

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический институт им. А.М. Бутлерова

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПРАКТИКУМ

учебное пособие

для студентов медицинских

и фармацевтических специальностей

КАЗАНЬ

2024

УДК 547
ББК 24.2
О-64

*Печатается по рекомендации учебно-методической комиссии
Химического института им. А.М. Бутлерова
(протокол № 1 от 05.09.2024)*

Рецензенты:

заведующий кафедрой аналитической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова КФУ, профессор, доктор химических наук **Г.А. Евтюгин**;
доцент кафедры фармации Института фундаментальной медицины и биологии КФУ, кандидат фармацевтических наук **М.Л. Ларина**

Органическая химия. Практикум: учебное пособие для студентов
О-64 медицинских и фармацевтических специальностей / И.И. Мирзаянов, Д.Н. Шурпик, А.Ф. Газизова, И.И. Стойков. – Казань: КФУ, Научная библиотека им. Н.И. Лобачевского, 2024. – 77 с.

Учебное пособие предназначено для студентов медицинского и фармацевтического профилей, обучающихся дисциплине «Органическая химия». Учебное пособие разработано в соответствии с рабочей программой дисциплины «Органическая химия» и содержит тематику, задания и рекомендации по выполнению лабораторных и практических работ. Основной акцент сделан на синтез и выделение органических веществ, большинство из которых являются физиологически активными соединениями или синтетическими прекурсорами для их получения.

УДК 547
ББК 24.2

© Мирзаянов И.И., Шурпик Д.Н., Газизова А.Ф., Стойков И.И., 2024
© Казанский федеральный университет, 2024
© Химический институт им. А. М. Бутлерова 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Техника безопасности при работе в химической лаборатории	6
Лабораторная посуда, используемая в химической практике	9
Свойства химических растворителей	17
Общелабораторные операции по очистке и выделению веществ	23
Рекомендации к оформлению лабораторных работ	32
Лабораторные работы	35
Лабораторная работа № 1. Очистка хлороформа методом экстракции и простой перегонки	35
Лабораторная работа № 2. Очистка бензойной кислоты методом переосаждения и перекристаллизации	38
Лабораторная работа № 3. Выделение пиперина из черного перца методом экстракции	40
Лабораторная работа № 4. Выделение эфирных масел цитрусовых методом перегонки с паром	41
Лабораторная работа № 5. Выделение фурфурола из природного сырья	42
Лабораторная работа № 6. Выделение хамазулена из тысячелистника обыкновенного (<i>Achillea millefolium</i>)	44
Лабораторная работа № 7. Очистка хамазулена методом колоночной хроматографии	46
Лабораторная работа № 8. Разделение красителей с помощью хроматографии	49
Лабораторная работа № 9. Синтез изопропилбромида	52
Лабораторная работа № 10. Синтез изоамилнитрита	54
Лабораторная работа № 11. Синтез бензойной кислоты из толуола	56
Лабораторная работа № 12. Синтез бензойной кислоты из бензилового спирта	58
Лабораторная работа № 13. Синтез <i>para</i>-бензохинона окислением гидрохинона	60
Лабораторная работа № 14. Синтез ацетона окислением изопропанола	62
Лабораторная работа № 15. Синтез этилбензоата	64
Лабораторная работа № 16. Синтез пироглиевой кислоты и фурфурилового спирта (по Канницаро)	65
Лабораторная работа № 17. Синтез 4-(β-D-глюкопиранозиламино)бензойной кислоты	67

Лабораторная работа № 18. Синтез фенилазосалициловой кислоты	69
Лабораторная работа № 19. Синтез метилоранжа	71
Лабораторная работа № 20. Синтез ацетанилида (антифебрина)	73
Лабораторная работа № 21. Синтез пиперазина	74
Список литературы.....	76

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие разработано для студентов медицинского и фармацевтического профиля, изучающих органическую химию в рамках бакалавриата, магистратуры или специалитета, и содержит методики проведения синтезов органических соединений, а также прекурсоров для получения физиологически активных соединений.

Настоящее пособие является учебным сопроводительным материалом для лабораторно-практического курса по органической химии, разработанного на кафедре органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова специально для студентов медицинского и фармацевтического профилей. Несмотря на классическую модель построения лабораторного практикума по органической химии, авторы постарались в максимальной степени учесть специфику указанных специальностей. Данный лабораторно-практический курс позволит студентам овладеть практическими навыками и получить необходимые компетенции в области планирования химического эксперимента, синтеза и установления свойств химико-фармацевтических субстанций.

Учебное пособие состоит из разделов, каждый из которых включает в себя все этапы практической научно-исследовательской работы, проводимой в лабораториях органической и медицинской химии. Первый раздел посвящен основным манипуляциям, направленным на выделение и очистку продуктов химических реакций. Здесь студентами будут получены основные практические навыки работы с веществом. Второй раздел содержит ряд синтетических протоколов, включающих химические превращения большинства классов органических соединений. Данный раздел позволит студентам приобрести необходимые навыки в области тонкого органического синтеза и сформирует представление об органическом веществе в концепции «структура – свойство». Последний раздел учебного пособия способствует переносу накопленных при прохождении данного курса знаний на реальные биологические системы, что поможет в дальнейшем освоении материала в других областях биомедицинского профиля.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При любых инцидентах необходимо незамедлительно обращаться к преподавателю!

1. К работе в химической лаборатории допускаются студенты, прошедшие инструктаж по охране труда.
2. Проведение всех видов инструктажа регистрируется в журнале.
3. При работе в химической лаборатории необходимо иметь индивидуальные средства защиты: халат из хлопчатобумажной ткани, резиновые перчатки и пластиковые очки. *Верхнюю одежду необходимо оставить в гардеробе.*
4. Строго запрещается осуществлять экспериментальную работу одному в лаборатории.
5. При выполнении работ, связанных с выделением ядовитых газов и пыли, для защиты органов дыхания следует применять респираторы, противогазы или другие средства защиты.
6. При работе с едкими и ядовитыми веществами дополнительно применяют фартуки, средства индивидуальной защиты глаз и рук. Перед проведением лабораторной работы необходимо ознакомиться с информацией о свойствах реагентов и продуктов химических реакций, а также мерах оказания первой помощи при внештатных ситуациях.
7. Для предохранения кожи рук от повреждений рекомендуется снимать все украшения во избежание проколов резиновых перчаток.
8. Курить и принимать пищу в химической лаборатории строго запрещено. С собой разрешается принести герметично закрытые бутылочки с водой для утоления жажды.
9. Без разрешения преподавателя или лаборанта запрещается установка лабораторных и нагревательных приборов, запуск их в эксплуатацию.
10. Запрещается эксплуатация неисправных лабораторных и нагревательных приборов. Если обнаружены неполадки, следует немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту. Посуда, используемая для проведения синтеза, должна быть чистой, сухой и не содержать сколов, что необходимо проверить до начала работы.
11. После окончания работы необходимо обесточить приборы и выключить воду.

12. В случае задымления или при других признаках пожара, необходимо поставить в известность преподавателя / лаборанта. Ни в коем случае не предпринимать самостоятельных действий по устранению возгорания.

13. Категорически запрещается в химической лаборатории тушение возгорания водой.

14. Во избежание электротравматизма запрещается работать на неисправном электрооборудовании, перегружать электросеть, переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы, работать вблизи проводов с поврежденной оплеткой, закрывать части электрооборудования легковоспламеняющимися материалами (одежда, тетради и т. д.).

15. Обо всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепсельных вилок, розеток, а также заземления и нагревательных элементов следует немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.

16. При поражении электрическим током необходимо как можно быстрее освободить пострадавшего от воздействия электрического тока, отключив электроприбор, которого касается пострадавший, либо оттолкнуть его от источника тока деревянным предметом (стулом, шваброй и т. д.).

17. Во всех случаях поражения электрическим током необходимо обратиться к врачу.

18. При работе с химическими реагентами в лаборатории должно находиться не менее двух сотрудников. Приступать к работе в отсутствие преподавателя или лаборанта строго запрещено.

19. Перед работой необходимо проверить исправность электрооборудования.

20. Приступая к работе, студент обязан осмотреть свое рабочее место, убрать все предметы, не относящиеся к лабораторной работе (мобильный телефон, планшет, украшения и т. д.)

21. Работа с едкими и ядовитыми веществами, а также с органическими растворителями проводится только в вытяжных шкафах. Использовать немаркированные реактивы строго запрещено.

22. Запрещается набирать реактивы в пипетки ртом, для этой цели следует использовать резиновую грушу или другие устройства.

