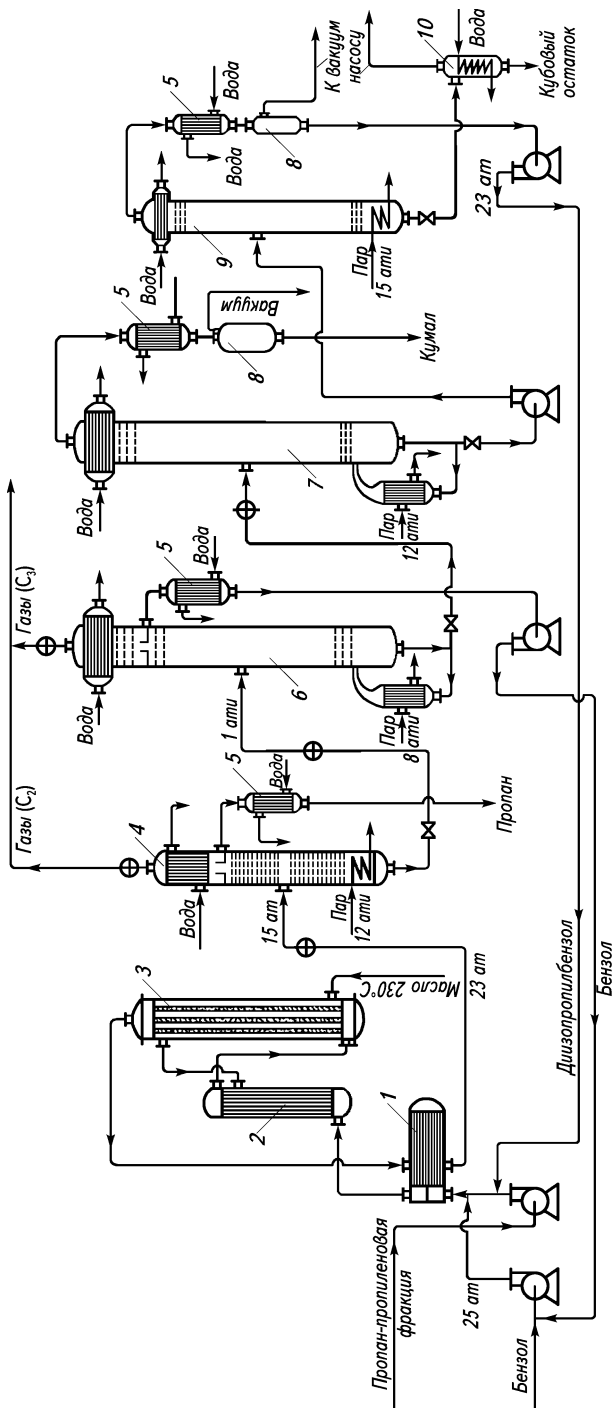


Рис. 6.27. Схема производства изопропилбензола (кумола) методом парофазного алкилирования бензола:

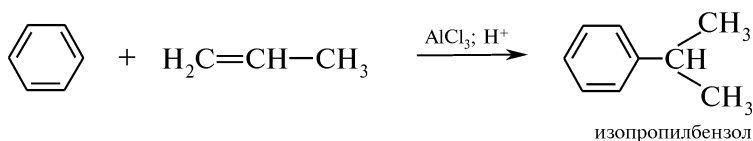
1 — теплообменник; 2 — подогреватель; 3 — подогреватель; 4 — контактный аппарат; 5 — пропановая колонна; 6 — бензольная колонна; 7 — изопропилбензольная колонна; 8 — вакуум-сборники; 9 — вакуум-сборники; 10 — вакуум-сборник с охлаждением

В редуكتور заливают 3 %-ный водный раствор анилина, полученный в предыдущей операции, засыпают чугунные стружки, при вращающейся мешалке вводят хлороводородную кислоту и подают острый пар. Когда содержимое редуктора разогреется до 100 °С, начинают постепенно добавлять нитробензол. По окончании процесса анилиновый слой поступает на вакуум-дистилляцию.

Описанный способ не лишен недостатков (громоздкость процесса, большие потери анилина, неудобство использования чугунных стружек), поэтому широкое распространение приобретает каталитическое восстановление нитробензола водородом в присутствии гидрирующих катализаторов в газовой фазе.

VI.9. АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Производство изопропилбензола (кумола). Изопропилбензол (кумол) в промышленных условиях получают алкилированием бензола пропиленом в жидкой фазе в присутствии алюминия хлорида и серной кислоты методом парофазного алкилирования (рис. 6.27):



Для алкилирования можно использовать пропан-пропиленовую фракцию газов крекинга, содержащую 20—30 % пропилена. Процесс проводят при температуре 250—300 °С и давлении 25 ат (2,53 МПа). Тепло реакции отводится маслом, циркулирующим в охлаждающей системе. Парообразные продукты реакции ректифицируют, изопропилбензол отгоняют. Выход продукта (считая на исходный бензол) составляет 90—93 % от теоретического.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ И МЕРЫ ПО ОКАЗАНИЮ ПЕРВОЙ МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ

К практическим занятиям в химической лаборатории студенты допускаются только после подробного инструктажа по технике безопасности и пожарной безопасности.

Каждый работающий в лаборатории должен знать месторасположение средств пожаротушения и уметь ими пользоваться, знать, где находится аптечка и уметь оказать первую медицинскую помощь при различных травмах.

В химической лаборатории при выполнении экспериментальной работы должны находиться не менее двух человек.

К выполнению экспериментальной части приступают лишь после тщательного ознакомления с химической посудой, техникой выполнения опытов, свойствами, назначением используемых реагентов и растворителей, а также правилами работы с электро- и газонагревательными приборами.

На рабочем месте должны находиться только необходимые реактивы, приборы и тетрадь для записи результатов работы.

Перед использованием стеклянной и фарфоровой посуды проверяют ее чистоту и целостность. Запрещается работать с посудой, имеющей сколы, трещины, глубокие царапины.

Все операции с легковоспламеняющимися жидкостями, концентрированными кислотами и щелочами, опыты с образованием газообразных продуктов и работу с металлическим натрием следует проводить только в вытяжном шкафу, при необходимости пользуясь средствами индивидуальной защиты (маска, очки, противогаз, перчатки и т. п.). Запах вещества в пробирке или баллоне определяют, осторожно направляя пары к себе легким движением руки. *Разбавление кислот следует производить приливанием кислоты к воде, а не наоборот!* Сливать концентрированные кислоты и щелочи, органические растворители необходимо только в специальные склянки для сливов.

Следует не допускать нагревания колб с легковоспламеняющимися жидкостями на открытом огне, избегать попадания воды на разогретые внешние поверхности стеклянных сосудов, аккуратно и бережно обращаться с лабораторной посудой и оборудованием.

Категорически запрещено нагревание веществ в герметично закупоренных сосудах (*опасность взрыва!*). Во избежание выброса кипящей жидкости из реакционного сосуда необходимо проводить нагревание равно-

мерно, заранее поместив на дно сосуда 2—3 кипяtilьных камешка (ку-сочки пористого неорганического материала).

Нагревание пробирок с веществами следует проводить при периоди-ческом встряхивании, отверстие пробирки должно быть направлено в сто-рону от себя и других работающих.

Брать и переносить склянки с веществами следует охватывая их сбо-ку, а не за горловину.

Нельзя оставлять без присмотра работающие лабораторные установки и включенные приборы.

В лаборатории категорически запрещается пить воду из химической посуды, принимать пищу, курить.

После окончания работы необходимо тщательно вымыть и поставить сушиться посуду, расставить штангласы и склянки по местам, вытереть рабочую поверхность стола, закрыть газовые и водопроводные краны, выключить электроприборы и вытяжную вентиляцию.

В случае возникновения пожарной ситуации в лаборатории следует от-ключить газ, электроприборы, вытяжную вентиляцию и убрать все горячие вещества из зоны огня.

Необходимо принять срочные меры по ликвидации огня, используя огнетушители, песок или асбестовое одеяло. Не следует заливать пламя водой, так как во многих случаях это приводит к расширению зоны пожа-ра. Только растворимые в воде вещества (спирт, ацетон и др.) гасят водой. В случае воспламенения одежды не следует бежать, необходимо набросить на пострадавшего халат, асбестовое одеяло, находящееся на виду в дос-тупном месте.

Оказание доврачебной помощи пострадавшему — обязанность каждого! При оказании помощи первоначально следует устранить причину трав-мы: отключить электросеть, погасить пламя, удалить из раны осколки или вещество, вызвавшее ожог, и т. д. Необходимо создать пострадавшему условия для наиболее удобного положения тела и оказать первую меди-цинскую помощь.

При порезах стеклом надо удалить пинцетом осколки стекла и про-мыть рану 3 %-ным раствором водорода пероксида. Кожу вокруг пореза смазать 5 %-ным раствором йода и наложить стерильную повязку. При сильных кровотечениях наложить жгут, прикрепив записку с точным ука-занием времени наложения, и направить пострадавшего к врачу.

При термических ожогах I степени (покраснение) обожженные участ-ки следует охладить проточной водой, а при более обширных и тяжелых ожогах до оказания квалифицированной медицинской помощи — нало-жить сухую асептическую повязку. Нельзя снимать с обожженного участка кожи остатки обгоревшей одежды.

При ожогах концентрированными кислотами пораженные участки кожи необходимо обильно промыть водой в течение 10—15 мин, а затем обработать 2 %-ным раствором натрия гидрокарбоната и вновь промыть водой.

При ожогах концентрированными щелочами обожженный участок сле-дует промыть большим количеством воды, затем — 1 %-ным раствором уксусной кислоты.

При попадании кислот или щелочей в глаза их следует немедленно про-мыть водой в течение 10—15 мин, затем, в случае попадания кислоты,— 2 %-ным раствором натрия гидрокарбоната, а при попадании щелочи —

изотоническим раствором натрия хлорида в течение 30—60 мин. После тщательного промывания глаз следует обратиться к врачу.

При ожогах фенолом обожженный участок необходимо растереть глицирином до восстановления естественного цвета кожи.

При отравлениях газообразными веществами вынести пострадавшего на свежий воздух, создать ему абсолютный покой и вызвать врача.

При поражениях электричеством следует отключить силовую электросеть и, пользуясь деревянными или пластмассовыми предметами, освободить пострадавшего от соприкосновения с электропроводкой. Необходимо обеспечить пострадавшему полный покой и привести его в сознание.

В случае прекращения дыхания или сердцебиения необходимо провести искусственное дыхание и непрямой массаж сердца и не прекращать эти операции до полного восстановления функций или до прибытия медицинских работников.

Приложение 2

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛЬЗОВАНИИ СПРАВОЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРОЙ

Проведение любого эксперимента или синтеза базируется на использовании опыта, накопленного ранее другими исследователями. Поэтому, прежде чем приступать к экспериментальной работе, студент должен научиться работать со справочной и научной литературой.

Все источники научной информации по химии подразделяют на два типа: первичные и вторичные. К *первичным источникам* относят оригинальные статьи в журналах и сборниках научных статей, а также патенты. *Вторичные источники* информации — это обзорные статьи и монографии по отдельным аспектам органической химии, руководства, справочники и реферативные журналы. Использование вторичных источников информации значительно облегчает литературный поиск, дает возможность получить необходимые сведения о способах получения, физических и химических свойствах изучаемого вещества, а также о состоянии текущих исследований в данной отрасли. Кроме того, вторичные издания более доступны широкому кругу химиков, особенно в настоящее время, когда многие издания выходят в электронном виде (в виде компакт-дисков) или доступны через Internet.

СПРАВОЧНИК БЕЙЛЬШТЕЙНА

Основным систематическим справочником органических соединений служит справочник Бейльштейна. Первое издание его было подготовлено профессором Петербургского технологического института Ф. Ф. Бейльштейном. Справочник был издан в 1881—1882 годах в двух томах на немецком языке и включал описание около 15000 органических соединений. По мере развития синтетической органической химии справочник дополнялся данными о новых веществах.

С 1918 года издается четвертое издание справочника, которое состоит из основного и пяти дополнительных выпусков. Тома пятого дополнительного выпуска продолжают издаваться в настоящее время.

Основной выпуск состоит из 27 томов и описывает соединения, данные о которых содержатся в химических журналах, вышедших до 1910 года. Первый дополнительный выпуск включает 31 том и охватывает литературные данные с 1910 по 1919 год. Во втором дополнительном выпуске, состоящем из 29 томов, систематизированы данные, опубликованные с 1920 по 1929 год. Третий и четвертый дополнительные выпуски охватывают литературу, опубликованную с 1930 по 1959 год. Причем первые 16 томов этих выпусков выходили отдельно, а семнадцатый и последующие — объединенные для этих выпусков. Пятый дополнительный выпуск начал издаваться на английском языке и охватывает литературу с 1960 года.

Органические соединения в справочнике Бейльштейна расположены в соответствии со специально разработанной *классификацией*. Все вещества распределены по трем разделам: I — ациклические соединения; II — изоциклические (карбоциклические) соединения; III — гетероциклические соединения.

Согласно классификации все заместители, кроме галогенов, нитро-, нитрозо- и азидогрупп, являются функциональными. Соединения с функциональными группами образуют классы соединений, на которые подразделены все три раздела. При наличии в соединениях одних только нефункциональных заместителей эти соединения рассматриваются в разделе «Углеводороды».

Классы органических соединений разделены на группы, которым присвоены *систематические номера*. Систематические номера присваиваются отдельным наиболее важным и хорошо изученным соединениям или группе родственных веществ.

В начале каждого тома справочника приведен список сокращенных названий журналов и условных обозначений, в конце — предметный указатель.

В *сводных предметных указателях* названия органических соединений расположены в алфавитном порядке. Около каждого названия приведены номер тома, а затем страницы, где описано данное соединение (цифра без скобок указывает страницу в томе основного выпуска, цифра в скобках — страницу в томе дополнительного выпуска).

Вверху на каждой странице всех дополнительных выпусков жирным шрифтом указан номер страницы основного выпуска, на которой описаны соединения с теми же систематическими номерами, что облегчает перекрестный поиск соединений.

В первом и во втором дополнительных выпусках имеются *формульные указатели*. Сводный формульный указатель для томов основного и первого дополнительного выпусков составлен по *системе Рихтера*. По этой системе вначале приводятся формулы всех соединений с одним атомом углерода и атомом любого другого элемента, затем с одним углеродным атомом и двумя атомами других элементов и т. д. Далее указаны вещества с двумя углеродными атомами и одним, двумя и т. д. атомами других элементов. В молекулярных формулах атомы располагаются в следующей последовательности: С, Н, О, N, Cl, Br, I, F, S, P, As, а затем символы остальных элементов в алфавитном порядке. После молекулярной формулы в указателе приводится название вещества, том и страница, где оно описано.

В сводном формульном указателе второго дополнительного выпуска молекулярные формулы составлены и размещены в соответствии с *сис-*

темой Хилла, которая в настоящее время является общепринятой и используется во всех химических изданиях. При составлении молекулярной формулы соединения после атомов углерода и водорода следуют атомы всех других элементов в алфавитном порядке. Составленные таким образом формулы располагаются в порядке увеличения количества атомов углерода, при их одинаковом количестве — в порядке увеличения количества атомов водорода. Молекулярные формулы, содержащие одинаковое число атомов углерода и водорода, размещаются в алфавитном порядке символов других содержащихся в них элементов. После молекулярной формулы приводится название соединения и ссылка на том, выпуск и страницу справочника.

Все данные о строении, методах получения и свойствах органических соединений, приведенных в справочнике Бейльштейна, сопровождаются ссылками на первичные источники информации. Ссылка, заключенная в скобки, содержит фамилии авторов работы, название журнала, том и страницу.

РЕФЕРАТИВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Chemical Abstracts (С. А.) Журнал издается Американским химическим обществом, выходит два раза в месяц и является в настоящее время основным реферативным журналом в мире. Он реферировал статьи химических журналов и патентную информацию. Монографии журнал указывает в предметном указателе.

Каждый реферат содержит: полное название оригинальной статьи; фамилии авторов (юридические лица для патентов); адрес организации, где выполнена работа; сокращенное название журнала, том, страницу и год издания; ссылку на реферат предыдущей статьи; текст реферата; фамилию референта.

Ежегодно издаются: указатель авторов (Author Index), предметный указатель (Subject Index), указатель по формулам (Formula Index), указатель номеров патентов (Numeral patent). За каждое десятилетие выпускаются сводные указатели. В указателях С. А. при номерах страниц ссылок ставятся буквы *a, b, c, d, e, f, g, h, l*, которые указывают, в какой части страницы журнала, разделенной на 9 частей, следует искать ссылку. Буква «Р» перед номером страницы обозначает, что реферировался патент. С 1967 года рефераты даются со сквозной нумерацией, поэтому в указателе даются ссылки не на страницы, а на номер реферата.

Указатель авторов. В основной ссылке с указанием страницы приводится фамилия первого автора, фамилии остальных авторов даны в указателе со ссылкой на первого.

Предметный указатель систематизирован по понятиям, классам соединений и отдельным веществам.

Названия органических соединений приводятся по *номенклатуре*, принятой в С. А.:

1. Название соединения определяется его главной функциональной группой.

2. При наличии в соединении двух и более функциональных групп одна выбирается как главная, название остальных групп указывается после основного названия. Например, соединение $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ называется бензойная кислота, хлоро-. Следует отметить, что конвертирова-

ние названий используется в основном в предметном указателе. В тексте рефератов это соединение будет называться хлорбензойной кислотой.