23. При определении запаха химических веществ следует нюхать осторожно, направляя к себе пары или газы движением руки.

24. Работы, при которых возможно повышение давления, длительное нагревание стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или

едких продуктов, также выполняются в вытяжных шкафах. Студент должен надеть средства индивидуальной защиты (халат, перчатки и очки).

25. При работах в вытяжном шкафу створки следует поднимать на высоту не более 20–30 см так, чтобы в нем находились только руки, а наблюдение за ходом процесса велось через остекленные части.

26. Работать с химическими реактивами необходимо при включенной вытяжной системе (вытяжка включается не менее чем за 30 минут до начала).

27. Смешивание или разбавление химических веществ, сопровождающееся резким выделением или поглощением тепла, следует проводить в термостойкой или фарфоровой посуде.

28. При нагревании реагентов в химических стаканах необходимо тщательное перемешивание, так как нижний и верхний слои растворов имеют различную плотность, вследствие чего может произойти выброс содержимого.

29. Во избежание ожогов слизистых и кожи лица категорически запрещается наклоняться над посудой, в которой нагревается какая-либо жидкость.

30. Нагревание посуды из нетермостойкого стекла строго запрещено. Работу в стеклянной посуде необходимо осуществлять бережно, без резких движений, следует избегать излишнего применения силы. Не нагревать толстостенную посуду (эксикаторы, колбы Бунзена, капельные и делительные воронки)!

31. При нагревании жидкости в пробирке держать ее следует отверстием в сторону от себя и от остальных присутствующих.

32. Ни при каких обстоятельствах нельзя допускать нагревание жидкостей в герметично закрытых сосудах и приборах.

33. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится до температуры окружающей среды.

34. Работа с концентрированными кислотами и щелочами проводится только в вытяжном шкафу и с использованием индивидуальных средств защиты (халат, перчатки, очки).

35. Работа с плавиковой кислотой требует особой осторожности и проводится обязательно в вытяжном шкафу. Хранить плавиковую кислоту необходимо в полиэтиленовой таре.

36. Для приготовления растворов серной, азотной и других кислот их необходимо строго приливать в воду тонкой струей при непрерывном помешивании, а не наоборот! Для этого используют термостойкую посуду, так как процесс растворения сопровождается сильным разогреванием.

37. В случае попадания кислоты на кожу пораженное место следует немедленно промыть сильной струей воды, а затем нейтрализовать 2–5 % раствором

бикарбоната натрия. При ожогах концентрированными растворами щелочей следует обмыть пораженное место холодной водой, а затем 1–2 % раствором борной кислоты. При возникновении порезов необходимо сначала очистить рану, а затем продезинфицировать края раны 3 % спиртовым раствором йода. После этого следует наложить стерильную повязку.

38. Пролитую кислоту следует засыпать песком. После уборки песка место, где была разлита кислота, посыпают известью или содой, а затем промывают водой.

39. Слив органических и агрессивных неорганических реагентов осуществляется только в специальные емкости в вытяжных шкафах. Выливать остатки в раковину запрещается!

40. Строго запрещается работать с органическими растворителями вблизи нагревательных приборов.

ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА, ИСПОЛЬЗУЕМАЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

В общем плане всю известную химическую посуду можно разделить на две группы: **шлифованную** и **нешлифованную**. Основная масса посуды представлена предметами, имеющими шлифы (участок соединения посуды), обеспечивающие надежное сцепление элементов конструкции прибора.

Выделяют несколько типов шлифованных соединений:

- конические (наиболее распространенные, например, керн, муфта);
- сферические;
- цилиндрические.

Обозначаются шлифы по диаметру нижнего основания. Широко распространенными являются диаметры 14, 19 и 29 мм.

Второй общий тип посуды, не имеющий шлифованных соединений, представлен лабораторными стаканами, плоскодонными колбами и чашками для нагревания.

По материалу изготовления посуду подразделяют на стеклянную, пластиковую, фарфоровую и тефлоновую. Тип материала посуды определяется в зависимости от условий эксплуатации, а также реагентов, применяемых в ходе эксперимента. Однако наиболее распространенными являются изделия из стекла.

А) Колбы

Это наиболее часто используемый вид лабораторной посуды. Они различаются по форме, объему, количеству отводов и входных отверстий, типом и

толщиной стекла, наличием шлифов. Огромное разнообразие колб обеспечивает неограниченные возможности в конструировании различных по сложности химических установок.

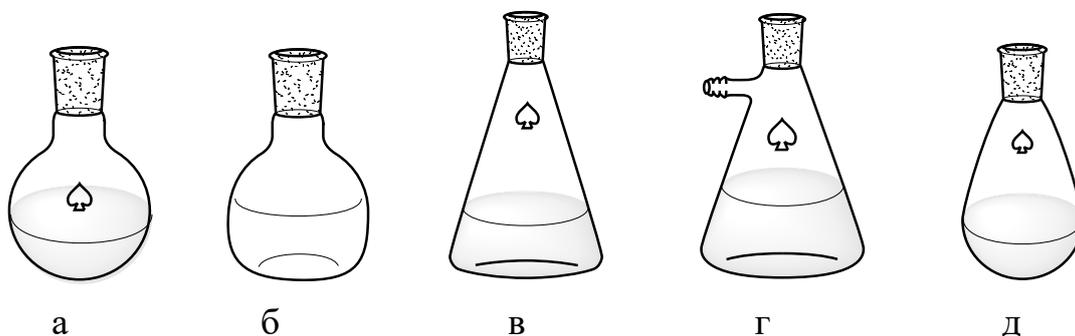


Рис. 1. Колбы: а) круглодонная; б) плоскодонная; в) коническая плоскодонная (колба Эрленмейера); г) колба Бунзена; д) грушевидная

Также, в зависимости от формы, выделяют круглодонные, плоскодонные и грушевидные колбы. Каждый из этих видов колб подходит для строго определенного вида работ. Например, круглодонные и грушевидные колбы (рис. 1а, д) используются для проведения синтетических экспериментов, в том числе при нагреве, их форма способна обеспечивать равномерное распределение тепла. Конические плоскодонные колбы (рис. 1в) в основном предназначены для хранения веществ. Тонкостенные плоскодонные колбы (рис. 1б, в) запрещено использовать в работах при пониженном атмосферном давлении из-за опасности повреждения, в них удобно хранить большие объемы веществ. Толстостенные плоскодонные колбы Бунзена (рис. 1г) имеют специальный отвод и выдерживают пониженное давление, что позволяет проводить работы в вакууме (фильтрование, отсасывание и т. д.). Грушевидные («приемники», рис. 1д) выполнены из термостойкого стекла, что позволяет использовать их при различных перегонках и работе в вакууме.

Б) Холодильники

Выделяют два типа холодильников: прямые, предназначенные для осуществления процессов перегонки с конденсацией паров по нисходящей траектории в колбу-приемник; и обратные, в которых пары конденсируются обратно в реакционный сосуд. В качестве охлаждающего агента в основном применяется вода (водяной холодильник) и воздух (воздушный холодильник).

Простейшим холодильником является воздушный (рис. 2а). Его используют только при работе с высококипящими жидкостями, поскольку охлаждающее действие воздуха невелико. Таким обратным холодильником может служить простая восходящая трубка, однако она является малоэффективной.

Одним из часто используемых в лабораторной практике является водяной холодильник Либиха (рис. 2б). Он состоит из двух стеклянных трубок, вставленных с помощью шлифа и запаянных одна в другую. По внутренней трубке движутся пары жидкости, а по внешней – охлаждающий агент. Наружная рубашка имеет два отвода, на которые надевают резиновые трубки, при этом одну (соединенную с нижним отводом) прикрепляют к водопроводному крану, а другую (соединенную с верхним отводом) опускают в раковину. Такой холодильник используется в процессах перегонки для конденсации паров и последующего сбора жидкости в приемник, однако его также можно использовать в качестве обратного – для предотвращения выкипания растворителей из реакционной смеси.

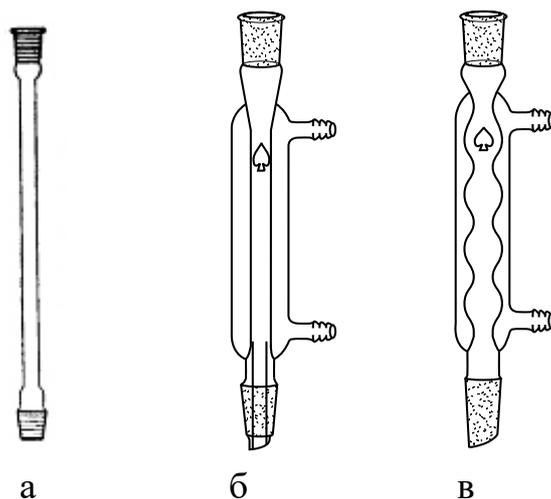


Рис. 2. Холодильники: а) воздушный; б) Либиха; в) шариковый

Холодильник с шаровидными расширениями внутренней трубки называется шариковым холодильником (рис. 2в), он обладает повышенной эффективностью по сравнению с холодильником Либиха и активно применяется в лабораторной практике в качестве обратного.