3. Если для данного соединения возможны несколько способов нумерации углеродной цепи, то выбирается тот, при котором атом углерода с главной функциональной группой получает наименьший номер. Далее по старшинству следуют: двойная связь, тройная связь, точка соединения (в бициклических соединениях), остальные заместители.

Предметным указателем удобно пользоваться при подборе литературы по общим вопросам. При поиске конкретного органического соединения целесообразно использовать формульный указатель.

Формульный указатель. Формулы составляются и располагаются по системе Хилла. Указатель включает органические и неорганические вещества, их соли. Неорганические соли органических кислот, а также продукты присоединения неорганических соединений к органическим приводятся при соединениях, производными которых они являются. Исключение — соли муравьиной, уксусной и щавелевой кислот, которые приводятся самостоятельно.

Указатель номеров патентов. Номера патентов систематизированы по странам. Приводится номер патента и ссылка на страницу С. А., где находится реферат патента.

Более подробную информацию о журнале Chemical Abstracts можно получить на веб-странице Американского химического общества ([http:// info.cas.org](http://info.cas.org)).

Реферативный журнал «Химия» (РЖХим). Журнал выходит на русском языке с 1953 года. Помимо рефератов периодической литературы он содержит и краткие рефераты новых книг, монографий, брошюр и других неперiodических изданий. Имеются *полные авторские, предметные и формульные указатели*, которые составлены подобно описанному выше указателям С. А.

Рефераты в каждом выпуске РЖХим распределяются по девяти основным разделам, каждый из которых имеет свои подразделы. Далее следуют раздел, посвященный новым книгам, авторский указатель и указатель патентов.

Рефераты располагаются в систематическом порядке, однако не все разделы обязательно представлены в каждом выпуске. Внутри каждого из разделов рефераты размещены в следующем порядке: журнальные статьи, книги, рецензии, диссертации и патенты. Теоретическая часть работы реферировается сжато, экспериментальные данные приводятся подробно, указываются константы химических соединений. Структурные формулы и литературные сноски, имеющиеся в статье, в реферате приводятся выборочно.

Каждый реферат имеет номер, который содержит следующие данные: номер журнала, буквенный индекс основного раздела, номер реферата. Например, номер 5Ж252 означает, что реферат находится в 5-м номере журнала, в разделе Ж (органическая химия), порядковый номер 252.

ХИМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ

После поиска ссылок, проведенного по реферативной литературе и электронным базам данных, необходимо подробно изучить методики синтеза и физико-химические свойства изучаемых соединений по оригинальным статьям, указанным в этих ссылках.

Ниже приведены наиболее известные журналы, посвященные различным аспектам органической химии:

- «Журнал органической химии» (ЖОрХ);
- «Химия гетероциклических соединений» (ХГС);
- “Journal of Heterocyclic Chemistry” (J. Heterocycl. Chem.);
- “Journal of Chemical Society, Perkin Transaction, Part I, II” (J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, II);
- “Journal of Organic Chemistry” (J. Org. Chem.);
- “Journal für praktische Chemie” (J. Prakt. Chem.);
- “Heterocycles”;
- “Organic Magnetic Resonance” (Org. Magn. Res.);
- “Organic Mass Spectrometry” (Org. Mass Spectr.);
- “Organic Preparation and Procedures” (Org. Prep. Proc.);
- “Synthesis”;
- “Tetrahedron”;
- “Tetrahedron Letters” (Tetrahedron Lett.);
- “Synthetic Communications” (Synth. Commun.).

Методики синтеза, физические константы и спектральные данные органических соединений публикуются также в общехимических и некоторых других журналах (например, посвященных проблемам медицинской, биоорганической и фармацевтической химии):

- «Вісник фармації»;
- «Журнал общей химии» (ЖОХ);
- «Український хімічний журнал» (Укр. хім. журн.);
- «Фармацевтичний журнал» (Фармац. журн.);
- «Фізіологічно активні речовини»;
- «Химико-фармацевтический журнал» (Хим.-фарм. журн.);
- “Archiv der Pharmazie” (Arch. Pharm.);
- “Bulletin of the Chemical Society of Japan” (Bull. Chem. Soc. Jap.);
- “Bioorganic and Medicinal Chemistry” (Bioorg. Med. Chem.);
- “Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters” (Bioorg. Med. Chem. Lett.);
- “Chemical Letters” (Chem. Lett.);
- “Chemical and Pharmaceutical Bulletin” (Chem. Pharm. Bull.);
- “European Journal of Medicinal Chemistry” (Eur. J. Med. Chem.);
- “Journal of the American Chemical Society” (J. Am. Chem. Soc.);
- “Journal of Medicinal Chemistry” (J. Med. Chem.).

К наиболее известным журналам, которые публикуют обзоры по органической химии, относятся:

- «Успехи химии» (Усп. хим.);
- “Chemical Reviews” (Chem. Rev.);
- “Chemical Society Reviews” (Chem. Soc. Rev.).

Необходимо отметить, что в настоящее время все ведущие химические журналы представлены в Internet. Некоторые из них размещают на своих сайтах содержание выходящих номеров (ХГС), а многие — полные версии публикуемых статей в *pdf*-формате (J. Org. Chem., Tetrahedron, J. Prakt. Chem. и др.).

ПАТЕНТНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Поиск патентов проводят по реферативным журналам (С. А. и РЖХим), а также по специальным изданиям:

- «Изобретения стран мира»;

«Изобретения»;
«Промислова власність».

Кроме того, удобно проводить поиск патентов, используя патентную базу американского сервера Delphion Intellectual Property Network (<http://www.delphion.com>). Поиск возможен по ключевым словам, фамилиям авторов и номерам патентов. База содержит информацию о патентах США, Японии, европейских и мировых патентах. Кроме того, доступны полные тексты патентов за последние 20 лет.

Также можно использовать ресурсы серверов Европейского патентного бюро [European Patent Office] (<http://www.epo.co.at>) и Всемирной организации интеллектуальной собственности [World Intellectual Property Organization] (<http://www.uncaps.unsystem.org>).

Тексты остальных патентов необходимо заказывать через научные библиотеки и патентные бюро.

СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. — М.: Химия, 1976.

Гетероциклические соединения: В 8 т.— М.: Мир, 1948—1969.

Ионин Б. М., Еришов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии.— М.: Химия, 1983.

Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений.— М.: Высш. шк., 1984.

Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру: Пер. с англ. / Под ред. В.М. Потапова и Р.А. Лидина.— М.: Химия, 1983.

Мищенко Г. Л., Вацуро К. В. Синтетические методы в органической химии.— М.: Химия, 1982.

Номенклатурные правила ИЮПАК по химии: В 4 т.: Пер. с англ. / Под ред. Л. А. Яновской.— М.: ВИНТИ, 1979—1985.

Органические реакции: [Сб. 1—18].— М.: Иностр. л-ра, 1948—1970.

Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии.— Л.: Химия, 1972.

Свойства органических соединений / Под ред. А. А.Потехина.— Л.: Химия, 1984.

Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: Реакции и синтеза в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: Пер. с нем.— М.: Мир, 1999.

Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза: В 7 т.: Пер. с англ.— М.: Мир, 1970—1978.

Химическая энциклопедия: В 5 т. / Редкол.: Н. С. Зефилов и др. — М.: Большая российская энцикл., 1988—1998.

Штерн Э., Тиммонс К. Электронная адсорбционная спектроскопия в органической химии.— М.: Мир, 1974.

ЛИТЕРАТУРА ПО ОБЩИМ ВОПРОСАМ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций.— М.: Мир, 1977.

Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия: Пер. с нем. / Под ред. В. М. Потапова.— М.: Химия, 1979.

- Ингольд К.* Теоретические основы органической химии: Пер. с англ. / Под ред. И. П. Белецкой.— М.: Мир, 1973.
- Кери Ф., Сандберг Р.* Углубленный курс органической химии: В 2 кн.: Пер. с англ. / Под ред. В. М. Потапова.— М.: Химия, 1981.
- Марч Дж.* Органическая химия. Реакции, механизмы и структура: Углубленный курс для ун-тов и хим. вузов: В 4 т. — М.: Мир, 1987—1988.
- Матье Ж., Панико Р.* Курс теоретических основ органической химии: Пер. с франц. / Под ред. Л. А. Яновской.— М.: Мир, 1975.
- Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс: Пер. с англ. / Под ред. В.Ф. Травеня.— 4-е изд.— М.: Химия, 1991.
- Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия: Пер. с англ. / Под ред. И.К. Коробицыной.— М.: Мир, 1974.
- Нейланд О. Я.* Органическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов.— М.: Высш. шк., 1990.
- Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.* Начала органической химии: В 2 кн.— 2-е изд., перераб. — М.: Химия, 1974.
- Общая органическая химия: В 12 т.: Пер. с англ. / Под общей ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса.— М.: Химия, 1981—1988.
- Робертс Дж., Касерио М.* Основы органической химии: В 2 кн.: Пер. с англ. / Под ред. А. Н. Несмеянова.— М.: Мир, 1968.
- Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова: Учеб. для студ. хим. спец. вузов.— 2-е изд., перераб.— Л.: Химия, 1991.
- Терней А.* Современная органическая химия: В 2 т.: Пер. с англ./ Под ред. Н.Н. Суворова.— М.: Мир, 1981.

Приложение 3

РЕАКТИВЫ И КРАТКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЮ

Алюминия оксид (Al_2O_3 , *М. м.* = 101,96). Белый кристаллический порошок, поглощающий воду, но практически нерастворимый в ней.

Аммиак (NH_4OH , *М. м.* = 35,05), концентрированный раствор. Прозрачная бесцветная жидкость с характерным острым запахом.

Аммиак, 10 %-ный водный раствор. 425 мл 25 %-ного раствора аммиака ($d_4^{20} = 0,91$) помещают в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Аммония нитрат (NH_4NO_3 , *М. м.* = 80,04). Белый кристаллический порошок, растворим в воде.

Аммония роданид (NH_4SCN , *М. м.* = 76,12), 5 %-ный водный раствор. 50 г аммония роданида растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Аммония роданид, 20 %-ный водный раствор. 20 г аммония роданида растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Аммония хлорид (NH_4Cl , *М. м.* = 53,49), 10 %-ный водный раствор. 100 г аммония хлорида растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят водой до метки.

Ацетамид (CH_3CONH_2 , $M. m. = 59,07$), 10 %-ный водный раствор. 10 г ацетамида растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Бария гидроксид ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $M. m. = 315,48$), насыщенный (~5,5 %) водный раствор. 70 г кристаллогидрата бария гидроксида встряхивают в 1 л воды, дают отстояться и сливают прозрачный раствор.

Белок яичный, водный раствор. Белок куриного яйца отделяют от желтка и энергично взбалтывают со 100 мл воды. Полученный раствор фильтруют и хранят в холодильнике.

Бром (Br_2 , $M. m. = 159,9$), 5 %-ный раствор в тетрахлорметане. 16 мл брома ($d_4^{20} = 3,14$) разбавляют тетрахлорметаном в мерной колбе до объема 1 л.

Бром, 1 %-ный раствор в тетрахлорметане. 3,2 мл брома ($d_4^{20} = 3,14$) разбавляют тетрахлорметаном в мерной колбе до 1 л.

Бромная вода (насыщенный раствор брома в воде). 11 мл брома ($d_4^{20} = 3,14$) растворяют в 1 л воды; для повышения растворимости брома добавляют 10 г калия бромиды.

Водорода пероксид (H_2O_2 , $M. m. = 34,02$), 5 %-ный водный раствор. 17 мл 30 %-ного водорода пероксида разбавляют водой до объема 100 мл. Раствор хранят в склянках из темного стекла.

Гидрохинон (1,4-дигидроксибензол, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $M. m. = 110,11$), 1 %-ный водный раствор. 1 г гидрохинона растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 50 мл воды и доводят раствор водой до метки. Полученный раствор оставляют на 24 ч, при этом часто взбалтывают, затем фильтруют. Хранят в хорошо закупоренных сосудах из оранжевого стекла, в защищенном от света месте.

D-глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $M. m. = 108,16$), 5 %-ный водный раствор. 5 г кристаллической D-глюкозы растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки. Полученный раствор следует прокипятить

D-глюкоза, 0,5 %-ный водный раствор. 0,5 г кристаллической D-глюкозы растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки. Полученный раствор следует прокипятить. Растворы готовят не менее чем за 12 ч до начала использования.

Железа (II) сульфат (FeSO_4 , $M. m. = 151,87$), 5 %-ный водный раствор. 50 г железа (II) сульфата растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в 500 мл свежeproкипяченной и охлажденной воды, добавляют 100 мл концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора водой до метки.

Железа (III) хлорид ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M. m. = 270,30$), 1 %-ный водный раствор. 17 г кристаллогидрата железа (III) хлорида растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в 500 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной хлороводородной кислоты и доводят объем раствора водой до метки.

Известь натронная (смесь NaOH , $M. m. = 40,00$ и CaO , $M. m. = 56,08$). Белая пористая масса — кусочки разной величины. Жадно поглощает влагу и углерода (IV) оксид. Погложительная способность — не менее 20 % (мас. д.) углерода (IV) оксида.

Индигокармин ($\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2(\text{SO}_3 \text{Na})_2$, $M. m. = 466,37$), 0,5 %-ный водный раствор. 2,5 г индигокармина растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Йод (I_2 , $M. m. = 253,8$) в калия йодиде (KI , $M. m. = 166,01$), водный раствор. 50 г калия йодида растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в 200 мл воды и добавляют 10 г йода; после растворения доводят объем раствора водой до метки.

Калия бромид (KBr , $M. m. = 119,01$). Бесцветные либо белые блестящие кристаллы или мелкокристаллический порошок без запаха, соленого вкуса. Растворим в 1,7 частях воды, малорастворим в спирте.

Калия гидроксид (KOH , $M. m. = 56,11$), 5 %-ный водный раствор. 50 г калия гидроксида растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в 350 мл дистиллированной прокипяченной воды, происходит разогревание раствора. После охлаждения доводят объем раствора водой до метки.

Калия гидроксид, 3 %-ный водный раствор. Готовят аналогично при растворении 30 г калия гидроксида в 300 мл воды и доводят объем до 1 л.

Калия гидроксид, 2,5 %-ный водно-спиртовый раствор. 33 г калия гидроксида растворяют в 450 мл воды в мерной колбе емкостью 1 л и доводят объем раствора спиртом до метки. Раствор оставляют на 24 ч, сливают прозрачную жидкость с осадка в стеклянный сосуд с хорошо подобранной резиновой пробкой.

Калия гидросульфат ($KHSO_4$, $M. m. = 136,17$). Бесцветные прозрачные кристаллы, легко растворимые в воде.

Калия дихромат ($K_2Cr_2O_7$, $M. m. = 294,19$), 10 %-ный водный раствор. 20 г калия дихромата растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Калия дихромат, 5 %-ный водный раствор. 10 г калия дихромата растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Калия йодид (KI , $M. m. = 166,01$). Бесцветные или белые кубические кристаллы или белый мелкокристаллический порошок без запаха, солено-горького вкуса. Во влажном воздухе сыреет. Растворим в 0,75 частях воды, в 12 частях спирта и в 2,5 частях глицерина.

Калия йодид, 10 %-ный водный раствор. 50 г калия йодида растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Калия йодид, 5 %-ный водный раствор. 25 г калия йодида растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Калия йодид, 2 %-ный водный раствор. 10 г калия йодида растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Калия йодид, 1 %-ный водный раствор. 5 г йодида калия растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Калия перманганат ($KMnO_4$, $M. m. = 158,04$), 5 %-ный водный раствор. 25 г калия перманганата растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Калия перманганат, 2 %-ный водный раствор. 10 г калия перманганата растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Калия перманганат, 1 %-ный водный раствор. 5 г калия перманганата растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Калия перманганат, 0,5 %-ный водный раствор. 0,5 г калия перманганата растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки. Полученные растворы хранят в склянках из темного стекла с притертыми пробками в защищенном от света месте.

Калия ферроцианид (Железистосинеродистый калий. Желтая кровяная соль. $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, *М. м.* = 422,4). Кристаллы лимонно-желтого цвета. Легкорастворимы в воде, нерастворимы в спирте и эфире. Свежеприготовленный раствор (1 : 20) имеет нейтральную реакцию. От прибавления раствора соли к подкисленному хлороводородной кислотой раствору железа (III) хлорида отделяется темно-синий осадок берлинской лазури.

Калия хлорат (бертолетова соль, $KClO_3$, *М. м.* = 122,55). Бесцветные блестящие кристаллы, растворимые в воде.

Калия хлорат, 2 %-ный водный раствор. 10 г калия хлората растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Кальция карбид (CaC_2 , *М. м.* = 64,10). Порошок или комки серого цвета с характерным запахом; гигроскопичен.

Кальция хлорид ($CaCl_2$, *М. м.* = 110,99), 5 %-ный водный раствор. 25 г кальция хлорида растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Кислота азотная концентрированная (HNO_3 , *М. м.* = 63,01). Бесцветная или слегка желтоватая прозрачная жидкость. Плотность 1,372—1,405. Содержание азотной кислоты 61—68 %.

Кислота азотная, 20 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л к 200 мл воды постепенно прибавляют 247,7 мл азотной кислоты ($d_4^{20} = 1,390$) и доводят водой до метки.

Кислота азотная, 5 %-ный водный раствор. 61,93 мл азотной кислоты ($d_4^{20} = 1,390$) доводят водой в мерной колбе емкостью 1 л до метки.