Выбор размера холодильника зависит от температуры кипения испаряющегося вещества: чем ниже температура кипения, тем длиннее нужен холодильник. Так, для эффективной конденсации диэтилового эфира ($T_{\text{кип}} 35^{\circ}\text{C}$) рекомендуется использовать холодильник длиной не менее 40 см, а для воды ($T_{\text{кип}} 100^{\circ}\text{C}$) или N,N-диметилформамида ($T_{\text{кип}} 153^{\circ}\text{C}$) достаточно даже 15 см холодильника. Также важным моментом при работе с холодильником является регулирование тока

воды. Поток должен быть достаточным для обеспечения охлаждения, однако избыточный напор может привести к срыву шлангов и перерасходу воды.

В) Воронки

Один из распространенных элементов лабораторной посуды, включающих разнообразные по назначению и устройству предметы.

Для переноса жидкостей применяют конические химические воронки (рис. 3а). Данная конструкция может применяться для отделения от нерастворимых примесей (фильтрования) при помещении в воронку складчатого фильтра, выполненного из фильтровальной бумаги, или небольшого кусочка ваты.

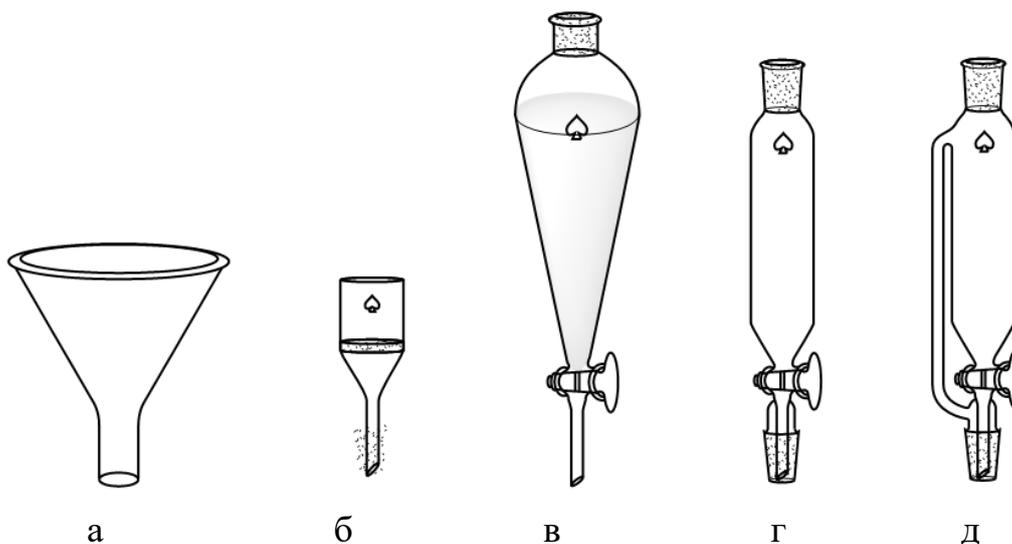


Рис. 3. Воронки: а) коническая; б) Шотта; в) делительная; г) капельная простая; д) капельная с компенсатором давления

Для отделения кристаллических продуктов реакции от реакционной смеси применяется фильтрование при пониженном давлении. В таком случае используют воронку Бюхнера (с плоским дырчатым дном, изготавливается из фарфора, см. раздел «Фарфоровая посуда») или Шотта (содержит вплавленную пластину из пористого стекла, рис. 3б).

Для разделения несмешивающихся жидкостей в процессе жидкостной экстракции используются делительные воронки (рис. 3в). Они представляют собой стеклянную полую трубку конической формы со стеклянным или пластиковым краном в нижней части, позволяющим регулировать скорость потока жидкости. Стеклянный кран необходимо слегка смазывать вакуумной смазкой, а перед началом работы убедиться, что он не протекает в закрытом положении.

Капельные воронки (рис. 3г) используются для равномерного добавления жидкости к реакционной смеси. Такая посуда имеет преимущественно цилиндрическую форму, шкалу деления, шлиф для присоединения к колбе и стеклянный кран в нижней части конструкции. Для равномерного прикапывания необходимо открыть верхнее отверстие воронки. Помимо этого, для прибавления легколетучих или агрессивных веществ используются капельные воронки с компенсатором давления (рис. 3д) (трубкой, напрямую соединяющей сосуд воронки с реакционной смесью). Такая система позволяет прикапывать вещество даже с закрытым горлышком воронки.

Г) Лабораторные стаканы

Лабораторные стаканы (рис. 4) представляют собой цилиндрические емкости с плоским дном. Также у них имеется носик, способствующий более удобному переливанию жидкостей, в чем заключается принципиальное отличие от бытовых аналогов. Такие стаканы могут быть выполнены из разных материалов в зависимости от предназначения: полипропиленовые, стеклянные, фарфоровые. В стеклянных стаканах можно проводить химические реакции, в то время как полипропиленовые используются в более щадящих процессах, не связанных с нагреванием или охлаждением. В условиях, когда необходим сильный нагрев, предпочтительно использовать стаканы, изготовленные из фарфора, например, при разбавлении концентрированных щелочей или кислот, при приготовлении хромовой смеси и т. д.

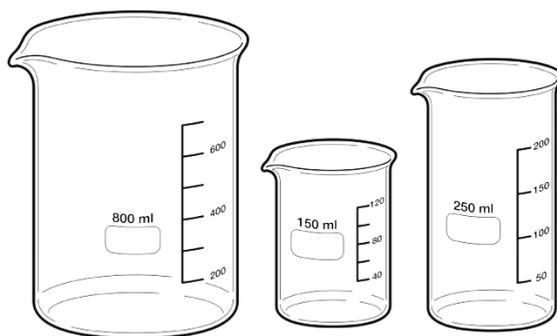


Рис. 4. Лабораторные стаканы

Д) Фарфоровая посуда

Помимо стаканов, в лаборатории широко используется и другая фарфоровая посуда, в частности, бюксы для прокаливания веществ, ступки с пестиками для измельчения соединений, чашки для выпаривания негорючих водных растворов (рис. 5). Широкое применение фарфоровой посуды обусловлено высокой

прочностью и термостойкостью. Тонкостенная фарфоровая посуда может нагреваться в сушильных шкафах или даже в муфельных печах до $1\ 200^{\circ}\text{C}$. Толстостенную фарфоровую посуду не рекомендуется нагревать в сушильном шкафу во избежание возникновения внутренних трещин.

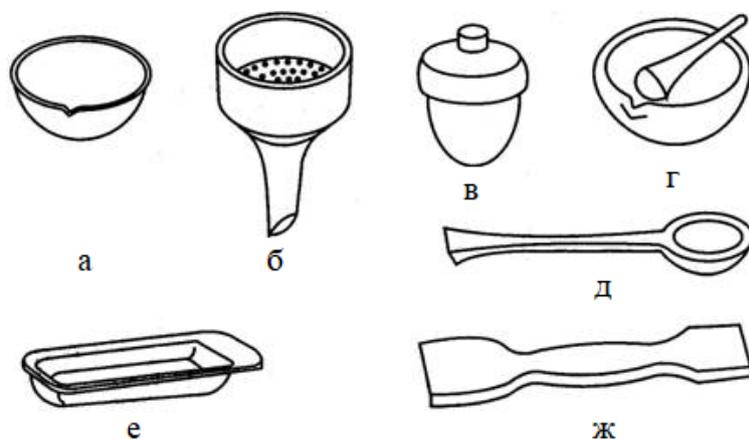


Рис. 5. Фарфоровая посуда: а) чашка выпарительная; б) воронка Бюхнера; в) тигель; г) ступка и пестик; д) ложка; е) лодочка для сжигания; ж) шпатель

Е) Насадки и аллонжи

Насадки представляют собой спаянные под нужным углом трубки, являющиеся связующим звеном между различными частями лабораторных приборов за счет наличия шлифованных соединений. Они обычно вставляются в колбы и могут соединяться с капельными воронками, холодильниками, термометрами и др. Наиболее распространенные насадки изображены на рис. 6. Отдельной разновидностью насадки выступает аллонж, предназначенный для соединения прямых холодильников с колбами-приемниками.

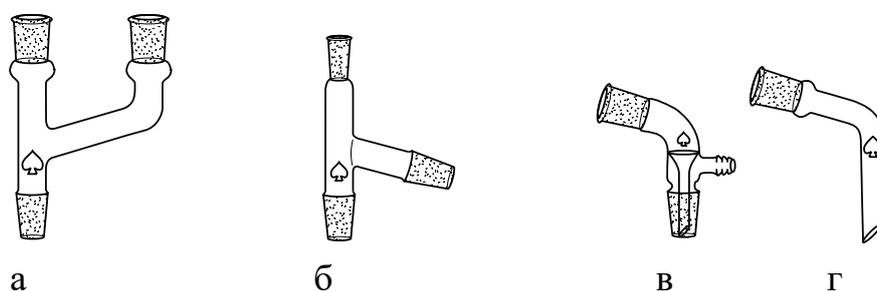


Рис. 6. Насадки и аллонжи: а) двурогая насадка (форштосс); б) насадка Вюрца; в) аллонж с отводом; г) аллонж без отвода

Ж) Мерная посуда

Используется в лабораторной практике для установления объема жидкостей. Мерная посуда обязательно имеет шкалу делений, точно указывающую

объем (рис. 7). Мерную посуду можно поделить на две группы: для высокоточного объема и для приблизительного объема жидкости. Первая группа включает в себя пипетки (объемом 0,1–100 мл), бюретки (объемом 2–100 мл) и мерные колбы (объемом 1–2 000 мл) и используется в аналитической практике. Такой посудой можно отмерить объем жидкости с точностью 0,1–0,5 %. Ко второй группе относятся мерные цилиндры (объемом 5–2 000 мл), позволяющие определить объем с точностью 1–2 %, что вполне достаточно для органического синтеза.

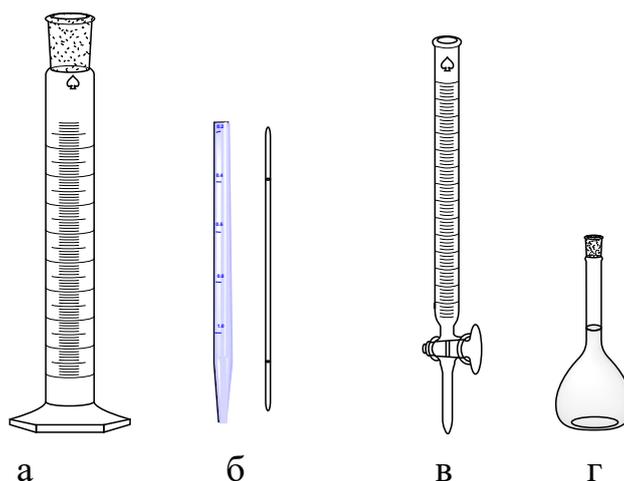


Рис. 7. Мерная посуда: а) цилиндр; б) градуированная пипетка; в) бюретка; г) мерная колба

3) Термометры и манометры

Термометры (прежде всего, ртутные) используются для отслеживания температуры в различных интервалах. Они могут быть на шлифе, что облегчает их использование (рис. 8). При выборе термометра важно учесть, что измеряемая температура должна быть не выше максимальной и не ниже минимальной, указанной на шкале.

Манометры (также предпочтительно ртутные) используются для отслеживания пониженного давления, что необходимо для проведения перегонки в вакууме. Ртутные манометры в зависимости от исполнения позволяют измерить остаточное давление в 100–5 мм рт. ст. Для более низких величин давления используют электронные вакуумметры, позволяющие определить остаточное давление порядка 10^{-1} – 10^{-6} мм рт. ст.

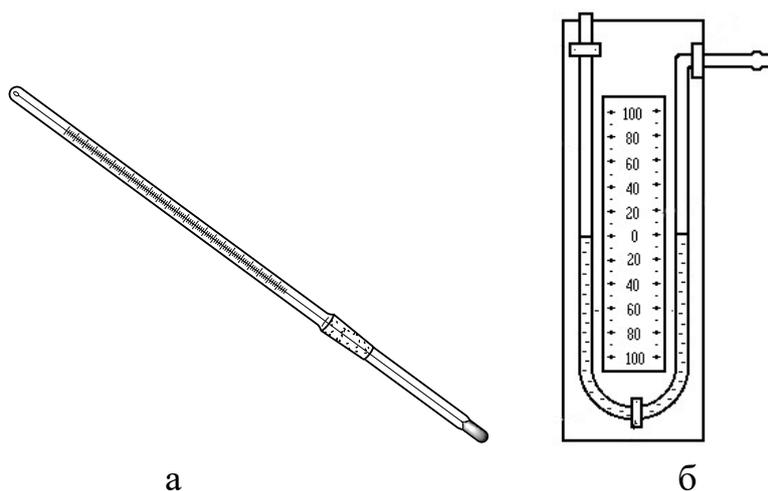


Рис. 8. а) ртутный термометр с керном; б) ртутный манометр

И) Вспомогательные средства

Помимо широкого набора посуды, в лабораторном практикуме используется вспомогательное оборудование (мешалки, роторные испарители, штативы, весы, колбонагреватели). При сборке лабораторных приборов различные их составляющие закрепляются на стальных штативах. На последних крепятся лапки с помощью двойных винтов («барашков») или кольца, обеспечивающие надежную фиксацию прибора (рис. 9).

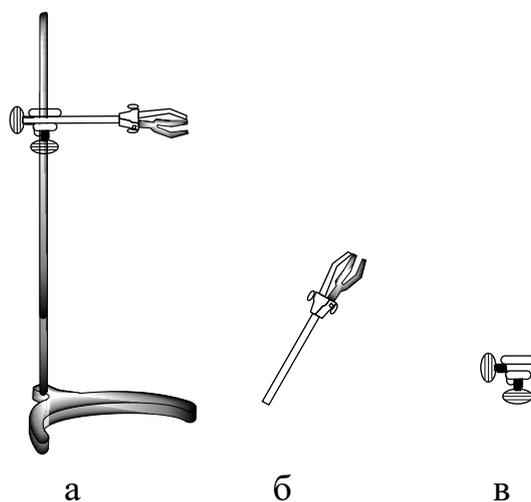


Рис. 9. Лабораторный штатив (а) с набором комплектующих частей: б) лапка; в) винты («барашки»)

Для определения массы реактивов применяются весы различной степени точности. Для аналитических целей используются весы с точностью 10^{-6} – 10^{-4} г.

Для синтетических целей в зависимости от загрузки реакционной смеси можно применять весы с точностью 10^{-3} – 10^{-1} г.

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

Для перемешивания реакционных смесей применяют специальные мешалки. Они бывают магнитные (используются при небольших объемах смеси с невысокой вязкостью) и верхнеприводные механические (представляют собой электромоторы и используются при больших объемах реакционной массы или в связи с высокой вязкостью последней).

Для создания разреженной атмосферы используются насосы. В зависимости от целей и требуемого остаточного давления могут применяться водоструйные (остаточное давление 8–15 мм рт. ст.), мембранные (1–10 мм рт. ст.) или масляные пластинчатые роторные (10^{-1} – 10^{-4} мм рт. ст.) насосы.

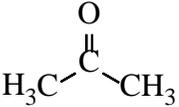
СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Для проведения органического синтеза или процедур очистки веществ часто используются растворители. В большинстве случаев они представляют собой органические соединения, однако иногда синтез можно проводить в воде или сероуглероде. Основные требования, предъявляемые к растворителям:

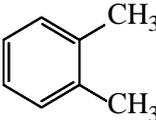
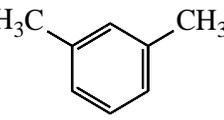
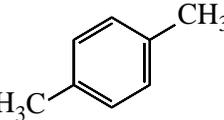
- 1) растворитель должен быть инертным к веществам, которые растворяет;
- 2) растворитель должен обладать хорошей растворяющей способностью;
- 3) по возможности стараются использовать растворитель, который легко удаляется из смеси после проведения реакции.

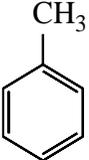
Перед работой с органическими веществами необходимо ознакомиться с правилами безопасности. Следует помнить, что большинство органических растворителей являются горючими веществами, поэтому важно соблюдать особые правила пожарной безопасности. Свойства некоторых растворителей для органических синтезов приведены в табл. 1.