Кислота α -аминоуксусная (глицин, гликокол, NH_2CH_2COOH , *М. м.* = 75,07), 1 %-ный водный раствор. 1 г глицина растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Кислота винная ($(C_2H_4(OH)COOH)_2$, *М. м.* = 150,09), 15 %-ный водный раствор. 15 г винной кислоты растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Кислота йодная (HI_4 , *М. м.* = 191,91), 0,5 %-ный водный раствор. 0,5 г парапериодной кислоты растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора водой до метки.

Кислота ортоборная (борная) (H_3BO_3 , *М. м.* = 61,84). Бесцветные, блестящие, слегка жирные на ощупь чешуйки или мелкий кристаллический порошок без запаха. Летуч с парами воды и спирта. При продолжительном нагревании (до 100 °С) теряет часть воды, переходя в метаборную кислоту (HBO_2), при более сильном нагревании образуется стекловидная сплавленная масса, которая при дальнейшем нагревании, вспениваясь, теряет всю воду, оставляя борный ангидрид (B_2O_3). Водные растворы имеют слабокислую реакцию. Растворима в 25 частях воды, в 4 частях кипящей воды, в 25 частях спирта и медленно — в 7 частях глицерина.

Кислота пикриновая (2,4,6-тринитрофенол, *M. м.* = 229,11), насыщенный водный раствор. 1,5 г пикриновой кислоты растворяют в 100 мл воды.

Кислота серная концентрированная (H_2SO_4 , *M. м.* = 98,08). Бесцветная маслянистая прозрачная жидкость ($d_4^{20} = 1,83-1,84$). При смешивании концентрированной серной кислоты с другими жидкостями следует осторожно добавлять кислоту к жидкости.

Кислота серная разведенная. Серной кислоты концентрированной — 1 часть, воды — 5 частей. В фарфоровый или стеклянный сосуд отвешивают воду и к ней понемногу, при помешивании, прибавляют кислоту. Прозрачная бесцветная жидкость без запаха.

Внимание! При приготовлении растворов приливают кислоту в воду, а не наоборот!

Кислота серная, 20 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л к 500 мл воды добавляют 128 мл концентрированной серной кислоты ($d_4^{20} = 1,84$) и доводят объем раствора водой до метки.

Кислота серная, 10 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л к 500 мл воды добавляют 64 мл концентрированной серной кислоты ($d_4^{20} = 1,84$) и доводят объем раствора водой до метки.

Кислота серная, 5 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л к 500 мл воды добавляют 32 мл концентрированной серной кислоты ($d_4^{20} = 1,84$) и доводят объем раствора водой до метки.

Кислота хлороводородная концентрированная (HCl , *M. м.* = 36,46). Дымящая бесцветная прозрачная жидкость ($d_4^{20} = 1,174-1,190$).

Кислота хлороводородная, 25 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л к 300 мл воды добавляют 623 мл концентрированной хлороводородной кислоты ($d_4^{20} = 1,19$) и доводят объем раствора водой до метки.

Кислота хлороводородная, 20 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л к 300 мл воды добавляют 498,4 мл концентрированной хлороводородной кислоты ($d_4^{20} = 1,19$) и доводят объем раствора водой до метки.

Кислота хлороводородная, 10 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л к 500 мл воды добавляют 249,2 мл концентрированной хлороводородной кислоты ($d_4^{20} = 1,19$) и доводят объем раствора водой до метки.

Кислота хлороводородная, 5 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л к 500 мл воды добавляют 124,6 мл концентрированной хлороводородной кислоты ($d_4^{20} = 1,19$) и доводят объем раствора водой до метки.

Кобальта хлорид ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *M. м.* = 237,93), 5 %-ный водный раствор. 25 г кобальта хлорида растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды, прибавляют 2 мл хлороводородной кислоты и доводят объем раствора водой до метки.

Крахмальный клейстер (0,5 %-ный водный раствор крахмала). 5 г крахмала размешивают в 45 мл холодной воды, при помешивании быстро выливают в нагретый до кипения раствор натрия хлорида (250 г соли в 700 мл воды) и кипятят несколько минут до образования однородного клейстера.

Лактоза ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, *M. м.* = 342,30), 1 %-ный водный раствор. 1 г лактозы растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки. Во избежание быстрой порчи раствор следует прокипятить.

Меди (II) оксид (CuO , *M. м.* = 79,55). Порошок черного цвета.

Меди (II) сульфат ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *M. м.* = 249,68), 10 %-ный водный раствор. 156,25 меди (II) сульфата пятиводного растворяют в мерной кол-

бе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Меди (II) сульфат, 5 %-ный водный раствор. 78,13 г меди (II) сульфата пятияводного растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Меди (II) сульфат, 3 %-ный водный раствор. 46,88 г меди (II) сульфата пятияводного растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Меди (II) сульфат, 2 %-ный водный раствор. 31,25 г меди (II) сульфата пятияводного растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Меди (I) хлорид (CuCl, *М. м.* = 98,99), аммиачный раствор. 1 г меди (I) хлорида растворяют в 100 мл воды и добавляют около 10 мл 25 %-ного водного раствора аммиака. Для предохранения реактива от окисления на дно склянки помещают кусочек медной проволоки. Если реактив приобретает синюю окраску, то его обесцвечивают путем добавления гидроксиламина гидрохлорида.

Метиламин (CH₃NH₂, *М. м.* = 31,06), 25 %-ный водный раствор.

Натрий металлический (Na, *Ат. м.* = 22,99). Мягкий, блестящий металл серебристого цвета, легко режущийся ножом. При соприкосновении с влажным воздухом окисляется и тускнеет. Бурно реагирует с водой, образуя водород и натрия гидроксид, растворяется в абсолютном спирте с образованием водорода и натрия этилата. Куски металлического натрия помещают в посуду с хорошо закрывающейся пробкой и заливают керосином. Перед работой с натрия удаляют керосин с помощью фильтровальной бумаги.

Натрия ацетат безводный (CH₃COONa, *М. м.* = 82,00). Обезвоживание натрия ацетата проводят в фарфоровой чашке на песчаной бане. Сначала соль плавится в своей кристаллизационной воде, образуя бесцветный раствор. Затем происходит затвердевание в виде белой массы, которая вновь расплавляется при 319 °С с потемнением раствора (следует избегать перекаливания). Для проверки отсутствия разложения растворяют кусочек сплава в воде и добавляют 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Допустимо лишь незначительное изменение окраски раствора (розовеет).

Натрия ацетат, 5 %-ный водный раствор. 25 г натрия ацетата растворяют в 475 мл воды. Раствор в запас не готовят.

Натрия гидрокарбонат (NaHCO₃, *М. м.* = 84,01), 10 %-ный водный раствор. 100 г натрия гидрокарбоната кристаллического растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Натрия гидрокарбонат, 5 %-ный водный раствор. 50 г натрия гидрокарбоната кристаллического растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в большом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Натрия гидроксид (NaOH, *М. м.* = 40,00), 40 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 400 г натрия гидроксида кристаллического в 100 мл прокипяченной дистиллированной воды. Происходит разогревание раствора. После охлаждения доводят объем раствора прокипяченной дистиллированной водой до метки. Раствору дают отстояться и прозрачную жидкость сливают с осадка. Аналогично готовят и другие водные растворы натрия гидроксида.

Натрия гидроксид, 35 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 350 г натрия гидроксида кристаллического в 100 мл прокипяченной дистиллированной воды. После охлаждения доводят объем раствора прокипяченной дистиллированной водой до метки.

Натрия гидроксид, 30 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 300 г натрия гидроксида кристаллического в 100 мл воды. После охлаждения доводят объем раствора прокипяченной дистиллированной водой до метки.

Натрия гидроксид, 15 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 150 г натрия гидроксида кристаллического в 100 мл воды. После охлаждения доводят объем раствора прокипяченной дистиллированной водой до метки.

Натрия гидроксид, 10 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 100 г натрия гидроксида кристаллического в 100 мл воды. После охлаждения доводят объем раствора прокипяченной дистиллированной водой до метки.

Натрия гидроксид, 0,1 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют 1 г натрия гидроксида кристаллического в 100 мл воды. После охлаждения доводят объем раствора прокипяченной дистиллированной водой до метки. Сохраняют в склянках с резиновыми пробками.

Натрия гидросульфат безводный (NaHSO_4 , *М. м.* = 120,06). Бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворяется в воде, лучше — при нагревании, не растворяется в спирте.

Натрия гидросульфид (NaHS , *М. м.* = 56,06), 20 %-ный водный раствор. 200 г натрия гидросульфида растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Натрия гидросульфит (NaHSO_3 , *М. м.* = 104,06). Устойчив только в виде растворов. Водный раствор светло-желтого цвета.

Натрия гидросульфит, насыщенный водный раствор. 200 г натрия гидросульфита растворяют в 800 мл воды.

Натрия карбонат кристаллический безводный (Na_2CO_3 , *М. м.* = 105,99). Белый зернистый гигроскопический порошок. Растворим в воде.

Натрия карбонат, 5 %-ный водный раствор. 50 г натрия карбоната растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Натрия нитрит (NaNO_2 , *М. м.* = 69,00). Белые или белые со слегка желтоватым оттенком кристаллы. Гигроскопичен. Водный раствор имеет слабощелочную реакцию. Легкорастворим в воде, труднорастворим в спирте.

Натрия нитрит, 30 %-ный водный раствор. 300 г натрия нитрита растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Натрия нитрит, 10 %-ный водный раствор. 100 г натрия нитрита растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Натрия нитрит, 5 %-ный водный раствор. 50 г натрия нитрита растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Натрия формиат (CHO_2Na , *М. м.* = 68,01), щелочной раствор. 5 г натрия формиата и 6 г натрия гидроксида растворяют в 100 мл воды.

Натрия хлорид (NaCl , *М. м.* = 58,44). Белые кубические кристаллы или белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса. Растворим в 3 частях воды, малорастворим в спирте.

α -Нафтол ($C_{10}H_7OH$, *М. м.* = 144,17), 10 %-ный спиртовой раствор. 10 г нафтола растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 40 %-ном спирте и доводят объем раствора тем же спиртом до метки.

α -Нафтол, 1 %-ный спиртовой раствор. 1 г нафтола растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 40 %-ном спирте и доводят объем раствора тем же спиртом до метки.

β -Нафтол кристаллический ($C_{10}H_7OH$, *М. м.* = 144,17). Белый или светло-серый кристаллический порошок.

β -Нафтол, 10 %-ный спиртовой раствор. 10 г нафтола растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 40 %-ном спирте и доводят объем раствора тем же спиртом до метки.

β -Нафтол, 1 %-ный спиртовой раствор. 1 г нафтола растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 40 %-ном спирте и доводят объем раствора тем же спиртом до метки.

Опилки железные (Железо восстановленное, Fe , *Ат. м.* = 55,85). Мелкий, от серого до темно-серого цвета, блестящий или матовый порошок, притягиваемый магнитом. При накаливании тлеет и переходит в черный дижелеза (III) железа (II) оксид.

Пирогаллол (1,2,3-тригидроксибензол, $C_6H_3(OH)_3$, *М. м.* = 126,11), 1 %-ный водный раствор. 1 г пирогаллола растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 50 мл воды и доводят раствор водой до метки. Полученный раствор оставляют на 24 ч, при этом часто взбалтывают, затем фильтруют. Хранят в хорошо укупореженных сосудах из оранжевого стекла, в защищенном от света месте.

Пирокатехин (1,2-дигидроксибензол, $C_6H_4(OH)_2$, *М. м.* = 110,11), 1 %-ный водный раствор. 1 г пирокатехина растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 50 мл воды и доводят раствор водой до метки. Полученный раствор оставляют на 24 ч, при этом часто взбалтывают, затем фильтруют. Хранят в хорошо укупореженных сосудах из оранжевого стекла, в защищенном от света месте.

Пыль цинковая. Тонкий голубовато-серый порошок, растворимый в разведенных серной и хлороводородной кислотах с выделением водорода.

Раствор Люголя. 0,5 г йода и 1 г калия йодида растворяют в небольшом количестве воды и разбавляют водой до 100 мл. Перед употреблением раствор разбавляют водой в соотношении 1 : 4. Раствор хранят в защищенном от света месте.

Резорцин (1,3-дигидроксибензол, $C_6H_4(OH)_2$, *М. м.* = 110,11), 1 %-ный водный раствор. 1 г резорцина растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 50 мл воды и доводят раствор водой до метки. Полученный раствор оставляют на 24 ч, при этом часто взбалтывают, затем фильтруют. Хранят в хорошо укупореженных сосудах из оранжевого стекла, в защищенном от света месте.

Сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$, *М. м.* = 342,30), 1%-ный водный раствор. 1 г сахарозы растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки. Во избежание быстрой порчи раствор следует прокипятить.

Свинца (II) ацетат ($(CH_3COO)_2Pb$, *М. м.* = 325,29), 20 %-ный водный раствор. 200 г свинца (II) ацетата растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки. Раствор получается мутным, но от добавления нескольких капель уксусной кислоты становится прозрачным.

Свинца (II) ацетат, 10 %-ный водный раствор. 100 г свинца (II) ацетата растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки. В случае помутнения раствора добавляют уксусную кислоту.

Серебра нитрат (AgNO_3 , *М. м.* = 169,87), 10 %-ный водный раствор. 10 г серебра нитрата растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Серебра нитрат, 2 %-ный водный раствор. 2 г серебра нитрата растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Серебра нитрат, 1 %-ный водный раствор. 1 г серебра нитрата растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки. Растворы хранят в склянках из темного стекла.

Серебра нитрат, 4 %-ный спиртовой раствор. 4 г серебра нитрата растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве спирта (10 мл) и доводят объем раствора водой до метки. Сохраняют в склянках из оранжевого стекла с притертыми пробками, в защищенном от света месте.

Серебра нитрат, аммиачный раствор. 5 г серебра нитрата растворяют в 100 мл воды. К полученному раствору приливают по каплям, при постоянном перемешивании, раствор аммиака.

Спираль медная (Cu , *Ат. м.* = 63,55). Медную проволоку диаметром 1,5—2 мм наматывают на стеклянную палочку диаметром 4—5 мм. Снятые с палочки спирали разрезают на мелкие кусочки по 3—4 витка в каждом.

Фенол кристаллический ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, *М. м.* = 94,11). Бесцветные кристаллы или белая кристаллическая масса с характерным запахом. При попадании на кожу вызывает раздражение.

Фенол жидкий (раствор воды в феноле). К 100 г фенола, расплавленно-го на водяной бане, добавляют 10 мл воды и хорошо перемешивают.

Формальдегид, 40 %-ный водный раствор (формалин).

D-фруктоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, *М. м.* = 108,16), 0,5 %-ный водный раствор. 0,5 г кристаллической D-фруктозы растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки. Во избежание быстрой порчи раствор следует прокипятить. Раствор готовят не менее чем за 12 ч до начала использования.

Хинина гидрохлорид ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, *М. м.* = 360,89), 1 %-ный водный раствор. 1 г хинина гидрохлорида растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Хлорамин ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NCINa}$, *М. м.* = 213,62), 5 %-ный водный раствор. 50 г хлорамина Б растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Хлорная известь, насыщенный раствор (CaOCl_2 , *М. м.* = 91,53). На 1 л воды берут 100 г хлорной извести. Раствор вместе с осадком переливают в склянку с притертой пробкой, оставляют на 1 ч, осторожно сливают, прозрачный раствор, не прибегая к фильтрованию. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Цинк металлический в гранулах (Zn , *Ат. м.* = 65,38). Гранулы серебристого цвета весом не более 2 г каждая. На воздухе покрывается слоем оксида или основного карбоната, предохраняющим металл от дальнейшего окисления. Растворяется в разведенных серной, хлороводородной

и уксусной кислотой и в концентрированных растворах щелочей с выделением водорода.

Цинка хлорид ($ZnCl_2$, *М. м.* = 136,29), раствор в концентрированной хлороводородной кислоте (реактив Лукаса). 100 г цинка хлорида растворяют в 100 мл концентрированной хлороводородной кислоты.

Этакридина лактат ($C_{18}H_{21}N_3O_4$, *М. м.* = 361,40), 0,2 %-ный раствор. 1 г этакридина лактата растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

ИНДИКАТОРЫ

Бумага индикаторная конго красный. Бумага должна быть равномерно окрашена в сине-фиолетовый цвет. Переход окраски от сине-фиолетовой до красной 3,0—5,2.

Бумага индикаторная универсальная (для определения в интервалах $pH = 1—10$ и $7—14$). Бумага для определения pH в интервале $1—10$ должна быть равномерно окрашена в желтый цвет, а для определения pH в интервале $7—14$ — в серо-зеленый цвет.

Бумага йодкрахмальная. Пористую беззолную фильтровальную бумагу пропитывают раствором крахмала с калия йодидом и сушат в темном помещении на воздухе, не содержащем паров кислот. Бумагу нарезают на полоски длиной около 50 мм и шириной около 6 мм. Полоска йодкрахмальной бумаги не должна тотчас синеть при смачивании ее 1 каплей 0,1 Н раствора хлороводородной кислоты. Йодкрахмальную бумагу хранят в банках из оранжевого стекла с притертой пробкой в темном месте.

Бумага лакмусовая красная. Бумага должна быть равномерно окрашена в бледно-розовый цвет. Окраска бумаги при значении $pH = 8,0$ должна быть бледно-синей.

Бумага лакмусовая синяя. Бумага должна быть равномерно окрашена в бледно-синий цвет. Окраска бумаги при значении $pH = 5,0$ должна быть бледно-розовой.