Свойства основных органических растворителей

Растворитель	Формула	M , г/моль	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	ρ , г/мл	n_D^{20}	Примечание
Ацетон		58	-95	56	0,792	1,3591	Полярный апротонный растворитель, обладает высокой растворяющей способностью для большинства органических соединений. Смешивается со всеми растворителями. Малотоксичен, обладает раздражающим действием на слизистые, слабым наркотическим действием. При попадании внутрь вызывает слабость и боли в ЖКТ. Поражает печень и почки.
Ацетонитрил	CH_3CN	41	-46	82	0,780	1,3442	Полярный апротонный растворитель. Смешивается с органическими растворителями, но может расслаиваться на две фазы в зависимости от характера растворенного вещества. В организме способен метаболизироваться до аммиака, циановодорода, тиоцианатов, чем и обусловлено его токсичное действие (при остром отравлении – зуд, покраснения, удушье, поражение органов ЦНС и ЖКТ).
Бензол		78	6	80	0,879	1,5011	Неполярный растворитель. Смешивается с углеводородами, спиртами. Токсичен, проникает через кожу. Токсичность обусловлена отсутствием возможности быстрого метаболизма до безопасных соединений. Канцероген.

Растворитель	Формула	M , г/моль	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	ρ , г/мл	n_D^{20}	Примечание
Вода	H_2O	18	0	100	1,000	1,3330	Сильнополярный протонный растворитель. Смешивается с большинством полярных растворителей. Нетоксична. Основную опасность представляет горячая вода и перегретый пар, которые могут оставить ожоги при попадании на кожу. Вода, попавшая на электроприборы, способна вызвать короткое замыкание.
Гексан	C_6H_{14}	86	-95	69	0,660	1,3751	Неполярный растворитель. Смешивается с углеводородами, спиртами, эфиром. Является малоопасным токсичным соединением. При хроническом отравлении поражает ЦНС. Токсичность обусловлена метаболизмом до гександиона-2,5. При частом попадании на кожу может привести к токсическому дерматиту.
Диметилсульфоксид	$ \begin{array}{c} O \\ \\ H_3C-S-CH_3 \end{array} $	78	19	189	1,100	1,4783	Полярный апротонный растворитель. Смешивается с большинством растворителей. Проявляет сильную растворяющую способность для большинства соединений, в т. ч. для неорганических солей. Легко проникает через кожу. Сам по себе безопасен, но усиливает токсичное действие других веществ.
Диэтиловый эфир	$(C_2H_5)_2O$	74	-116	35	0,714	1,3526	Неполярный растворитель. Смешивается со спиртом, углеводородами. С водой не смешивается, однако способен образовывать водородные связи, чем обусловлена его небольшая растворимость в

Растворитель	Формула	M , г/моль	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	ρ , г/мл	n_D^{20}	Примечание	
							ней. Легколетуч. При длительном хранении образует перекиси. Чрезвычайно огнеопасен. Обладает слабым наркотическим и анестезирующим действием.	
Изопропанол	$(CH_3)_2CHOH$	60	-90	82	0,786	1,3776	Полярный протонный растворитель. По свойствам похож на этанол. Смешивается с большинством органических растворителей. При вдыхании в больших количествах раздражает слизистые. Обладает наркотическим действием, в несколько раз выше, чем у этанола. В организме метаболизируется до ацетона, что обуславливает его токсичность.	
o -Ксилол 	m -Ксилол 	n -Ксилол 	106	-25	144	0,880	1,5054	Неполярные растворители. По свойствам практически идентичны бензолу. Используются в качестве замены ему для повышения $T_{кип}$ реакционной смеси. Менее токсичны, чем бензол, так как подвергаются биотрансформации в печени до производных бензойной кислоты, которые выводятся с мочой. При остром отравлении вызывают раздражение слизистых, ЖКТ. При хроническом отравлении поражают печень и кроветворную систему.
			106	-48	139	0,864	1,4972	
			106	13	138	0,861	1,4958	
Метанол	CH_3OH	32	-94	65	0,792	1,3288	Полярный протонный растворитель. Смешивается с большинством растворителей. По свойствам похож на этанол. Высокотоксичен, требует особых мер предосторожности при работе. Токсичность	

Растворитель	Формула	M , г/моль	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	ρ , г/мл	n_D^{20}	Примечание
							обусловлена биотрансформацией до формальдегида. Попадание внутрь 10–15 мл метанола приводит к тяжелому отравлению, необратимой слепоте. Антидот при отравлении метанолом – этанол перорально (30–40 %, не менее 1 мл/кг массы тела).
Тетрахлорметан	CCl_4	154	-23	77	1,595	1,4603	Неполярный растворитель. Смешивается с большинством органических растворителей. Негорюч. Токсичен. Токсичность обусловлена биотрансформацией до хлороформа и СО.
Толуол		92	-95	111	0,867	1,4969	Неполярный растворитель. По свойствам практически идентичен бензолу. Используется в качестве замены ему для повышения температуры кипения реакционной смеси. Менее токсичен, чем бензол, так как подвергается биотрансформации в печени до бензойной кислоты, выводимой почками. При остром отравлении вызывает раздражение слизистых, ЖКТ. При хроническом отравлении поражает печень и кроветворную систему. Обладает слабым наркотическим эффектом.
Хлористый метилен	CH_2Cl_2	85	-97	40	1,327	1,4242	Неполярный растворитель. Смешивается с большинством органических растворителей. Плохо горит. Токсичен. Поражает слизистые, ЦНС, печень и почки. При длительном вдыхании приводит к

Растворитель	Формула	M , г/моль	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	ρ , г/мл	n_D^{20}	Примечание
							потере сознания вследствие наркотического эффекта. В организме частично метаболизируется до угарного газа, чем обусловлена токсичность.
Хлороформ	$CHCl_3$	118,5	-64	61	1,483	1,4456	Неполярный растворитель. Смешивается с большинством органических растворителей. Негорюч. При длительном хранении образует фосген. Токсичен. Поражает ЦНС, печень и почки. Достаточно быстро выводится с выдыхаемым воздухом. В организме трансформируется до углекислого газа и хлороводорода.
Этанол	C_2H_5OH	46	-114	78	0,789	1,3611	Полярный протонный растворитель. Смешивается с большинством растворителей. Малотоксичен. Обладает токсическим и наркотическим действием. В процессе работы в химической лаборатории в организм человека, как правило, не попадает достаточное для острого отравления количество спирта. Однако следует проявлять осторожность для предотвращения хронического поражения органов, особенно печени.
Этилацетат	$ \begin{array}{c} O \\ \\ H_3C-C-OC_2H_5 \end{array} $	88	-84	77	0,901	1,3726	Полярный апротонный растворитель. Смешивается с большинством органических растворителей. Малотоксичен. Токсичность обусловлена биотрансформацией до этилового спирта и уксусной кислоты. Сушит кожу, при хроническом поражении может вызвать токсический дерматит.

ОБЩЕЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЕРАЦИИ ПО ОЧИСТКЕ И ВЫДЕЛЕНИЮ ВЕЩЕСТВ

А) Простая перегонка

Простая перегонка – метод очистки и разделения смеси веществ, основанный на разности температур кипения разделяемых компонентов. В общем виде состоит из этапов испарения при температуре кипения, миграции паров в другую часть прибора и конденсации паров. С помощью простой перегонки можно очищать жидкие и некоторые твердые легкоплавкие соединения (например, фенол) с температурой кипения не выше 160–200°C (при высоких температурах большинство органических соединений разлагаются, поэтому для их выделения применяют другие методики, такие как перегонка с паром или вакуумная перегонка) и не ниже 35°C (в этом случае не удастся достаточно эффективно сконденсировать пары, из-за чего эффективность перегонки снижается). Если разделению подвергается смесь растворителей, с помощью простой перегонки можно эффективно разделить компоненты с разницей температур кипения не меньше 60°C (например, дихлорметан – толуол). Чем меньше разница температур кипения компонентов, тем хуже происходит разделение, и для повышения эффективности применяют фракционную перегонку с использованием дефлегматоров или ректификационных колонн. Схема прибора приведена на рис. 10.