Метилловый красный, 0,2 %-ный водный раствор. 0,2 г индикатора растворяют в 60 мл этанола и разбавляют водой до объема 100 мл.

Метилловый оранжевый, 0,1 %-ный водный раствор. 0,1 г растертого индикатора растворяют в воде и доводят водой до 100 мл.

Фенолфталеин, 1 %-ный спиртовой раствор. 1 г индикатора растворяют в спирте и доводят 95 %-ный спиртом до 100 мл.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ РЕАКТИВЫ

Гидроксиламина гидрохлорид ($NH_2OH \cdot HCl$, *М. м.* = 69,49). Бесцветные прозрачные гигроскопические кристаллы, легко растворимые в воде.

2,4-Динитрохлорбензол кристаллический ($C_6H_3(NO_2)_2Cl$, *М. м.* = 202,55). Бледно-желтоватые кристаллы. Нерастворим в воде, малорастворим в спирте (хорошо — в горячем спирте), малорастворим в эфире и бензоле. При быстром нагревании до высокой температуры может взрываться. $t_{пл} = 51^\circ C$.

Кислота фуксинсернистая, водный раствор. 1 г фуксина основного для фуксинсернистой кислоты растворяют при нагревании в 600 мл воды, фильтруют в мерную колбу емкостью 1 л и охлаждают в бане со льдом. К охлажденному фильтрату медленно прибавляют 100 мл 20 %-ного раствора натрия сульфата, причем после прибавления каждой порции нат-

рия сульфата колбу закрывают пробкой и встряхивают. Затем раствор снова охлаждают в бане со льдом и постепенно при встряхивании прибавляют к нему маленькими порциями хлороводородную кислоту ($d_4^{20} = 1,12$) до исчезновения розовой окраски (~10—13 мл). Объем раствора доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Слегка окрашенный раствор помещают в защищенное от света место. Применяться должен не ранее чем на другой день после приготовления, когда раствор станет совершенно бесцветным.

Если после прибавления хлороводородной кислоты раствор останется окрашенным, его встряхивают с 0,2—0,3 г активированного угля и сразу фильтруют.

Нафторезорцин (1,3-дигидроксинафталин, *M. m.* = 160,17), 1 %-ный спиртовой раствор.

Нингидрин (1,2,3-индантриона моногидрат, *M. m.* = 178,14), 0,1 %-ный ацетоновый раствор.

Орцин (5-метилрезорцин) ($C_7H_8O_2 \cdot H_2O$, *M. m.* = 142,16). Белый или слегка розоватый кристаллический порошок, растворим в воде и спирте.

Реактив Барфедда. 6 %-ный раствор меди (II) ацетата в 1 %-ном растворе уксусной кислоты.

Реактив для проведения реакции Молиша. Реактив готовят в двух отдельных склянках с притертыми пробками.

В первой склянке 2 г α -нафтола растворяют в 10 мл 95 %-ного спирта; α -нафтол можно заменить тимолом или резорцином. Раствор хранят в защищенном от света месте при комнатной температуре не более 7 суток.

Во вторую склянку наливают концентрированную серную кислоту.

Реактив Селиванова. 0,01 г резорцина растворяют в смеси 10 мл воды и 10 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Реактив должен использоваться свежеприготовленным.

Реактив Толленса. К 2 мл 5 %-ного раствора серебра нитрата добавляют каплю 10 %-ного раствора натрия гидроксида. По каплям добавляют разбавленный 2 %-ный раствор аммиака. Раствор непрерывно встряхивают до полного растворения осадка серебра оксида. Для того чтобы реагент был более чувствителен, необходимо избегать большого избытка аммиака.

Реактив готовят непосредственно перед употреблением. Его не следует хранить, так как при стоянии раствор в результате разложения образует весьма взрывчатый осадок черного цвета — серебра нитрид Ag_3N .

Реактив Фелинга. Состоит из двух растворов, приготовленных отдельно:

1) 34,66 г перекристаллизованного меди (II) сульфата растворяют в воде, подкисленной 2—3 каплями разведенной серной кислоты, и разбавляют водой до 500 мл;

2) 173 г сегнетовой соли (виннокислый калий-натрий) и 50 г натрия гидроксида растворяют в 400 мл воды и после охлаждения разбавляют водой до 500 мл.

Реактивом служит смесь равных объемов обоих растворов. Готовят перед употреблением.

Семикарбазида гидрохлорид ($NH_2NHCONH_2 \cdot HCl$, *M. m.* = 111,53), 15 %-ный водный раствор.

Фенилгидразина гидрохлорид кристаллический ($C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$, *M. m.* = 114,60). Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

ОБЩЕАЛКАЛОИДНЫЕ РЕАКТИВЫ

Осадительные реактивы

Реактив Бертрана (1 %-ный водный раствор кремниево-вольфрамовой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). 1 г кремниево-вольфрамовой кислоты растворяют в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до 100 мл.

Реактив Вагнера—Бушарда ($\text{K}[\text{I}_3]$) К 1,27 г йода и 2 г калия йодида добавляют воду до 100 мл.

Реактив Драгендорфа

Раствор 1: 0,85 г азотнокислого основного висмута растворяют в смеси из 40 мл воды и 10 мл уксусной кислоты.

Раствор 2: 8 г калия йодида растворяют в 20 мл воды.

Смешивают равные объемы растворов. К 10 мл полученной смеси прибавляют 100 мл воды и 20 мл уксусной кислоты.

Реактив Майера. 1,358 г ртути (II) хлорида растворяют в 60 мл воды, приливают раствор 5 г калия йодида в 10 мл воды и разбавляют водой до 100 мл.

Реактив Шейблера (1 %-ный водный раствор фосфорно-вольфрамовой кислоты $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). 1 г фосфорно-вольфрамовой кислоты растворяют в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до 100 мл.

Специальные алкалоидные реактивы

Кислота азотная концентрированная.

Кислота пикриновая (2,4,6-тринитрофенол, $M. m. = 229,11$), 1 %-ный водный раствор.

Кислота серная концентрированная.

Натрия нитропруссид, 5 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 100 мл растворяют 5,69 г натрия нитропрussa (кристаллогидрата) в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Натрия нитропруссид, 1 %-ный водный раствор. В мерной колбе емкостью 100 мл растворяют 1,14 г натрия нитропрussa (кристаллогидрата) в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Реактив Зонненштейна (1 %-ный водный раствор фосфорно-молибденовой кислоты $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В мерной колбе емкостью 100 мл растворяют 1 г фосфорно-молибденовой кислоты в небольшом количестве воды и доводят объем раствора водой до метки.

Реактив Манделина (раствор аммония ванадата NH_4VO_3 в концентрированной серной кислоте). 0,05 г аммония ванадата растворяют в 10 мл концентрированной серной кислоте.

Реактив Марки (раствор формальдегида в серной кислоте). 0,2 мл формалина растворяют в 10 мл концентрированной серной кислоте. Срок хранения — не более 1 месяца.

Реактив Фреде (раствор аммония молибдата $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в концентрированной серной кислоте). 0,1 г аммония молибдата растворяют в 10 мл концентрированной серной кислоты.

Реактив Эрдмана (смесь концентрированных серной и азотной кислот).

Танин, 0,1 %-ный водный раствор.

ХРАНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И УНИЧТОЖЕНИЕ ВРЕДНЫХ ОСТАТКОВ

Для хранения применяемых в лаборатории реактивов в большинстве случаев служат склянки с шлифованными стеклянными пробками. Твердые вещества или очень вязкие жидкости хранятся в специальных склянках с широким горлом (так называемых склянках для порошков). Узкогорлые склянки предназначены главным образом для жидкостей. Для хранения веществ, которые взаимодействуют со стеклом (например, для плавиковой кислоты), применяют пластмассовые или металлические сосуды, в крайнем случае используют и стеклянные, покрытые изнутри слоем парафина. Щелочные металлы хранят под слоем керосина, а белый фосфор — под слоем воды.

Светочувствительные вещества, а также вещества, склонные под действием света образовывать пероксиды (например, диэтиловый эфир), хранят в сосудах из темного стекла.

Вещества, пары которых ядовиты или обладают раздражающим действием (бром, олеум, хлороводородная и плавиковая кислоты), хранят на специально отведенной полке в вытяжном шкафу.

Ни в коем случае нельзя хранить химические реактивы в сосудах, предназначенных для пищевых продуктов или напитков!

Вещества, чувствительные к внешним воздействиям, часто запаивают в ампулы, которые можно изготовить на пламени газовой горелки из пробирки. Ампулы заполняют наполовину. Чтобы избежать попадания вещества на стенки запаиваемого горла ампулы, вещество следует вводить в ампулу через маленькую воронку с длинным тонким носиком. Во время запаивания ампул в пламени газовой горелки ампулы с легкокипящими веществами нужно охлаждать.

Все без исключения сосуды с химическими реактивами должны иметь этикетки с отчетливыми надписями.

На обычных бумажных этикетках целесообразно писать карандашом или тушью (надписи чернилами довольно быстро бледнеют под действием воздуха и легко смываются). Для лучшей сохранности этикетки покрывают бесцветным лаком, заклеивают сверху прозрачной клейкой лентой или же наносят тонкий слой парафина. Не следует наклеивать новые этикетки на старые.

Особо ядовитые вещества (синильную кислоту и ее соли, соединения мышьяка, белый фосфор, алкалоиды, некоторые эфиры фосфорной кислоты) следует хранить в сейфах. Если эти вещества постоянно используются в работе, разрешается хранить в лабораторном столе лишь их небольшие количества.

Согласно требованию правил техники безопасности легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) разрешается хранить в непосредственной близости от экспериментатора только в сосудах емкостью не более 0,5 л. В местах, удаленных от экспериментатора более чем на 2,5 м, объем ЛВЖ может составлять 1 л. На каждом рабочем месте общий объем находящихся в употреблении ЛВЖ не должен превышать 5 л. Это требование распространяется и на количество ЛВЖ, необходимых для мытья лабораторной посуды.

Общелабораторные запасы огнеопасных жидкостей и других веществ должны храниться таким образом, чтобы их можно было быстро вынести и ликвидировать опасность распространения пожара.

Сосуды больших размеров, наполненные химическими реактивами, нельзя переносить держа только за горло склянки, их следует поддерживать снизу, или же ставить в специальные ящики (корзины) для переноски реактивов. Для переноски большого числа маленьких склянок также рекомендуется использовать специальные деревянные ящики.

Осколки химической посуды и другие предметы с острыми краями нельзя выбрасывать в корзины для бумаг и другие подобные мусоросборники, их следует собирать в специальные ящики.

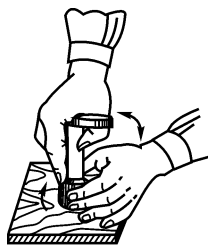
Вещества, способные выделять ядовитые газы, или самовоспламеняющиеся остатки (никель Ренея, фосфор, щелочные металлы) нельзя выбрасывать в мусоросборники или канализационную систему. Запрещается выливать в канализацию сливы органических растворителей или высыпать вещества, которые нерастворимы в воде. Все эти отходы следует обезвреживать, производя соответствующую химическую обработку, или сжигать в специально отведенных местах вне пределов лаборатории (желательно на открытом воздухе).

Остатки щелочных металлов следует уничтожать, растворяя их небольшими порциями в большом количестве спирта (*защитные очки!*).

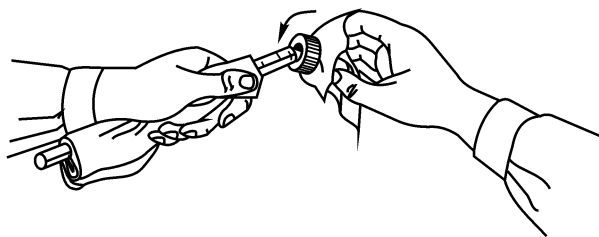
Приложение 5

ОТДЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

I. Соединение отдельных частей установок с помощью резиновых пробок



а

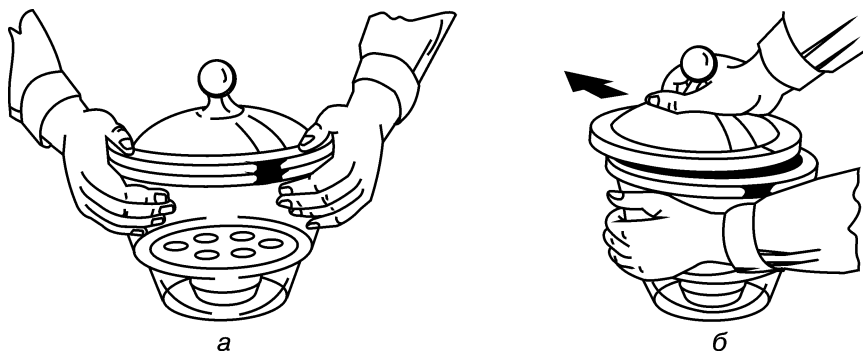


б

Отверстие в резиновых пробках вырезают с помощью специальных сверл (*а*). Прижимают пробку к деревянной дощечке широким концом вниз, затем строго вертикально устанавливают сверло заточенным концом посередине узкого конца пробки. Вкручивают сверло, вращая его попеременно в обе стороны, а другой рукой плавно вращают пробку в одном направлении. Для облегчения вращения сверло смазывают глицерином.

Резиновую пробку надевают на стеклянную трубку, предварительно смазав отверстие пробки глицерином (или спиртом) и защитив обе руки плотной тканью (*б*).

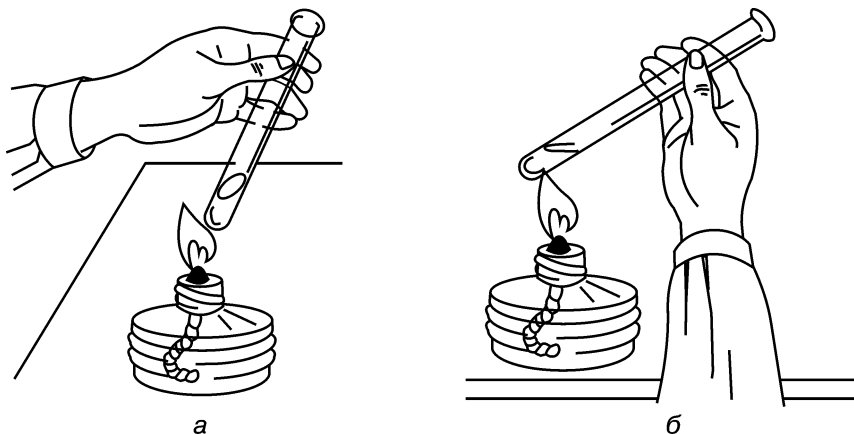
II. Работа с эксикатором



Эксикатор при переносе из одного места в другое удерживают за боковые стенки (а), при этом крышку прижимают к корпусу эксикатора большими пальцами обеих рук.

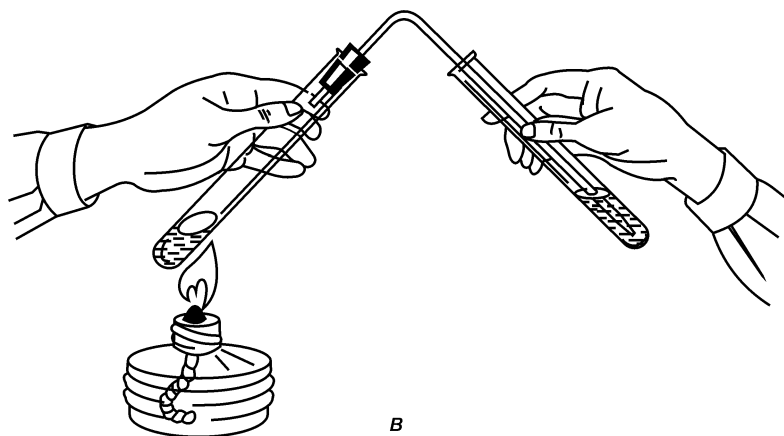
Эксикатор открывают и закрывают, сдвигая (или надвигая) крышку в горизонтальной плоскости, смещая ее по смазанной поверхности плоского шлифа (б).

III. Нагревание веществ в пробирке



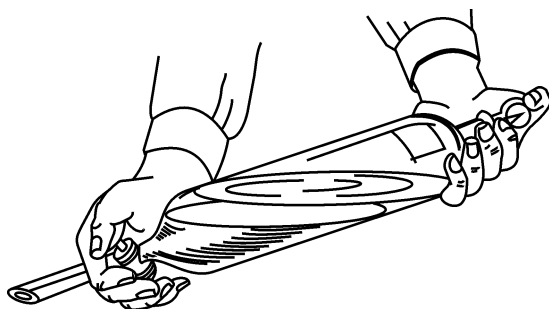
Пробирку надежно удерживают над пламенем горелки между большим и всеми остальными пальцами руки под небольшим углом к плоскости стола, отверстием в сторону от себя и людей, которые работают в лаборатории (а и б). Перемешивают содержимое пробирки, встряхивая или покачивая ее.

При пропускании газа, выделяющегося вследствие реакции в нагреваемой пробирке, через слой жидкости в другой пробирке следят за тем, чтобы резиновая пробка с газоотводной трубкой плотно закрывала отверстие пробирки, а узкий конец газоотводной трубки был опущен в жидкость в пробирке-приемнике (в).