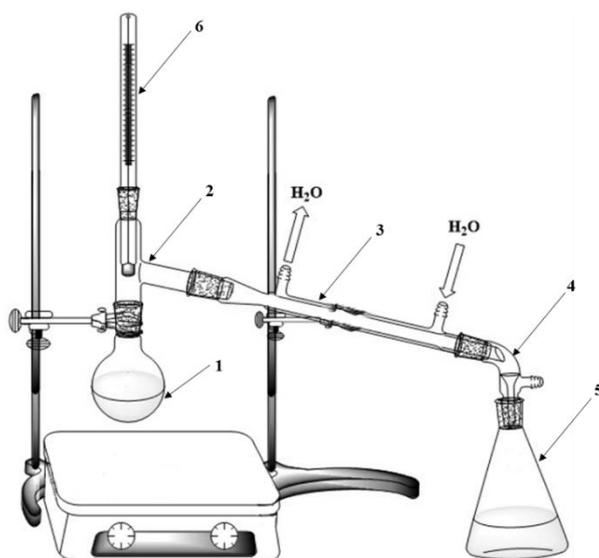


Рис. 10. Установка для простой перегонки. 1 – перегонная колба; 2 – насадка Вюрца; 3 – холодильник Либиха; 4 – аллонж с отводом; 5 – приемная колба; 6 – термометр

От температуры кипения компонентов также зависит выбор длины холодильника, в котором происходит конденсация паров: чем ниже температура кипения жидкости, тем длиннее требуется холодильник; для веществ с температурой кипения выше 150 °С зачастую используют либо воздушное, либо непроточное охлаждение (холодильник просто заполняется водой, водопроводный кран выключается). Вода для охлаждения холодильника всегда подается в нижний отвод рубашки и выходит через верхний. В случае, когда в непосредственной близости собираются две установки для перегонки, их холодильники можно соединить последовательно (выходной шланг для воды первой установки подсоединяется к входному отводу холодильника второй установки и т. д.), а сами установки собираются зеркально друг другу («голова к голове» или «хвост к хвосту»).

Перегонку следует вести из круглодонной колбы такого объема, чтобы жидкость заполняла ее не более чем на 2/3 по объему, в противном случае не будет достигаться эффективный теплообмен, и перегонка будет медленной; а в случае перегрева, наоборот, может произойти резкое вскипание из-за местного перегрева. Для равномерного кипения в колбу добавляют несколько кусочков битого фарфора или кирпича (т. н. «кипелки»), которые служат центрами кипения. Нельзя добавлять «кипелки» в уже разогретую смесь. Если возникает необходимость возобновления перегонки, следует добавлять новую порцию «кипелок». Если перегонка проводится на плитке с магнитной мешалкой, колба снабжается магнитом («якорем»).

За температурой перегонки следят с помощью термометра, который вставляется в насадку Вюрца, при этом шарик ртути должен находиться на уровне бокового отвода насадки, чтобы точно показывать температуру перегоняемых паров. Температура кипения вещества должна попадать в интервал показаний термометра. Следует внимательно следить за температурой перегоняемых паров. Допустимо расхождение $\pm 2^\circ\text{C}$, обусловленное погрешностью термометра, влиянием атмосферного давления (ниже давление – ниже температура кипения вещества). Если перегоняемый растворитель содержит много воды, он может перегоняться в виде азеотропа (неразделимой смеси определенного состава), который зачастую имеет температуру кипения ниже, чем каждый из компонентов. Например, $T_{\text{кип}}$ изопропанола 82 °С, а его азеотропа с водой (12 % воды) – 80 °С; $T_{\text{кип}}$ толуола 110–111 °С, а его азеотропа с водой (20 % воды) – 85 °С.

Перегнаный растворитель собирают в приемную колбу, подсоединяемую к холодильнику через аллонж. Как правило, аллонж снабжен боковым отводом, который служит для контакта внутренней системы с атмосферой. Категорически запрещено затыкать отвод аллонжа, это может привести к взрыву установки.

Если необходимо предотвратить контакт с атмосферой, боковой отвод снабжается хлоркальциевой трубкой, поглощающей атмосферную влагу. Перегонку ведут со скоростью не более 2 капель растворителя в секунду. При перегреве смеси могут перегоняться побочные компоненты.

Перегонку ведут до тех пор, пока в колбе не останется незначительное количество остатка, это связано с возможным образованием взрывоопасных компонентов при хранении (например, перекисей). При перегонке последних миллилитров растворителя их концентрация резко возрастает, и возможен взрыв. Кроме того, при выкипании всего растворителя перегонная колба начинает сильно перегреваться, и оставшиеся на термометре капли растворителя могут упасть на дно колбы и вызвать растрескивание из-за контраста температур.

Иногда для более глубокой очистки растворителей применяют дополнительные процедуры (экстракция, осушка), которые позволяют отделить компоненты, перегоняемые вместе с растворителем. Полная процедура получения растворителя с чистотой не менее 99,9 % называется абсолютированием. Для каждого растворителя разработаны свои методики абсолютирования.

Б) Перегонка с паром

Перегонка с паром применяется в тех случаях, когда высококипящее вещество мало устойчиво при сильном нагревании (например, скипидар подвергается осмолению) или перегоняемое вещество находится в неоднородной смеси (например, анилин извлекают после синтеза из смеси, содержащей большое количество нерастворимого осадка). Этот метод широко применяется для извлечения эфирных масел из растительного сырья

Одним из условий для осуществления того процесса является малая растворимость вещества в воде. Это обуславливает тот факт, что вещество удается перегнать при температуре ниже его $T_{\text{кип}}$ при нормальном давлении. Указанное явление объясняется тем, что для двух несмешивающихся друг с другом жидкостей характерно независимое друг от друга испарение с их поверхностей и давление паров при данной температуре остается для каждого вещества постоянным независимо от их количества в смеси. В первом приближении можно допустить, что подобная система является идеальной, а значит для нее можно применить закон Рауля для расчета давления каждой жидкости над смесью, например, для смеси из веществ А и В давление каждого из них будет выражаться так:

$$P = p_A + p_B$$
$$p_A = P_A \cdot x_A ; p_B = P_B \cdot x_B,$$

где P – полное давление паров системы; P_A, P_B – полные давления индивидуальных компонентов А и В; p_A, p_B – парциальные давления паров компонентов А и В; x_A, x_B – мольные доли компонентов А и В в смеси.

При равенстве полного давления паров атмосферному давлению начинается кипение смеси. Таким образом, две несмешивающиеся жидкости будут кипеть при температуре меньшей, чем температура кипения каждого из компонентов. К тому же температура при отгонке остается постоянной все время, пока не перегонится один из растворителей. В случае перегонки с водяным паром температура смеси всегда будет ниже 100 °С, что дает возможность перегонять весьма высококипящие вещества.

Перегонку с паром можно проводить в нескольких исполнениях:

1) водяная перегонка – загруженное в аппарат растительное сырье заливают водой и кипятят, отгоняя эфирное масло при использовании наружного обогрева (как правило – электрический);

2) водно-паровая перегонка – сырье заливают водой и кипятят, одновременно подавая в аппарат острый пар;

3) паровая перегонка – сырье, поступающее в колонный аппарат или находящееся в аппарате контейнерного типа, обрабатывается острым паром повышенного давления, чтобы избежать длительного контакта с жидким конденсатом во избежание химических превращений некоторых компонентов масел.

Так как при перегонке с паром происходит сбор двух компонентов (целевое вещество и вода), то эта процедура всегда сопряжена с их разделением с помощью делительной воронки. Иногда для лучшего извлечения также применяют экстракцию и высаливание.

В) Экстракция

Экстракция – это метод разделения смеси веществ, основанный на их различной растворимости в несмешивающихся жидкостях. В зависимости от целевого соединения (липофильное или гидрофильное), с помощью экстракции можно переводить вещество в органическую (неводную) или водную фазы. Кроме того, с помощью экстракции можно проводить извлечение эфирных масел, витаминов и алкалоидов из растительного сырья.

Как правило, экстракцию проводят в делительных воронках, при этом взаимное расположение органической и водной фаз зависит от плотности веществ: ниже находится компонент, плотность которого выше. Растворители для экстракции подбирают таким образом, чтобы целевое вещество в нем растворялось

как можно больше. Так, например, примесь этанола в хлороформе (который добавляют для стабилизации последнего) эффективно удаляется с помощью встряхивания с водой.

Если вещество растворимо в воде, его называют гидрофильным. К ним относят многие ионные соединения (соли, сильные кислоты и основания), а также вещества, молекулы которых эффективно сольватируются водой (такие соединения содержат в структуре гидроксильные, карбоксильные и другие полярные группы). Если вещество малорастворимо в воде, однако хорошо растворяется в неполярных растворителях, например, в гексане или хлороформе, его называют липофильным. Большинство органических соединений липофильны. Липофильность вещества растет с увеличением молекулярной массы вещества и уменьшением количества полярных групп. Самые липофильные вещества – это углеводороды и их галогенпроизводные.