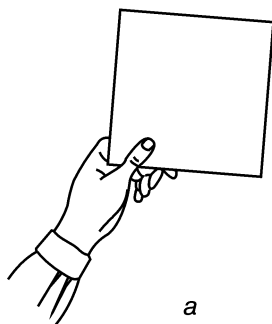
В

IV. Перемешивание жидкостей в делительной воронке:



Делительную воронку встряхивают двумя руками, надежно фиксируя большими пальцами пробку и кран воронки в закрытом положении

V. Изготовление складчатого фильтра (последовательность операций)

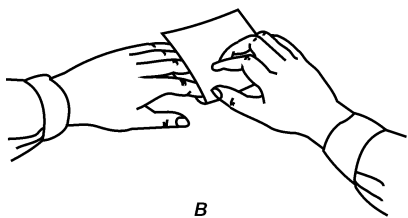


а

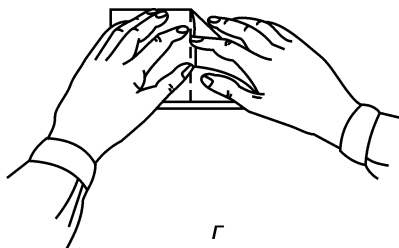


б

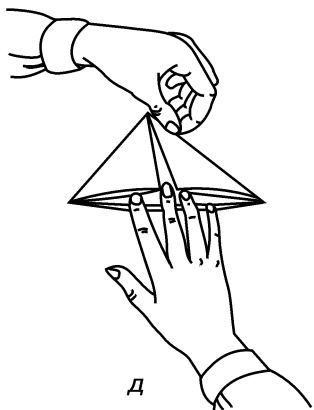
Вырезают квадратный лист фильтровальной бумаги (а), складывают его вдвое (б), затем — вчетверо (в) и возвращаются к поз. б.



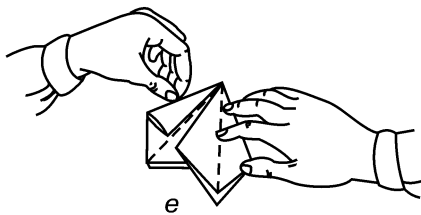
В



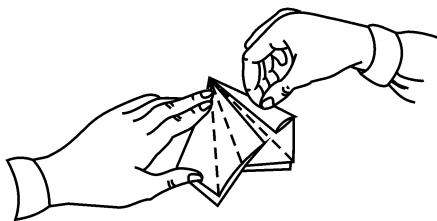
Г



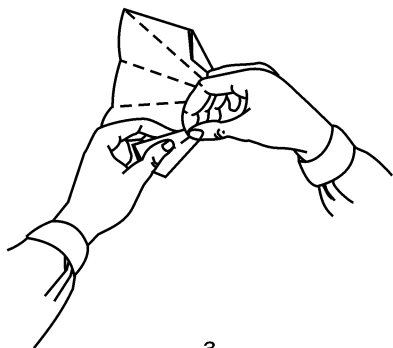
Д



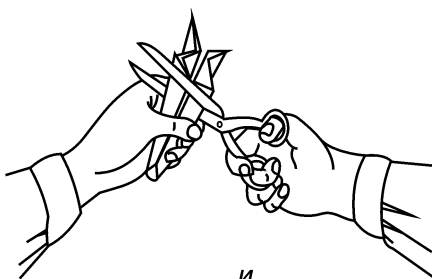
е



ж



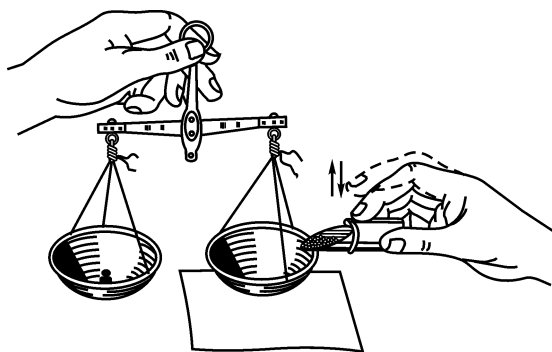
з



и

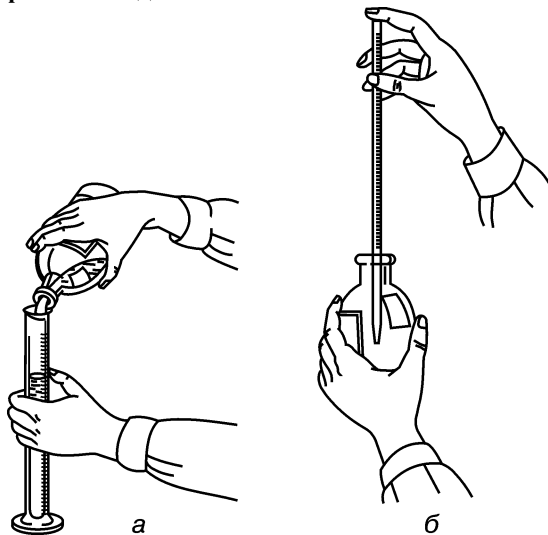
Загибают края сложенного вдвое листа бумаги к месту центрального сгиба, избегая прикосновений ко дну фильтра (в), чтобы места сгиба были четкими, их немного разглаживают пальцами (д). Вновь возвращаются к поз. б и загибают края сложенного вдвое листа к новым местам сгиба (е, ж) и снова разворачивают лист (см. поз. б). Каждую грань сложенного вдвое листа с семью сгибами «вовнутрь» складывают пополам, чтобы «снаружи» образовалась складчатая поверхность (з), которая напоминает меха гармошки. Ножницами подравнивают края фильтра (и).

VI. Взвешивание твердых (сыпучих) веществ



Кольцо ручных весов удерживают между большим и указательным пальцами левой руки; при этом стрелка весов колеблется между средним и безымянным пальцами. Разновес кладут на левую чашу весов, а взвешиваемое вещество с помощью специального шпателя, совочка или лопатки — на правую. Локоть левой руки должен находиться на поверхности стола, а чашки весов — вблизи этой поверхности

VII. Отмеривание жидкостей



Ноготь большого пальца левой руки должен упираться в отметку мерного цилиндра, соответствующую необходимому объему жидкости, которая отмеряется (а), цилиндр при этом должен стоять на столе.

Мерную пипетку (б) можно заполнить с помощью резиновой груши выше отметки, соответствующей необходимому объему жидкости. Затем снимают грушу и быстро перекрывают верхнее отверстие указательным пальцем. Ослабляя надавливание пальца на отверстие, плавно сливают избыток жидкости до заданного объема, после чего отверстие пипетки вновь плотно зажимают пальцем.

ПРАВИЛА СБОРКИ ЛАБОРАТОРНЫХ УСТАНОВОК

Выполнение лабораторной работы начинают с подбора посуды и со сборки соответствующего прибора. При сборке прибора необходимо правильно соединить его отдельные части и обеспечить полную герметичность. Для этого следует соблюдать следующие правила:

- подбор составных частей прибора определяется условиями проведения реакции, свойствами исходных веществ и конечных продуктов;

- для работы под вакуумом, а также с агрессивными веществами используют посуду только на шлифах;

- чтобы шлифы не заклинивало, перед сборкой прибора их необходимо смазать; смазку наносят на среднюю часть шлифа и равномерно распределяют ее вращением керн в муфте (правильно смазанный шлиф должен быть прозрачным);

- при работе под вакуумом шлифы смазывают специальной вакуумной смазкой, а в остальных случаях — вазелином;

- подгонку пробок и других соединительных элементов необходимо проводить до закрепления прибора в штативе;

- при использовании резиновых пробок перед фиксированием приборов, например капельной воронки, холодильника в отверстие пробки, его следует смочить глицерином;

- надевать и вынимать пробку следует осторожно, медленно вращая;

- перед надеванием резиновой трубки на стеклянные части прибора ее необходимо слегка смочить водой или глицерином для уменьшения трения;

- резиновую трубку при надевании на стеклянную часть прибора следует брать у самого конца и осторожно надвигать не прямо, а несколько сбоку;

- зажимы на штативе необходимо всегда закреплять открытой частью вверх; на зажимах лапок всегда должны быть резиновые или пластиковые прокладки;

- соединять отдельные части прибора следует осторожно, чтобы избежать их поломки;

- колбу необходимо крепить в зажиме около пробки или за утолщение на верхней части шлифа;

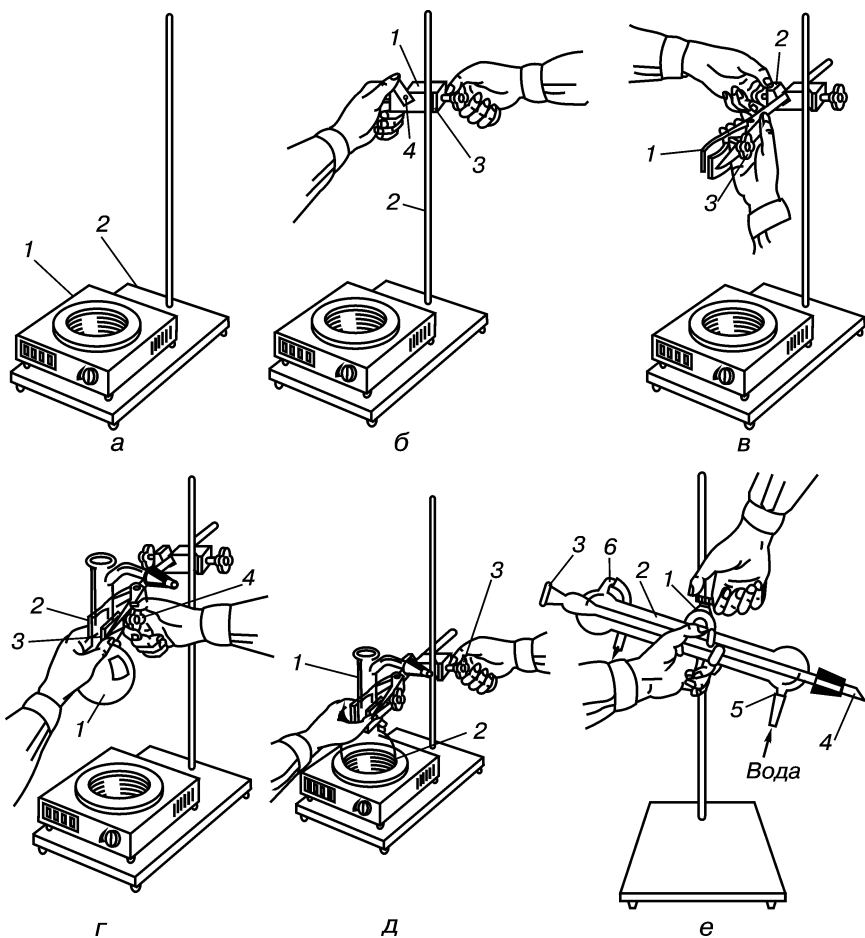
- при креплении колбы со шлифами зажимы и лапки следует закреплять настолько, чтобы не повредить (не раздавить) шлиф;

- мешалку и дефлегматор необходимо закреплять в строго вертикальном положении.

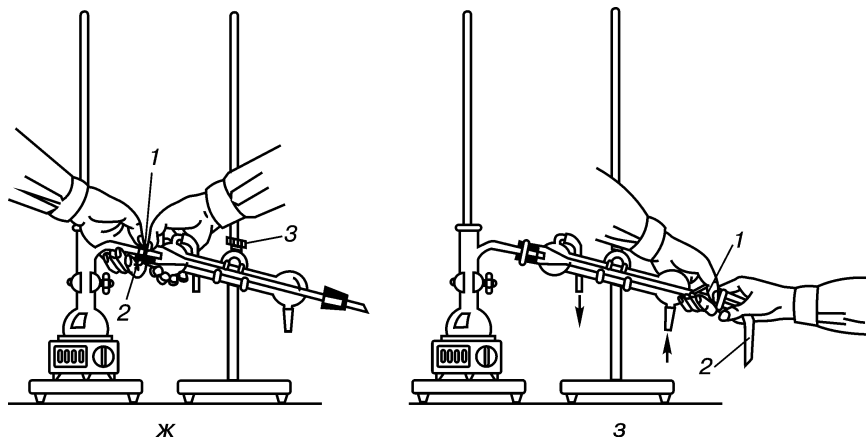
Внимание! Прибор всегда должен иметь сообщение с атмосферой! В противном случае при нагревании или выделении газов в процессе реакции в приборе повысится давление и может произойти взрыв.

К работе приступают только в том случае, если после сборки прибора и тщательного его осмотра убеждаются в правильности сборки. Только после этого в прибор помещают исходные вещества.

Последовательность операций при сборке прибора для перегонки при атмосферном давлении (прибор может быть использован для очистки жидких веществ и для определения температуры кипения) такова:

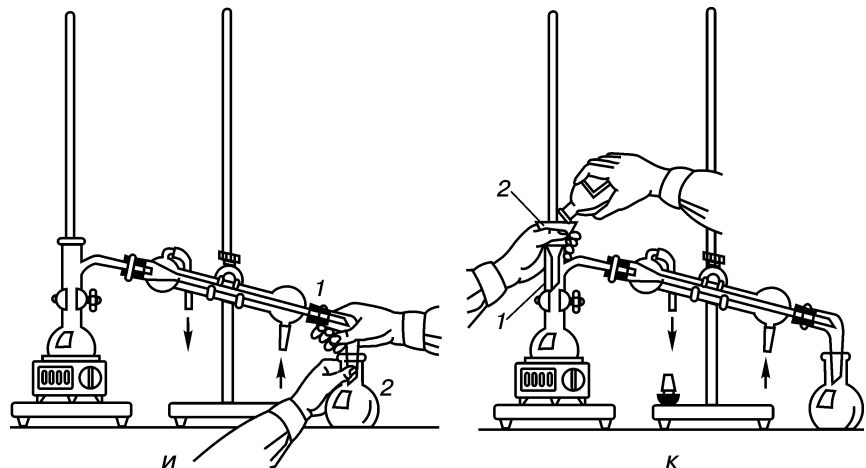


- а) устанавливают колбонагреватель 1 на подставку штатива 2;
- б) укрепляют зажим 1 на штанге штатива 2 так, чтобы открытыми рабочими поверхностями 3 и 4 зажим был повернут к экспериментатору и вверх;
- в) закрепляют держатель (лапку) 1 в зажиме 2 так, чтобы фигурная гайка держателя 3 была справа;
- г) закрепляют колбу Вюрца 1 в держатель 2, зажав левой рукой губки держателя 3 на горловине колбы до упора и поворачивают фигурную гайку держателя 4 до появления некоторого сопротивления вращению;
- д) устанавливают колбу Вюрца 1 в гнездо колбонагревателя 2, удерживая колбу с держателем левой рукой и ослабив гайку зажима 3;
- е) справа от собранной ранее части установки ставят второй штатив с зажимом и держателем 1 и закрепляют прямой нисходящий холодильник Либиха 2 в держателе 1. Широкое отверстие внутренней трубки холодильника 3 должно быть выше узкого 4. Воду для охлаждения подают шлангом через нижнюю отводную трубку 5, а сливают — через верхнюю б;



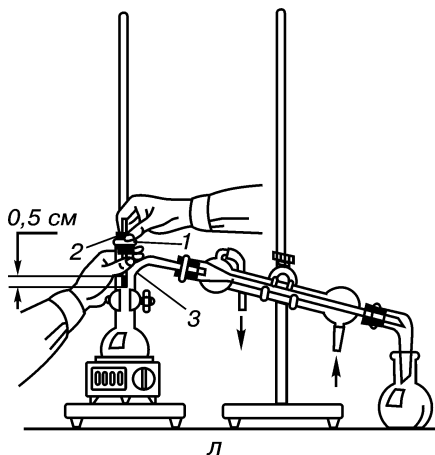
ж) соединяют широкое отверстие холодильника 1 с пробкой, надетой на отводную трубку перегонной колбы 2, предварительно ослабив гайку держателя 3. Ось отводной трубки перегонной колбы должна совмещаться с осью холодильника. Снова закручивают гайку 3;

з) надевают алонж 2 на свободный конец холодильника, снабженный пробкой 1;



и) под отверстие алонжа подставляют плоскдонную приемную колбу 2;

к) через горлышко колбы Вюрца 1 наливают перегоняемую жидкость не более чем на $\frac{3}{5}$ объема колбы, пользуясь лабораторной воронкой 2. При этом этикетка на штангласе должна находиться сверху (под ладонью). В колбу бросают 2—3 кипяtilных камешка;

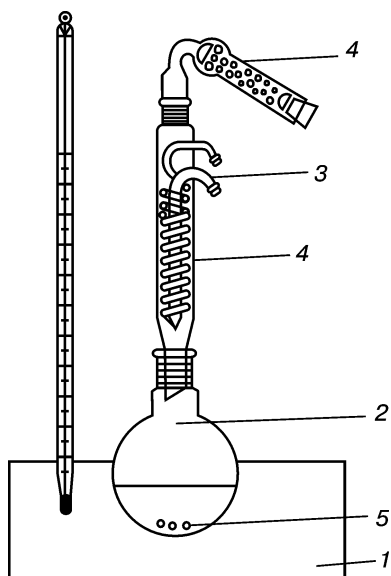


л) отверстие горловины перегонной колбы 1 закрывают пробкой с термометром 2. Ртутный шарик термометра должен быть расположен на 0,5 см ниже бокового отверстия колбы Вюрца.