Количественно экстракцию можно описать с помощью коэффициента распределения D , который равен отношению молярных концентраций всех форм экстрагируемого соединения в органической ($C_{\text{орг.}}$) и водной фазе ($C_{\text{вод.}}$):

$$D = \frac{C_{\text{орг.}}}{C_{\text{вод.}}}$$

В литературе также встречается параметр P (а точнее, его десятичный логарифм $\log P$), который определяется для системы « n -октанол / вода» и применяется в том случае, если соединение экстрагируется в единственной форме. Гидрофильные соединения характеризуются значениями $\log D$ ($\log P$) меньше 0,7 (обычно, отрицательные), липофильные – больше 1 (обычно 2–8).

Иногда органическая и водная фаза плохо разделяются, это связано, во-первых, с близкими плотностями фаз; во-вторых, с заметной взаимной растворимостью фаз друг в друге (например, система «анилин / вода»). Для повышения эффективности расслоения в систему добавляют индифферентную неорганическую соль, в присутствии которой растворимость неионных соединений падает. Этот эффект называется *высаливанием*. В качестве высаливателя обычно используют NaCl или Na₂SO₄.

Г) Перекристаллизация

Перекристаллизацией называют метод очистки твердых веществ, основанный на различной растворимости очищаемого вещества и примесей в растворителе при комнатной температуре и температуре кипения. Очищаемое вещество растворяют в минимальном количестве растворителя (или смеси растворителей)

при температуре кипения смеси, а затем охлаждают, при этом наблюдается выпадение кристаллов.

В качестве примера рассмотрим модель: бензойная кислота имеет растворимость в воде 0,3 г / 100 г при 20 °С и 7 г / 100 г при 100 °С. *м*-Нитробензойная кислота имеет растворимость в воде 0,3 г / 100 г при 20 °С и 4,5 г / 100 г при 100 °С. Бензойная кислота массой 7 г, содержащая в качестве примеси *м*-нитробензойную кислоту в количестве 0,4 г ($\approx 5,5\%$), полностью растворится в 100 мл воды при температуре кипения. После остывания раствора до комнатной температуры из него выпадет примерно 6,7 г бензойной кислоты и 0,1 г *м*-нитробензойной кислоты, таким образом чистота бензойной кислоты повысится с 94,5 до 98,5 %. Повторение процедуры позволит получить практически 100 % кислоту.

Основные требования к растворителю для перекристаллизации:

- 1) растворитель должен быть инертен к очищаемому веществу;
- 2) растворитель должен хорошо растворять вещество при температуре кипения и плохо – при комнатной или ниже;
- 3) температура кипения растворителя должна быть не ниже 40°С (не будет достигнута разница растворимости при комнатной температуре и температуре кипения) и не выше 150 °С (может привести к разложению вещества; кроме того, высококипящий растворитель хуже удаляется из вещества);
- 4) температура плавления вещества желательно должна быть выше, чем температура кипения растворителя (капли расплавленного вещества эффективно аккумулируют примеси).

Иногда возникает ситуация, когда вещество очень плохо растворимо, а примеси, наоборот, хорошо растворяются в горячем растворителе. В этом случае очищаемую смесь нагревают и фильтруют в горячем виде.

Если от примесей невозможно избавиться с помощью перекристаллизации (частицы активированного угля, песок), можно перевести целевое соединение в более растворимую форму (например, кислоту перевести в соль и наоборот) и отделить его фильтрацией. После отделения от нерастворимых примесей вещество переводят в исходную форму. Быстрая перекристаллизация, которую проводят добавлением в насыщенный раствор второго растворителя или реактива, в котором растворимость целевого вещества невысока, называется *переосаждением*.

После выпадения кристаллов обычно выжидают несколько часов или суток для полного осаждения. Кристаллы отделяют с помощью фильтрации под пониженным давлением с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера / Шотта.

Порядок фильтрации на водоструйном насосе с использованием колбы Бунзена и воронки Бюхнера:

1. Вырезают круглый фильтр под воронку Бюхнера: в кусок фильтровальной бумаги, помещенной на ладонь, вдавливают края воронки Бюхнера, по очертаниям окружности вырезают диск, примерно на 3–5 мм меньше по размеру, чтобы фильтр не залезал на стенки и закрывал все отверстия воронки.

2. Кладут фильтр на дно воронки и смачивают несколькими каплями воды для полного прилипания бумаги к поверхности. Плотно вставляют воронку в колбу Бунзена. Включают водоструйный насос поворотом крана до упора и подсоединяют шланг насоса к отводу колбы Бунзена.

3. Переносят содержимое сосуда на воронку и фильтруют от избытка влаги. После окончания скапывания жидкости с носика воронки сначала отсоединяют шланг водоструйного насоса, после этого выключают водоструйный насос.

4. Заворачивают продукт в два слоя подписанной бумаги. Отфильтрованные кристаллы высушивают либо на воздухе, либо под пониженным давлением в эксикаторе с осушителем (CaCl_2 , H_2SO_4 , P_2O_5 , NaOH) или специальном вакуумном шкафу.

Д) Хроматография

Хроматография – это физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Подвижная фаза (ПФ) представляет собой жидкость или газ, проходящий через неподвижную фазу и переносящий вещество. Неподвижная фаза (НФ) – в большинстве случаев представляет собой твердое вещество с развитой поверхностью или, реже, жидкость, нанесенную на инертный твердый носитель, способные обратимо взаимодействовать с веществом.

Сорбент – химическое соединение или смесь веществ, поглощающее сорбат в процессе сорбции.

Сорбат – химическое соединение или смесь веществ, поглощаемые сорбентом в процессе сорбции.

Элюент – газообразная или жидкая фаза, движущаяся относительно сорбента при хроматографическом анализе.

Элюат – вещество или смесь веществ, распределяемые в элюенте и анализируемые методом хроматографии.

В зависимости от техники выполнения различают колоночную и плоскостную (планарную) хроматографию. В колоночной хроматографии разделение

проводится в специальной колонке (препаративной, насадочной или капиллярной). При плоскостной хроматографии разделение проводится на бумаге или в тонком слое сорбента (бумажная и тонкослойная хроматография, соответственно).

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой перемещаются вдоль неподвижной фазы, которую обычно помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой. За счет различной силы взаимодействия компонентов с неподвижной фазой (в результате различной адсорбции или каких-либо других взаимодействий) они передвигаются вдоль колонки с различной скоростью. Компоненты, хорошо взаимодействующие с неподвижной фазой, остаются в верхней части колонки, другие, с меньшей адсорбируемостью, оказываются в нижней части колонки, а некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой (т. н. неударживаемые компоненты). За счет этого происходит эффективное разделение сложных смесей веществ. После разделения смеси характеристики и количественное содержание каждого из компонентов определяют различными способами физико-химического анализа.

От параметров колонки зависит качество процедуры хроматографического разделения. Большая длина колонки позволяет улучшить разделение веществ. Большая толщина колонки позволяет разделять большее количество вещества.

Как правило, сначала проводят тонкослойную хроматографию (ТСХ) на пластине с сорбентом (рис. 11). Это позволяет подобрать элюент, оценить количество примесей. После ТСХ проводят колоночное разделение смеси, собирая отдельные фракции в сосуды и анализируя каждую из них с помощью ТСХ. Содержимое сосудов с целевым веществом объединяется, а вещество выделяется выпариванием или перегонкой.

Среди полезных для органической химии параметров хроматографии можно отметить подвижность R_f , равную отношению расстояния, которое прошло пятно по пластине, к расстоянию, которое прошел элюент. Она показывает сродство целевого вещества к сорбенту в данной системе. Чем выше R_f , тем быстрее движется пятно, следовательно, тем ниже сродство с поверхностью сорбента; вещества с низким R_f сильно задерживаются в колонке. Для препаративной хроматографии подбирают систему таким образом, чтобы R_f имел значение 0,5–0,7. Однако, важно также учитывать значение R_f всех компонентов смеси: если два соединения имеют близкое значение R_f (их пятна близко расположены), разделение может быть неэффективным. Оптимальной считается разница R_f не менее 0,15.

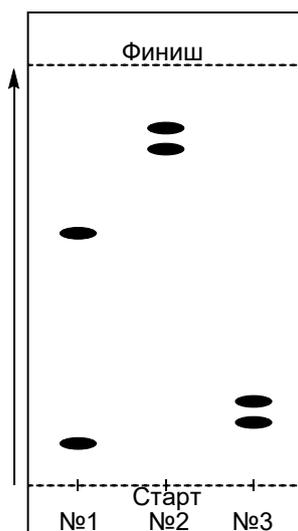


Рис. 11. Схематичное изображение относительного расположения пятен на пластине для ТСХ, стрелкой указано направление движения элюента и пятен. В первом случае пятна хорошо разрешены, так как значения R_f сильно различаются (R_f 0,10 и 0,60). Во втором случае оба пятна достаточно подвижны и плохо разрешены (R_f 0,85 и 0,80). В третьем случае оба пятна малоподвижны и плохо разрешены (R_f 0,15 и 0,20)

Благодаря хроматографии можно осуществить разделение сложных смесей неорганических и органических веществ, очистить индивидуальные вещества от примесей, выделить индивидуальные вещества (белки, углеводы, витамины, ферменты, липиды, аминокислоты, антибиотики и др.) из сложных биологических смесей и др.