Приложение 7

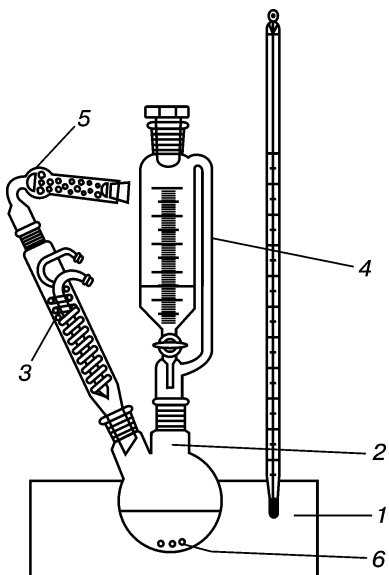
СХЕМЫ ОСНОВНЫХ ПРИБОРОВ

I. Схема прибора для проведения синтеза при кипячении без доступа влаги с обратным холодильником:



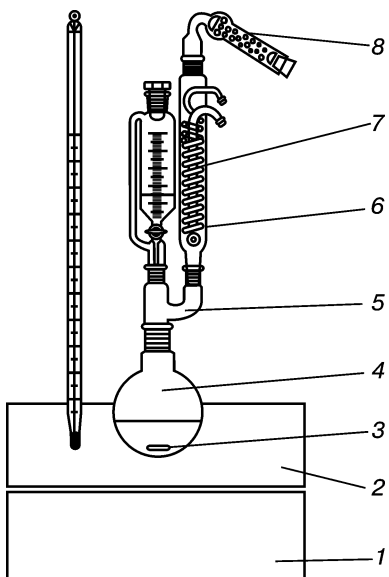
1 — нагреватель (водяная или масляная баня) с термометром; 2 — круглодонная колба; 3 — обратный холодильник; 4 — осушительная трубка; 5 — кипяtilьные камешки

II. Схема прибора для проведения синтеза при кипячении без доступа влаги с обратным холодильником и капельной воронкой:



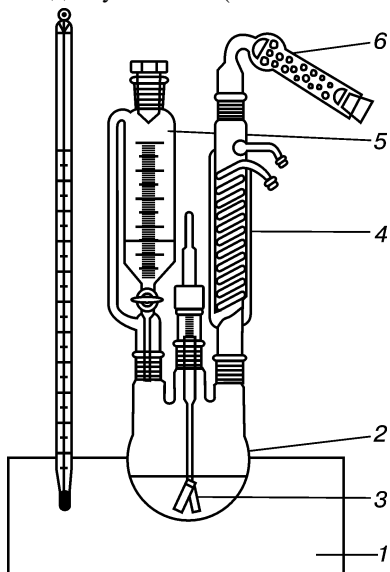
1 — нагреватель (водяная или масляная баня) с термометром; 2 — двухгорлая колба; 3 — обратный холодильник; 4 — капельная воронка; 5 — осушительная трубка; 6 — кипяtilьные камешки

III. Схема прибора для проведения синтеза, в ходе которого при перемешивании по капле прибавляют растворы или жидкие реагенты, а в случае необходимости — возможно длительное кипячение (с доступом или без доступа влаги):



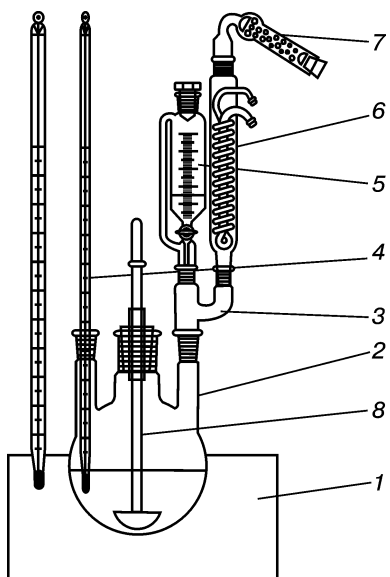
1 — магнитная мешалка с подогревом; 2 — нагревательная баня (водяная или масляная) с термометром; 3 — магнитная мешалка; 4 — круглодонная колба; 5 — насадка Аншютца; 6 — капельная воронка; 7 — обратный холодильник; 8 — осушительная трубка

IV. Схема прибора для проведения синтеза, в ходе которого прибавляют растворы или жидкие реагенты при перемешивании с доступом или без доступа влаги (возможно нагревание):



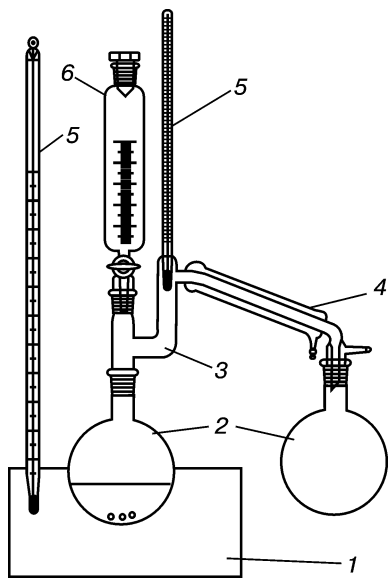
1 — нагреватель (водяная или масляная баня) с термометром; 2 — трехгорлая колба; 3 — мешалка; 4 — обратный холодильник; 5 — капельная воронка; 6 — осушительная трубка

V. Схема прибора для проведения синтеза, в ходе которого прибавляют раствор или жидкий реагент при перемешивании и контроле температуры. Возможно кипячение с обратным холодильником с доступом или без доступа влаги:



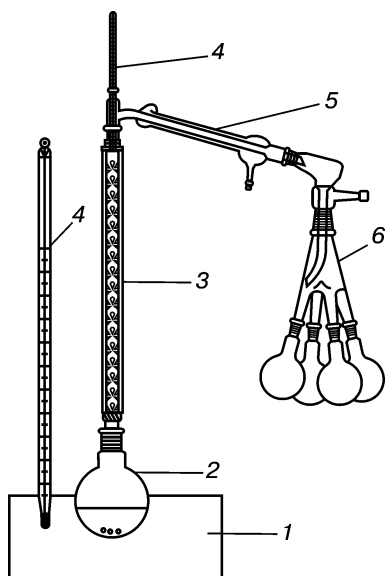
1 — нагреватель (водяная или масляная баня) с термометром; 2 — трехгорлая колба; 3 — насадка Аншютца; 4 — термометр; 5 — капельная воронка; 6 — обратный холодильник; 7 — осушительная трубка

VI. Схема прибора для проведения синтезов, в ходе которых добавление растворов или жидких реагентов сопровождается одновременной отгонкой жидкого компонента. Используется также для отгонки избыточных количеств растворителя от жидкого продукта, который затем подвергается перегонке из этой же реакционной колбы:



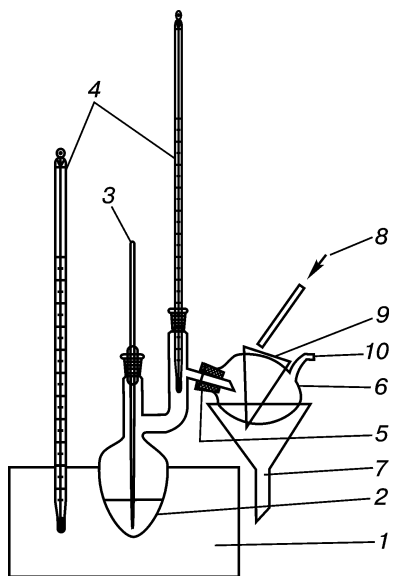
1 — нагреватель; *2* — круглодонные колбы; *3* — насадка Кляйзена; *4* — холодильник Либиха; *5* — термометры; *6* — капельная воронка

VII. Схема прибора для перегонки при атмосферном давлении с колонкой Вигре (для вакуума используют колонку с головкой):



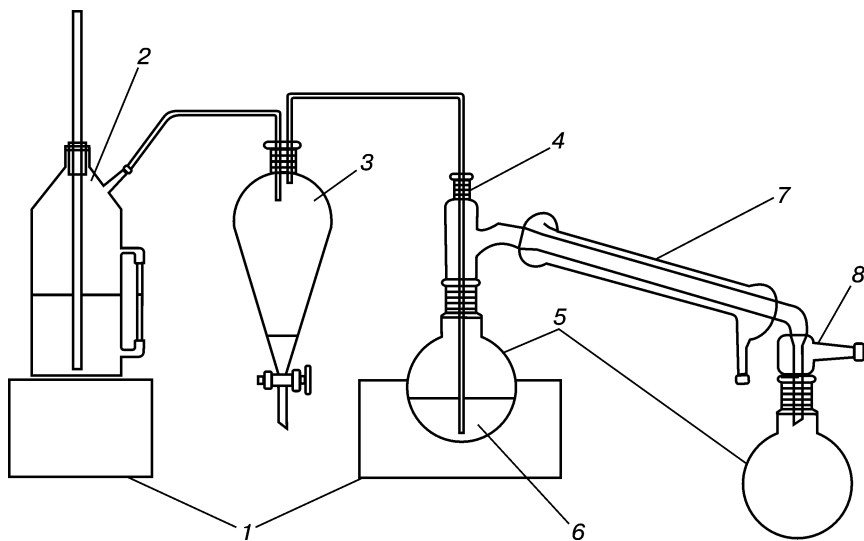
1 — нагреватель с термометром; *2* — круглодонная колба; *3* — фракционная колонка; *4* — термометры; *5* — установка для перегонки с холодильником и алонжем; *6* — приемник или «паук» с приемником

VIII. Схема прибора для перегонки твердых веществ под вакуумом:



1 — нагреватель; 2 — перегонная колба; 3 — капилляр; 4 — термометры; 5 — соединение посредством шланга или резиновой манжеты; 6 — приемник; 7 — воронка (для стока холодной воды); 8 — холодная вода; 9 — фильтровальная бумага для охлаждения приемника; 10 — отвод к насосу

IX. Схема прибора для перегонки с водяным паром:



1 — нагреватели; 2 — парообразователь; 3 — делительная воронка (для улавливания конденсирующейся воды); 4 — насадка; 5 — круглодонные колбы; 6 — смесь, перегоняемая с водяным паром; 7 — холодильник Либиха; 8 — алонж

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ
И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- ГХ — газовая хроматография
ДМСО — диметилсульфоксид
ДМФА — диметилформамид
ИК — инфракрасный спектр
конц. H_2SO_4 — концентрированная серная кислота
ПМР — протонно-магнитный резонанс
разб. HNO_3 — разбавленная азотная кислота
ТСХ — тонкослойная хроматография
УФ — ультрафиолетовый спектр
 p — давление
 λ_{max} — длина волны максимума поглощения
 ε — молекулярный коэффициент поглощения
 $h\nu$ — освещение (квант света)
 n_D — показатель преломления при D -линии натрия
 t — температура
 $t_{\text{кип}}$ — температура кипения
 $t_{\text{пл}}$ — температура плавления
 δ — химический сдвиг относительно тетраметилсилана ($\delta_{\text{ТМС}} = 0$)
 см^{-1} — волновое число
Гц — герц
 $^{\circ}\text{C}$ — градус Цельсия
г — грамм
мл — миллилитр
об/мин — обороты в минуту
нм — нанометр
Alk — алкил
Ar — арил
Ac — ацетил
R — углеводородный радикал
 \uparrow — выделение газа
 \downarrow — образование осадка
 \sim — приблизительно

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютные растворители 41
Абсорбция 519
Автоклавы периодического действия 519
Аденин 362
Адсорбенты 63
Адсорбция 91, 519
Азеотропные смеси 69
Азепины 362
Азетидин 329
Азетидинон-2 329
Азиридин 329
Азосоединение 230
Азосочетание 224, 235, 236, 259, 456, 458
Акридин 350, 354
Акролеин 248, 501
Алкадиены 180
Алкалоиды 372—375
Алканы 172, 173, 177
Алкены 180
Алкины 180
Аллоксазин 362
Аллоксан 365
Аллоксантин 366
Алонжи «пауки» 77
Альбумин яичный 397, 398
Альдегид
— акриловый см. *акролеин*
— бензойный см. *бензальдегид*
— глютаконовый 349
— муравьиный см. *формальдегид*
— уксусный см. *ацетальдегид*
— трихлоруксусный 209
Альдегиды 271
Альдогексозы 384, 385
Альдозы 381
- Амидопирин 342, 343
Амиды кислот 297, 303, 304
Амилоза 391
Амилопектин 391
Аминокислоты 309, 393, 395, 396
Аминопурины 362
o-Аминофенол 501
Амины 218
Аммониевые четвертичные соли 348, 354
Анализ
— качественный элементный 128
— неизвестного соединения 509
Анальгин 343
Ангидрид
— уксусный 302, 438, 440, 444, 446, 447, 473
— фталевый 294, 305, 477, 479
Анилин 216, 217, 223, 225—227, 234, 235, 423, 436, 440, 449, 451, 461, 472
Анилина соли 216, 217, 223, 234, 423, 440
Антипирин 342, 420
Антрагидрохинон 203
Антрахинон 202, 203
Антрацен 198
Аппарат(ы)
— *Kinna* 390
— контактные 517, 518
— непрерывного действия 518, 537
Арабиноза 381
Арены
— многоядерные 198
— одноядерные 190
Ареометры 115, 117

- Ацетальдегид 245, 246, 269, 278—
 280, 313, 505, 523—525
 Ацетамид 304
 Ацетанилид 416, 440
 Ацетгидроксамовая кислота 304
 Ацетилен 186, 187, 521—524
 Ацетилениды 187
 Ацетилкумарин 430
 Ацетилхлорид 428
 Ацетон 48, 52, 282, 283, 285, 315,
 463
 Ацетонитрил 45
 Ацетоноксим 282
 Ацетофенон 438
- Барбитураты** 357, 360
 Барбогирование 35
 Белки 255, 284, 393, 397—399
 Бензальанилин 472
 Бензальдегид 280—284, 472, 480,
 482, 486
 Бензамид 303, 469
 Бензгидрол 485
 Бензидин 539
 Бензилбромид 196
 Бензилхлорид 210, 488
 Бензимидазол 339, 498
 Бензоилхлорид 301, 469
 Бензол 42, 43, 193—195, 414, 426,
 431
 Бензолдиазония хлорид 235
 Бензолсульфокислота 194, 321,
 527, 528
n-Бензохинон, см. *n*-хинон
 Бензохинонмонооксим 257
 Берлинская лазурь 130, 343
 Биозы 387
 Биурет 326, 327
 3-(α -Бромацетил)кумарин 429
 Бромбензол 195, 426, 485
 1-Бромбутан 424
 Бромтолуол *орто*-, *пара*- 195
 Бромэтан 436
- Вазелиновое масло** 177
 Вакуумные шкафы 57
 Величина R_f 94
 Вербенон 409
 Взаимное влияние атомов 156
 «Водная константа» 116
 Возгонка 83, 201, 294, 296, 315, 410
- Воронки лабораторные 7, 8, 9
 Воронка
 — *Бюхнера* 61
 — *Хирша* 61
 Воски 401
 Встряхивание 28
 Высаливание 55, 62
 Высушивание 51
- Галактоза 381, 385
 Галогенопроизводные углеводов—
 дов 204
 Галогены 129, 132, 133, 210, 211
 Гексан 177
 Гексозы 376, 384, 385
 Генераторы ацетиленовые 521
 Гетерополисахариды 387
 Гетероциклические соединения
 328—376
 Гидраторы 523, 524
 Гидридный перенос 480
 5-Гидроксиметилфурфурол 380,
 384—386
 Гидроксикислоты 309, 312—317
 Гидроксипиридины 344
 8-Гидроксихинолин 501
 Гидролиз 210, 225, 242, 302, 316,
 325, 391, 405, 491
 Гидросульфитные производные
 — ацетона 282
 — бензальдегида 281
 Гидрохинон 256, 464
 Гипоксантин 362
 Гликозиды 376
 Глицерин 247, 248, 444, 501
 Глицеринтриацетат 444
 Глицин, см. *кислота аминокислотная*
- Глутаконовый альдегид 349
 Глюкоза 380—385, 389, 391, 392,
 447, 494
 Гомогенизаторы 25
 Гомополисахариды 387
 Горелки 11, 12
 Гофмановская перегруппировка
 304
 Градиентное элюирование 92
 Гуанин 362
- Дегидратация**
 — внутримолекулярная 185
 — межмолекулярная 267

Дезоксисахара 386
Декантация 60
Декстрины 391
Деполимеризация 285
Держатели 10
Дефлегматоры 9, 70, 71
Диазепины 362
n-Диазобензолсульфокислота 258
Диазосоединения 230
Диазотирование 234
Дибензоилметан 497
1,2-Дибромэтан 186
1,2-Дибромэтен 187
4,4'-Дигидроксидифенилметан 259
Дигерирование 84
n-Диметиламиноазобензол 236
n-Диметиламинобензальдегид 226
N,N-Диметиланилин 225
n-Диметилбензол 194
2,5-Диметилбензолсульфокислота 195
Диметилсульфат 434
Диметилсульфоксид (ДМСО) 45
Диметилформамид (ДМФА) 46
Динафтилметан 381
m-Динитробензол 194, 538
2,4-Динитрохлорбензол 349
1,4-Диоксан 42, 48, 433
Диоксиамидопирин 342, 343
Диоксиэтила пероксид 269
Дисахариды 384, 387, 389
Дисмутация 283
Дистилляция, см. *перегонка*
Дитерпены 406
Дифениламин 227
N,N-Дифенилбензидин 227
Дифенилдифенохинонимин 228
3,5-Дифенилизоксазол 497
Дихлорбензол *орто*-, *пара*- 526
Диэтиламин 224
N,N-Диэтиланилин 436
Диэтилоксония гидросульфат 268
Дробление 22

Желатин 397
Жиры 401—405

Зажимы 20
Закон распределения *Нернста* 87
Затворы 32, 33

Изатин 331, 335, 336
Извлечение, см. *экстракция*
Измельчение 22
Измерение температуры 17
Изоаллоксазин 362
Изоксазол 339
Изомерия 161
Изонитрил 225
Изопреноиды 406
Изопропилбензол 431
Изофлавоны 355
Изохинолин 350
Имидазол 338
Инверсия 387
Индигокармин 337, 338
Индофенин 335, 336
Индофенол 256, 257
Йодбензол 448
Йодметан 348, 354
Йодоформ 246, 283, 313, 315, 317, 386

Калия гидротартрат 313
Камфора 410
Каротиноиды 406
Керны 10
Кетозы 380, 384
Кетоиminy 384
Кетоны 271, 285
Кислота
— аминоксусная 395, 467
— антралиловая 455
— ацетилсалициловая 315—317, 445, 446
— ацетондикарбоновая 314
— барбитуровая 356, 357, 359
— бензойная 196, 284, 291, 295, 417, 466, 482, 491
— винная 313
— гиалуриновая 387
— гидроксамовая 304
— глюкуроновая 381
— дегидрослизевая 335
— диалуровая 365
— 3,5-дибромсалициловая 316
— 9,10-дибромстеариновая 296
— 9,10-дигидроксистеариновая 296
— 5,5-диэтилбарбитуровая 359—361
— диэтилуксусная 359

- изоциановая 326
- коричная 473
- лактобионовая 390
- левулиновая 385, 386
- лимонная 314
- молочная 312, 313
- мочевая 361, 362, 364, 365
- муравьиная 187, 225, 249, 284, 292, 293—296, 314, 498
- *m*-нитробензойная 417
- нитроловая 215
- нитроновая 215
- олеиновая 296
- пикриновая 348, 354, 374
- пиридин-2,3-дикарбоновая 354
- пирозлизовая 335
- пурпурная 366
- салициловая 291, 315, 316, 445, 534
- слизивая 335
- сульфаниловая 423, 456, 458
- трихлоруксусная 291
- угольная и ее производные 193, 292, 295, 314, 323—326
- уксусная 43, 51, 278, 283, 291, 295, 302—304, 317, 428, 442, 524, 525
- фенилуксусная 488
- фталевая 291, 294
- фуксинсернистая 245, 269, 280, 281
- фумаровая 291
- *o*-хлорбензойная 454
- хлоруксусная 487
- циановая 326
- циануровая 326, 327
- щавелевая 187, 291—294
- этилсерная 185, 519
- янтарная 291

Кислоты

- гетерофункциональные 309
- двухосновные 287
- одноосновные 287
- нуклеиновые 399
- пиридинкарбоновые 344
- урновые 381
- «Кипятильники», кипячительные камешки 15, 571

Классификация

- органических соединений 151
- органических реагентов 169

Клатрат 391

Колбы

- *Бунзена* 5, 61
- *Вальтера* 27
- *Вюрца* 5
- *Келлера* 27
- *Кляйзена* 5, 76
- *Кьельдаля* 5
- саблевидная 67
- *Фаворского* 5, 76
- *Эрленмейера* 5

Колонны

- непрерывно действующие 519, 520

- окислительные 524

Константы диссоциации 106

Контракция 241

Концентрация 37

Кофеин 362, 366, 374, 375

Коэффициент растворимости 36

Красители

- азокрасители 456—459
- арилметановые 259
- хинолиминовые 257

Крахмал 387, 391

Крекинг термоокислительный 522, 523

Крепость 242

Криоскоп 121

Криоскопический метод *Рафта* 119, 122

Критическая температура растворимости 37

Ксантен 381

Ксантин 362

Ксантина N-метильные производные 362, 366

Ксилидин *орто*-, *мета*-, *пара*- 539

Ксантогенаты 387

n-Ксилол, см. *диметилбензол*

Ксилоза 381

Кумарин 355

Купоросное масло 527

Лактоза 390

Лигнин 226

Лиофильная сушка 59

Липиды

- неомыляемые 406
- омыляемые 401

Литература справочная химическая 544—550
Лодочка для сжигания 9
Магнийорганические соединения 485
Мальтоза 387
Манноза 381
Масла 402—405
Мацерация 84
Меди (II) глицерат 247
Меди (II) сахарат 382
Меланж 534
Мельницы 24, 25
Меркаптаны 262, 263
Меркапид 262
Метан 178
Метанол см. спирт метиловый
Метиламин 216, 222, 223, 305
Метиламмония гидроксид 223, 305
Метиленаминокислота 396
Метиловый оранжевый 456
N-Метилпиридиния йодид 348
6-Метилурацил 503
Метод
— Кофлера 101
— Серенсена 396
— Степанова 210
— щелочного плавления 528
Методы
— идентификации физические 179, 188, 196, 212, 217, 228, 237, 250, 259, 263, 270, 286, 306, 321, 328, 367, 392
— исследования инструментальные 127, 134—141
— установления строения органических соединений 127
Мешалки 29—31
Микрометод Сиволобова 102
Молекулярная масса 118
Молярное вращение 124
Моносахариды 376, 381, 382
Монотерпены 406
Мочевина 323, 325, 326, 411, 449, 503
Мурексид 366
Мутаротация 377
Муфта 10
Мыло 403—405

Нагревание 11
Нагревательные бани 12
Насадки 77
Натрия нитропруссид 131, 132, 285, 375
Натрия феноксид 255, 530, 534
Натрия этилат 210, 211, 242
Натрия этилксантогенат 248
Нафталин 198, 201, 202
 α , β -Нафталинсульфоокислота 202
 β -Нафтоловый оранжевый 458
Нафтолы 224, 236, 256, 380, 458, 471
Нафторезорцин 381
Небензоидные ароматические соединения 203
Нингидрин 396
Нитратор периодического действия 536
Нитроанилин *орто*-, *мета*-, *пара*- 453, 492, 493, 538
Нитроацетанилд *орто*-, *пара*- 416, 492, 493
Нитробензол 45, 193, 216, 217, 414, 460, 461, 538, 539
4-Нитрозоантипирин 342, 420
Нитрозобензол 216
n-Нитрозо-N,N-диметиланилин 225
N-Нитрозодиэтиламин 224
Нитромеркаптан 263
N-Нитрозосоединения 224
n-Нитрозофенол 419
Нитроксилол *орто*-, *мета*-, *пара*- 539
Нитрометан 216
a-Нитронафталин 202
2-Нитропропан 216
Нитросоединения 213
Нитротолуол *орто*-, *пара*- 194
Нитрофенол *орто*-, *мета*- 453, 501
Номенклатура органических соединений 151
Номограмма 76
Обнаружение
— азота 129, 131
— водорода 128, 129
— галогенов 129, 132, 133, 210, 211

- серы 129, 131
- углерода 128, 129
- фосфора 133
- Озазоны 383, 384
- Оксазол 339
- Оксетан 344
- N-Оксид пиридина 344
- Оксимы 282
- Оксиран 328, 329
- Оксиэтилгидропероксид 269
- Оксониевые соединения 268
- Олигосахариды 387
- Омыление 402, 403
- Оптическая активность 123, 161
- Орцин 384, 385
- Основания
 - пиримидиновые 357
 - пуриновые 362
 - *Шиффа* 226
- Основной органический синтез 517
- Осушительный пистолет (*Фишера*) 58
- Относительный удельный вес 114
- Отстойник 536
- Охлаждающие средства 16
- Охлаждение 15

- Паральдегид** 504
- Параформ** 284, 285
- Парообразователь** 74
- Пектиновые вещества** 387
- Пентаацетил- β -D-глюкопираноза** 447
- Пентозаны** 336, 496
- Пентозы** 336, 384, 496
- Пептиды** 393
- Перегонка**
 - азеотропная 80
 - вакуумная 76, 77
 - молекулярная 81
 - простая 66
 - противоточная 65
 - прямоточная 65
 - с водяным паром 75, 76
 - фракционная 68
- Перекиси органические** 268
- Перекристаллизация** 62
- Перемешивание** 26
- Перколятор** 86, 88
- Перколяция** 81

- Перфорация** 85
- Пикнометр** 115
- Пиколины** 344
- α -Пинен** 408, 409
- Пиперидин** 344
- Пиразин** 356, 357
- Пиразол** 338, 339
- Пиразолон-5** 338, 339
- Пираны** 355
- Пиридазин** 356, 357
- Пиридин** 42, 46, 344, 347—350
- Пиридиния соли** 348, 349
- Пирилия соли** 355
- Пиримидин** 356, 357
- Пиругаллол** 256
- Пирокахетин** 256
- Пироксония соли** 355
- Пироны** 355
- Пиррол** 331, 335
- Плотность** 114
- Поглотительные устройства** 54
- Показатель преломления** 103
- Полимеризация** 504
- Полиолы** 248, 249
- Полисахариды** 387
- Полупродукты** 517
- Поляриметр** 125
- Помол** 22
- Помощь медицинская** 542—544
- Посуда химическая** 5
- Предельная несурьфирующая концентрация** 527
- Прибор**
 - для лиофильной сушки 58
 - для перегонки в вакууме 77, 574
 - для перегонки с водяным паром 74, 75, 575
 - для простой перегонки 66, 569, 573
 - для ректификации 72
 - для фракционной перегонки 70, 574
- Проба**
 - акролеиновая 248
 - *Бейльштейна* 132
 - изонитрильная 225
 - индофеноловая 256
 - йодоформная 246, 283, 313, 315, 317, 386
 - ксантогеновая 247, 248
 - *Легалья* 285

— *Либена* 283
— лигниновая 226
— *Лукаса* 243
— нафторезорциновая 381
— таллейохинная 373, 376
— *Троммера* 278, 382
Пробирки 6
Производство
— анилина 539
— ацетальдегида 523
— ацетилена 521—523
— бензолсульфокислоты 527
— β-нафтола 531, 532
— изопропилбензола 540—541
— нитробензола 537
— салициловой кислоты 533, 543
— фенола 528—531
— хлорбензола 526
— этилового спирта 519—521
— эфиров уксусной кислоты 525
Пропилен 541
Промышленные синтезы 517
Простагландины 406
Противоточное распределение 85,
89
Псевдонитрол 216
Птеридин 362

Растворение 36
Растворимость 36
Растворители 40
Растворы 36

Реагенты
— нуклеофильные 169
— осушающие 52—54
— сульфлирующие 527
— электрофильные 169

Реактив
— *Барфедда* 389, 560
— *Бертрана* 374, 561
— *Вагнера—Бушарда* 374, 561
— *Драгендорфа* 374, 561
— *Зоннштейна* 374, 561
— *Майера* 374, 561
— *Манделина* 375, 561
— *Марки* 259, 375, 561
— *Селиванова* 384
— *Толленса* 278, 337, 381, 560
— *Фелинга* 279, 280, 314, 382,
383, 560
— *Фреде* 375, 561

— *Шейблера* 374
— *Эрдмана* 375, 561
Реактивы 550
Реакторы
— колонные 517, 518
— трубчатые 517, 518
Реакция
— азосочетания 224, 235, 236, 259
— *Барфедда* 389
— *Биаля* 384
— биуретовая 327, 398
— индофениновая 335
— *Канницаро* 284
— *Келлера—Киллиани* 386
— ксантопротеиновая 397
— *Либермана* 257
— *Молиша* 380
— мурексидная 365
— *Селиванова* 384
— «серебряного зеркала» 217,
278, 293, 337, 378
— *Степанова* 210
— *Шиффа* 280
— *Цинце* 349
— *Эрлиха* 226
Редуктор 539
Резорцин 479
Ректификация 72
Рефрактометр 104
Роторный испаритель 58

Сахароза 380, 387, 495
Сборка лабораторных установок
568
Свинца (II) этилмеркаптин 262
Свойства кислотные и основные
166
Связь химическая 156
Сегнетовая соль 279, 280, 383
Семикарбазоны 283
Сероуглерод 42, 45
Скипидар 408, 409
Склянка *Тищенко* 34
Смесители 535
Смешение 26, 35
Соединительные элементы 7
Соли
— ацетаты 178, 244, 246, 278,
282, 283, 295, 315
— бензоаты 284, 295, 301, 466,
491

- диазония 224, 235, 236, 258, 448, 451, 453, 454, 456, 458
- оксалаты 293
- салицилаты 337, 534
- сульфокислот 470, 471, 530
- тартраты 313, 314
- ураты 364, 365
- формиаты 209, 272, 280, 293, 313

Сорбент 91

Спирт

- аллиловый 243
- бензиловый 210, 284, 480, 482
- *n*-бутиловый 425
- *трет*-бутиловый 243
- виниловый 269
- изопропиловый 243, 246, 463
- метиловый 42, 49, 244, 245, 284
- фурфуриловый 483
- этиловый 49, 50, 208, 210, 217, 225, 241—246, 256, 267, 269, 302, 303, 316, 317, 380, 381, 403, 442, 519—521

Спирты

- одноатомные 239, 242—246
- многоатомные 239, 247, 248

Стакан

- химический 6
- для взвешивания (бюкс) 6

Степень

- измельчения 22
- ионизации 291

Стероиды 406

Строение молекул пространственное 161

Ступки 23

Сублимация, см. *возгонка*

Судан I 235

Сульфокислоты 318

Сульфопроизводные ароматических углеводородов 527

Сульфуратор 528

«Сухой лед» 15

Сушильные шкафы 57

Таллейохин 373, 376

Танин 348, 354, 374, 561

Твины 401

Температура

- кипения 102
- плавления 98

Температурная шкала 17

Теобромин 362, 366

Теория цветности 230

Теofilлин 366, 372

Термометры 17, 18, 121

Терморегуляторы 20

Термостаты 22

Терпеновые углеводороды 406

Терпеноиды 406

1,1,2,2-Тетрабромэтан 187

2,4,4,6-Тетрабромциклогексадиен-2,5-он-1 258

Тетратерпены 406

Тетрафенилгидразин 227

Тетрахлорметан 43, 44

Техника безопасности 12, 14, 16, 25, 32, 33, 38—40, 42—47, 49—51, 57, 68, 78, 121, 225, 269, 415, 431, 434, 486, 489, 542, 557

Тиазол 338, 339

Тигель 9

Тимин 357

Тиоспирты 261

Тиофен 331, 335

Тиофенолы 261

Тиоэфиры 264

Толуол 194—196, 421, 466

Толуолсульфокислота *орто*-, *пара*- 195, 421

2,4,6-Триброманилин 226

2,4,6-Трибромфенол 254

Триметилборат 244

Триэтилборат 244

Углеводы 376

Угол вращения 124

Удельное вращение 123

Уничтожение вредных остатков 562—563

Упаривание 59

Уравнение *Гендерсона* 108

Ураты 362, 364, 365

Урацил 357

Уреиды 323

Уретаны 323

Фенилгидразоны 282, 283

Фенилгидроксиламин 216, 217, 460

о-Фенилендиамин 498

Фенилтиомочевина 500

Фенол жидкий 255
Фенол(ы) 235, 251, 255—259,
315, 321, 419, 434, 451, 470,
477, 486, 506
Фенолформальдегидный полимер
506
Фенолфталеин 243, 305, 477, 559
Фенольная (карболовая) вода 255
Фенотиазин 357
Ферропирин 342
Фильтрат 60
Фильтрация 60
Флаван 355
Флавоноиды 355
«Флегмовое число» 70
Флуоресцеин 478
Флуоресценция 354, 373, 375
Формалин, см. *формальдегид*
Формальдегид 279—281, 283—285,
396, 480, 506
Формольное титрование 396
Фосген 209
Фруктоза 383—386
Фуксин 280
Функциональные производные
карбоновых кислот 297
Фуран 331, 335
Фурфурол 331, 336, 337, 385,
483, 496
Хингидрон 256
Хинина гидрохлорид 373—375
Хинолин 350, 353, 354
Хинолиния соли 353, 354
n-Хинон 256, 464
n-Хинонимин 257
Хлоральгидрат 209
Хлорамин 133
Хлорбензол 210, 526
Хлороформ 42, 44, 133, 208, 209,
225, 293
Хлорэтан 208, 243
Холодильники 9, 67
Хроматография
— адсорбционная 91
— высокоэффективная жидкост-
ная (ВЭЖХ) 92
— газовая 95
— на бумаге 94
— распределительная 95
— тонкослойная 93

Хромон 355

Целлюлоза 387
Циклоалканы 172
Цитозин 357

Чашки выпарительные 9

Шлифы 33
Штативы 30

Эбулиоскопическая постоянная
119, 120

Эксикатор 8, 57

Экстрагент 85

Экстрактор *Сокслета* 86

Экстракция 85, 519

Электроконтактные термометры 21

Электронагревательные приборы 12

Элюент 90

Элюотропный ряд по *Шталю* 91

Этакридина лактат 354

Этанол, см. *спирт этиловый*

Этерификатор 525

Этиламин 223, 224

Этилацетат 244, 302, 303, 442, 475

Этилбензоат 302, 491

Этилен 185, 186, 519, 520

Этилена гидратация

— прямая 520

— сернокислотная 519

Этиленгликоль 186, 248, 433

Этилидена пероксид 269

Этилмеркаптан 262

Этиленнитрит 263

Этилхлорид, см. *хлорэтан*

Эффект

— индуктивный 156

— мезомерный 156

Эфир

— ацетоуксусный 317, 475, 503

— α -бромацетоуксусный 317

— винилэтиловый 269

— диэтиловый 42, 46, 47, 267—
269

— метил- β -нафтоловый 267

— ортоборной кислоты 244

— петролейный 41, 42, 177

Эфиры простые 264

СОДЕРЖАНИЕ

<i>От авторов</i>	3
I. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	5
I.1. Химическая посуда и вспомогательные приспособления	5
I.2. Основные операции при работе в лаборатории органической химии	11
I.2.1. Нагревание	11
I.2.2. Охлаждение	15
I.2.3. Измерение температуры	17
I.2.4. Регулирование температуры	20
I.2.5. Измельчение	22
I.2.6. Перемешивание	26
I.2.7. Растворение	36
I.2.8. Высушивание	51
I.3. Способы выделения и очистки веществ	60
I.3.1. Фильтрование	60
I.3.2. Перекристаллизация	62
I.3.3. Перегонка (дистилляция)	65
I.3.4. Возгонка (сублимация)	83
I.3.5. Экстракция (извлечение)	84
I.3.6. Хроматография	90
I.4. Важнейшие физические константы	98
I.4.1. Температура плавления	98
I.4.2. Температура кипения	102
I.4.3. Показатель преломления	103
I.4.4. Константы диссоциации	106
I.4.5. Плотность	114
I.4.6. Молекулярная масса	118
I.4.7. Удельное (оптическое) вращение	123
II. МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	128
II.1. Качественный элементный анализ органических соединений	128
II.2. Инструментальные методы исследования строения органических соединений	134

III. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ, СВОЙСТВА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ III. ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	151
III.1. Классификация и номенклатура органических соединений	151
III.2. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях	156
III.3. Пространственное строение молекул. Изомерия органических соединений	161
III.4. Кислотные и основные свойства органических соединений	166
III.5. Классификация органических реакций и реагентов	169
III.6. Алканы. Циклоалканы	172
III.7. Алкены. Алкадиены. Алкины	180
III.8. Одноядерные арены	190
III.9. Многоядерные арены	198
III.10. Небензоидные ароматические соединения	203
III.11. Галогенопроизводные углеводородов	204
III.12. Нитросоединения	213
III.13. Амины	218
III.14. Диазо- и азосоединения. Основные положения теории цветности. Азокрасители	230
III.15. Спирты	238
III.16. Фенолы	251
III.17. Тиолы (тиоспирты, тиолфенолы)	261
III.18. Простые эфиры. Тиоэфиры (сульфиды)	264
III.19. Альдегиды и кетоны	271
III.20. Одно- и двухосновные карбоновые кислоты	287
III.21. Функциональные производные карбоновых кислот	297
III.22. Гетерофункциональные карбоновые кислоты	309
III.23. Сульфокислоты и их производные	318
III.24. Производные угольной кислоты	323
III.25. Трех- и четырехчленные гетероциклические соединения	328
III.26. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом ...	331
III.27. Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами ...	338
III.28. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Пиридин и его производные	344
III.29. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Хинолин, изохинолин, акридин	350
III.30. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Пираны и их производные	355
III.31. Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами	356
III.32. Конденсированные системы гетероциклов. Семичленные азотсодержащие гетероциклы	361
III.33. Алкалоиды	372
III.34. Углеводы. Моносахариды	376
III.35. Олигосахариды. Полисахариды	387
III.36. α -Аминокислоты. Белки	393
III.37. Нуклеиновые кислоты	399
III.38. Омыляемые липиды (жиры, воски, твины)	401
III.39. Неомыляемые липиды (простагландины, изопреноиды)	406

IV. СИНТЕЗЫ	411
IV. ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	411
IV.1. Нитрование	414
IV.1.1. Нитробензол	414
IV.1.2. <i>n</i> -Нитроацетанилид	416
IV.1.3. <i>m</i> -Нитробензойная кислота	417
IV.2. Нитрозирование	419
IV.2.1. <i>n</i> -Нитрозофенол	419
IV.2.2. 4-Нитрозоантипирин	420
IV.3. Сульфирование	421
IV.3.1. <i>n</i> -Толуолсульфокислота	421
IV.3.2. Сульфаниловая кислота	423
IV.4. Галогенирование	424
IV.4.1. 1-Бромбутан	424
IV.4.2. Бромбензол	426
IV.4.3. Ацетилхлорид	428
IV.4.4. 3-(α -Бромацетил)кумарин	429
IV.5. Алкилирование	431
<i>С</i> -алкилирование	431
IV.5.1. Изопропилбензол	431
<i>О</i> -алкилирование	433
IV.5.2. Диоксан	433
IV.5.3. Анизол	434
<i>N</i> -алкилирование	436
IV.5.4. <i>N,N</i> -Диэтиланилин	436
IV.6. Ацилирование	438
<i>С</i> -Ацилирование	438
IV.6.1. Ацетофенон	438
<i>N</i> -Ацилирование	440
IV.6.2. Ацетанилид	440
<i>О</i> -Ацилирование	442
IV.6.3. Этиловый эфир уксусной кислоты	442
IV.6.4. Глицеринтриацетат	444
IV.6.5. Ацетилсалициловая кислота	445
IV.6.6. Пантаацетил- β - <i>D</i> -глюкопираноза	447
IV.7. Диазотирование и реакции диазосоединений	448
IV.7.1. Йодбензол	448
IV.7.2. Фенол	451
IV.7.3. <i>m</i> -Нитрофенол	453
IV.7.4. <i>o</i> -Хлорбензойная кислота	454
IV.8. Азосочетание	456
IV.8.1. Метилвый оранжевый	456
IV.8.2. β -Нафтоловый оранжевый	458
IV.9. Восстановление	460
IV.9.1. Фенилгидроксиламин	460
IV.9.2. Анилин	461
IV.10. Окисление	463
IV.10.1. Ацетон	463
IV.10.2. <i>n</i> -Бензохинон	464
IV.10.3. Бензойная кислота	466

IV.11. Аминирование	467
IV.11.1. Аминоуксусная кислота	467
IV.11.2. Бензамид	469
IV.12. Гидроксилирование	470
IV.12.1. Фенол	470
IV.12.2. β -Нафтол	471
IV.13. Конденсация карбонильных соединений	472
IV.13.1. Бензальанилин	472
IV.13.2. Коричная кислота (по Перкину)	473
IV.13.3. Ацетоуксусный эфир	475
IV.13.4. Фенолфталеин	477
IV.13.5. Флуоресцеин	478
IV.14. Гидридный перенос	480
IV.14.1. Бензиловый спирт	480
IV.14.2. Бензойная кислота и бензиловый спирт	482
IV.14.3. Фурфуриловый спирт и пироглизиновая кислота	483
IV.15. Синтезы на основе магнийорганических соединений	485
IV.15.1. Бензогидрол	485
IV.15.2. Фенилуксусная кислота	488
IV.16. Гидролиз	491
IV.16.1. Гидролиз этилбензоата	491
IV.16.2. <i>o</i> -Нитроанилин	492
IV.16.3. <i>n</i> -Нитроанилин	493
IV.16.4. α - <i>D</i> -Глюкопираноза	494
IV.17. Циклизация и образование гетероциклов	496
IV.17.1. Фурфурол	496
IV.17.2. 3,5-Дифенилизоксазол	497
IV.17.3. Бензимидазол	498
IV.17.4. 2-Аминобензотиазол	500
IV.17.5. 8-Гидроксихинолин	501
IV.17.6. 6-Метилурацил	503
IV.18. Полимеризация и поликонденсация	504
IV.18.1. Паральдегид	504
IV.18.2. Фенолформальдегидный полимер	506
IV.19. Блоки синтезов	507
IV.20. Перечень синтезов	508

V. АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

V.1. Установление структуры неизвестного органического соединения	509
V.2. Схема исследования неизвестного органического соединения	510
V.3. Список веществ для анализа	515

VI. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И УСТРОЙСТВО ПРОМЫШЛЕННЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ

VI.1. Гидратация этилена	519
VI.2. Получение ацетилена и синтеза на его основе	521
VI.3. Хлорирование ароматических углеводов	526
VI.4. Сульфирование ароматических углеводов	527
VI.5. Метод щелочного плавления	528

VI.6. Карбоксилирование фенола углерода (IV) оксидом	533
VI.7. Нитрование ароматических углеводородов	533
VI.8. Восстановление ароматических нитросоединений	538
VI.9. Алкилирование ароматических углеводородов	541
ПРИЛОЖЕНИЯ	542
1. Техника безопасности в химической лаборатории и меры по оказанию первой медицинской помощи	542
2. Краткие сведения о пользовании справочной химической литературой	544
Справочник Бейльштейна	544
Реферативная литература	546
Химические журналы	547
Патентная литература	548
Справочная литература	549
Литература по общим вопросам органической химии	549
3. Реактивы и краткие указания по их применению	550
Индикаторы	559
Специальные реактивы	559
Общеалкалоидные реактивы	561
4. Хранение химических реактивов и уничтожение вредных остатков	562
5. Отдельные элементы техники лабораторных работ	563
6. Правила сборки лабораторных установок	568
7. Схемы основных приборов	571
8. Список сокращений и условных обозначений	576
<i>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ</i>	<i>577</i>

Навчальне видання

ЧЕРНИХ Валентин Петрович
ГРИЦЕНКО Іван Семенович
ЛОЗИНСЬКИЙ Мирон Онуфрійович
КОВАЛЕНКО Зоя Іванівна

ЗАГАЛЬНИЙ ПРАКТИКУМ З ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів
III–IV рівнів акредитації

За редакцією
члена-кореспондента НАН України
В. П. ЧЕРНИХ

Відповідальний за випуск *Д. Ю. Рубашкін*
Редактор *О. В. Трефілова*
Художній редактор *Т. П. Воробієнко*
Технічний редактор *О. О. Короленко*
Коректор *З. Г. Рикова*

Підписано до друку 15.12.2001. Формат 60×90/16. Папір офсетний. Гарнітура TimesET.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 37,00. Умов. фарбовідб. 37,12. Обл.-вид. арк. 44,48.
Тираж 5000 пр. Зам. № 52.

Національна фармацевтична академія України.
61002, Харків, вул. Пушкінська, 53.
Свідоцтво серії ДК № 33 від 04.04.2000

ТОВ «Золоті сторінки».
61145, Харків, вул. Космічна, 26.
Свідоцтво серії ДК № 276 від 12.12.2000

Редакційно-видавничу та додрукарську підготовку виконано
Харківським державним редакційно-видавничим підприємством «Оригінал».
61022, Харків, пл. Свободи, 5, Держпром, 6-й під'їзд, 6-й поверх.

Віддруковано з готових позитивів
у друкарні ТОВ «Золоті сторінки».
61145, Харків, вул. Космічна, 26.

Черних В.П. та ін.

Ч-49 Загальний практикум з органічної хімії: Навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. III—IV рівнів акредитації / В. П. Черних, І. С. Гриценко, М. О. Лозинський, З. І. Коваленко; За ред. В. П. Черних.— Х.: Вид-во НФАУ; Золоті сторінки, 2002.— 592 с.: іл.

ISBN 966-615-084-0.

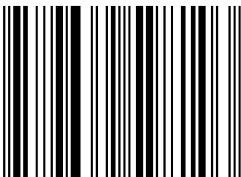
ISBN 966-95981-0-9.

У практикумі викладені техніка лабораторних робіт, якісний елементний аналіз, інструментальні методи дослідження органічних структур, основи будови, властивості та ідентифікація органічних сполук. Наведені опис 181 досліду і 58 лабораторних синтезів, а також схеми окремих промислових синтезів. По кожній темі запропоновані контрольні запитання і вправи. Розглянута схема аналізу невідомої органічної речовини.

Видання призначене для студентів фармацевтичних вузів і факультетів, може бути рекомендоване для підготовки фахівців медичного, біологічного, педагогічного, сільськогосподарського та інших профілів.

УДК 547
ББК 24.2

ISBN 966-95981-0-9



9 789669 598103 >

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах органических соединений

Соединения	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Отнесение, примечания
Алканы	2960—2950	Сильная	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	2880—2860	Сильная	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	1470—1435	Средняя	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1380—1365	Сильная	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	2950—2916	Сильная	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
	2870—2845	Сильная	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
	1470—1440	Средняя	$\delta(\text{CH}_2)$
	725—720	Сильная	маятниковое $-(\text{CH}_2)_n-$
	2900—2880	Слабая	$\nu(\text{CH})$
	1340	Слабая	$\delta(\text{CH})$
Алкены $\text{RCH}=\text{CH}_2$	3095—3010	Средняя	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
	2975	Средняя	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
	1645—1640	Средняя	$\nu(\text{C}=\text{C})$
$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	995—985	Сильная	$\delta(\text{CH})$ неплоские
	915—905	Сильная	$\delta(\text{CH}_2)$ неплоские
	3095—3075	Средняя	$\nu(\text{CH}_2)$
<i>цис</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	1660—1640	Средняя	$\nu(\text{C}=\text{C})$ неплоские
	895—885	Сильная	
	3040—3010	Средняя	$\nu(\text{CH})$
<i>транс</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	1665—1635	Средняя	$\nu(\text{C}=\text{C})$
	730—665	Средняя	$\delta(\text{CH})$ неплоские
	3040—3010	Средняя	$\nu(\text{CH})$
$\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$	1675—1665	Средняя	$\nu(\text{C}=\text{C})$
	980—960	Сильная	$\delta(\text{CH})$ неплоские
	3040—3010	Средняя	$\nu(\text{CH})$
$\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{R}'''$	1675—1665	Средняя	$\nu(\text{C}=\text{C})$
	850—790	Сильная	$\delta(\text{CH})$ неплоские
	1690—1670	Слабая	$\nu(\text{C}=\text{C})$
Диены	1650—1600	Переменная	$\nu(\text{C}=\text{C})$
Алкины $\text{RC}\equiv\text{CH}$	3310—3300	Сильная	$\nu(\text{CH})$
	2140—2100	Слабая	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
$\text{RC}\equiv\text{CR}'$	2260—2190	Слабая	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
Арены	3080—3030	Средняя	$\nu(\text{CH})$
	1625—1575	Переменная	Колебания кольца
Спирты и фенолы	1525—1475	Переменная	Колебания кольца
	1590—1575	Переменная	В сопряженных соединениях
	3640—3610	Переменная	$\nu(\text{OH})$ свободной группы OH, узкая
	3550—3450	Переменная	$\nu(\text{OH})$, межмолекулярная водородная связь димеров, узкая полоса
	3400—3200	Сильная	$\nu(\text{OH})$, межмолекулярная водородная связь полимеров, широкая полоса
	3590—3420	Переменная	$\nu(\text{OH})$, внутримолекулярная водородная связь димеров, узкая полоса
	3640	Переменная	$\nu(\text{OH})$ первичная
	3630	Переменная	$\nu(\text{OH})$ вторичная
	3620	Переменная	$\nu(\text{OH})$ третичная
	3610	Переменная	$\nu(\text{OH})$ фенольная
Простые эфиры	1150—1070	Средняя	$\nu(\text{C}-\text{O})$

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах органических соединений

Соединения	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Отнесение, примечания
Альдегиды, RCHO	1740—1720	Сильная	$\nu(\text{C}=\text{O})$
Ag—CHO	1715—1695	Сильная	$\nu(\text{C}=\text{O})$
Кетоны, R—CO—R'	1725—1700	Средняя	$\nu(\text{C}=\text{O})$
Ag—CO—R	1700—1680	Сильная	$\nu(\text{C}=\text{O})$
Ag—CO—Ag	1670—1650	Сильная	$\nu(\text{C}=\text{O})$
Карбоновые кислоты			
R—COOH	1725—1700	Сильная	$\nu(\text{C}=\text{O})$
$\begin{array}{c} > \text{C} = \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{Ag} - \text{COOH} \end{array}$	1715—1680	Сильная	$\nu(\text{C}=\text{O})$
Ag—COOH	1700—1680	Сильная	$\nu(\text{C}=\text{O})$
Соли карбоновых кислот	1610—1550	Сильная	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
	1420—1300	Средняя	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
Сложные эфиры			
R—COOR'	1750—1735	Сильная	$\nu(\text{C}=\text{O})$
Ангидриды	1840—1800	Сильная	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
ациклические насыщенные	1780—1740	Сильная	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$
ациклические сопряженные	1820—1780	Сильная	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
непредельные	1850—1810	Сильная	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
	1795—1740	Сильная	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$
Галогенангидриды			
R—COHal	1815—1785	Сильная	$\nu(\text{C}=\text{O})$
Амиды кислот			
R—CONH ₂	3540—3200	Сильная	$\nu(\text{NH}_2)$, две полосы
	1690—1650	Сильная	Полоса амид I
	1650—1590	Сильная	Полоса амид II
R—CONHR'	3460—3100	Переменная	$\nu(\text{NH})$, одна полоса
	1680—1630	Сильная	Полоса амид I
	1570—1510	Сильная	Полоса амид II
R—CONR' ₂	1670—1630	Сильная	Полоса амид I
Нитрилы, R—C≡N	2260—2240	Переменная	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
Ag—C≡N	2240—2220	Сильная	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
Амины			
R—NH ₂	3500—3300	Переменная	$\nu(\text{NH}_2)$, две полосы ν_{as} и ν_{s}
	1650—1580	Переменная	$\delta(\text{NH}_2)$, плоские
R ₂ NH	3500—3300	Переменная	$\delta(\text{NH})$, в разб. растворах
R ⁺ NH ₃	3350—3150	Средняя	$\nu(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3)$ широкая полоса
Соли диазония	2300—2230	Сильная	$\nu(\text{C}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N})$
Нитросоединения			
R—NO ₂	1565—1530	Сильная	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
	1385—1340	Сильная	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
Ag—NO ₂	1550—1510	Сильная	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
	1360—1335	Сильная	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
Серосодержащие соед.			
R—SH	2600—2550	Слабая	$\nu(\text{SH})$
R ₂ SO	1060—1040	Сильная	$\nu(\text{SO})$
R ₂ SO ₂	1350—1310	Оч. сильная	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$