РЕКОМЕНДАЦИИ К ОФОРМЛЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Отчеты о выполнении лабораторных работ необходимо вести в отдельной тетради, указав номер группы и ФИО. Обязательно нужно указывать дату выполнения работы.

2. В отчете должно быть указано название работы и поставлена цель. В конце отчета необходимо оформить вывод, в котором, помимо прочего, отмечается успешность выполнения поставленной задачи и достижения цели.

3. Наблюдения, сделанные в ходе лабораторной работы, рекомендуется сразу фиксировать в лабораторный журнал. Следует отмечать изменение всех наблюдаемых характеристик исследуемых систем (агрегатного состояния, температуры, цвета, прозрачности, вязкости и т. д.). В некоторых случаях результаты можно записывать в виде таблицы (лучше заранее заготовить форму для таблицы). Ошибочные записи не следует замазывать корректором – их просто перечеркивают одной линией. Записи ведут разборчивым почерком.

4. Уравнения химических реакций следует приводить в начале отчета, если проводится исследование одной реакции в серии экспериментов. Если изучается несколько реакций, то уравнения приводятся перед описанием каждого опыта (или серии опытов). Каждая реакция сопровождается таблицей с указанием данных по используемым веществам (см. пример ниже).

5. Указывайте, какие арифметические операции использованы при проведении расчетов, иллюстрируя их на одном подробно выписанном примере. Указывайте, в каких единицах определены данные измерений. Как правило, во время выполнения лабораторной работы вычисления не делают.

6. На включенные в лабораторную работу пронумерованные вопросы следует дать ответ в отчете. На вопросы следует ответить кратко, но емко.

7. Не вносите в отчет ответы на вопросы, содержащиеся в вводной и описательной частях инструкций к лабораторным работам. Некоторые из этих вопросов предназначены для того, чтобы обратить внимание на проблемы, которые будут исследованы в работе. Другие – позволяют выяснить смысл некоторых особенностей выполнения работы или введены для самоконтроля и более осмысленного выполнения лабораторной работы.

Далее приводится примерный план оформления отчета по лабораторной работе (прил. 1).

Приложение 1

Пример оформления лабораторной работы

Лабораторная работа № 1

Синтез этилформиата

Цель работы: отражает ожидаемые результаты.

Оборудование: аппараты и посуда (с указанием номинального объема).

Реактивы: используемые реагенты с указанием чистоты.

Особенности техники безопасности при выполнении работы: если в работе используются опасные реагенты или выполняются процедуры повышенной опасности, необходимо кратко упомянуть о мерах предосторожности при работе с ними.

Ход работы:

- 1) рисунок установки с указанием названий элементов;
- 2) для синтетической работы – химическая реакция с указанием стехиометрических коэффициентов и таблица с основными данными используемых веществ и продуктов реакции, например:



№	Вещество, его формула и молекулярная масса	Кол-во в-ва, моль	Масса, г	Объем, мл*	Константы (ρ^* , $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{кип}}$)
Исходные соединения					
1	НСООН Муравьиная к-та 96 % $M = 46,03$ г / моль	0,42 моль (по условию)	$0,42 \cdot 46,03 \cdot 0,96$ $= 18,56$ г	$\frac{18,56}{1,214} = 15,3$ ≈ 15 мл	ρ 1,214 г / мл $T_{\text{пл}}$ 8°C $T_{\text{кип}}$ 101°C
2	C ₂ H ₅ ОН Этанол 95 % $M = 46,07$ г / моль	0,38 моль (по условию) Недостаток!!!	$0,38 \cdot 46,07 \cdot 0,95$ $= 16,63$ г	$\frac{16,63}{0,789} = 21,1$ ≈ 21 мл	ρ 0,789 г / мл $T_{\text{пл}}$ -114°C $T_{\text{кип}}$ 78°C
3	CaCl ₂ Хлорид кальция б/в $M = 46,07$ г / моль	5,00 / 46,07 $= 0,109$ моль	5,00 г (по условию)	твердый	$T_{\text{пл}}$ 772°C $T_{\text{кип}}$ 1935°C
Ожидаемые продукты					
4	НСОOC ₂ H ₅ Этилформиат $M = 74,08$ г / моль	0,38 моль	$0,38 \cdot 74,08$ $= 28,15$ г	$\frac{28,15}{0,917} = 30,7$ ≈ 31 мл	ρ 0,917 г / мл $T_{\text{пл}}$ -80°C $T_{\text{кип}}$ 54°C
5	H ₂ O Вода $M = 18,02$ г / моль	0,38 моль	$0,38 \cdot 18$ $= 6,84$ г	$\frac{6,84}{1,000} = 6,84$ $\approx 6,8$ мл	ρ 1,000 г / мл $T_{\text{пл}}$ 0°C $T_{\text{кип}}$ 100°C

* Для жидких компонентов;

3) краткое, но понятное описание выполненных процедур, достаточное для повторения работы по имеющимся записям;

4) количество полученного продукта в граммах или миллилитрах, его физические параметры (температура кипения, показатель преломления и др.), и, если возможно, сравнение его с ожидаемыми. Процентный выход процесса вычисляется по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \% \text{ или } \frac{V_{\text{практ.}}}{V_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%$$

Вывод: подтверждение достигнутых целей с указанием выхода или обоснование неудачи при проведении работы.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1

Очистка хлороформа методом экстракции и простой перегонки

Оборудование: нагревательная плитка, штативы с лапками, кольцо для делительной воронки, делительная воронка, мерный цилиндр (50 мл), воронка, вата, круглодонная колба (100 мл), насадка Вюрца, термометр, холодильник Либиха, аллонж, нагревательная плитка, плоскодонные колбы (100 и 250 мл), пробка.

Реактивы: CHCl_3 (остатки после синтеза красителей), осушитель (безводные CaCl_2 , Na_2SO_4 или MgSO_4), дистиллированная вода.

Техника безопасности: обратите особое внимание на технику безопасности при работе с органическими растворителями.

Справочная информация: хлороформ CHCl_3 : $T_{\text{кип}} 61^\circ\text{C}$, $\rho 1,489$.

Ход работы

1. Предварительная очистка хлороформа

В *плоскодонную колбу на 250 мл без шлифа* помещают 20 мл загрязненного хлороформа и 40 мл дистиллированной воды. Смесь энергично перемешивают круговыми движениями (избегайте разбрызгивания) в течение 1 минуты. После этого содержимое колбы переносят в делительную воронку (**убедитесь, что кран воронки закрыт!**). Наблюдают расслоение жидкостей, при этом основная часть красителя переходит в водную фазу. Ожидают расслоения в течение 1–2 минут, слой хлороформа сливают в *плоскодонную колбу на 250 мл со шлифом*, водную фазу утилизируют в раковину под тягой. В колбу с промытым хлороформом насыпают 1 ч. л. осушителя и закрывают пробкой.

Перед следующим этапом следует привести рабочее место в порядок, вымыть использованную посуду и протереть рабочие поверхности.

2. Перегонка хлороформа

Для выделения хлороформа используют метод простой перегонки (или перегонки при атмосферном давлении). Для этого собирают соответствующий прибор (см. рис. на с. 21). Если в непосредственной близости собирают две установки для перегонки, их следует крепить либо «голова к голове», либо «хвост к хвосту».

Для сборки прибора необходимо два штатива. На одном закрепляют лапку для колб (двухпалая), на втором – лапку для холодильника (трехпалая, «куриная лапка») в горизонтальном положении. На лапке для колб над плиткой закрепляют круглодонную колбу, оставив между ними узкий зазор высотой $\approx 1\text{--}2$ см (толщина ладони). В колбу обязательно бросают «кипелку» (кусок битого фарфора). Сверху на колбу вставляют насадку Вюрца. К боковому отводу насадки присоединяют холодильник Либиха, предварительно подключенный к воде (снизу вверх). На другом конце холодильника закрепляют аллонж и сразу же фиксируют его с помощью резинки. **Не оставлять аллонж незакрепленным!** К аллонжу присоединяют ***плоскодонную колбу на 100 мл*** (колба должна быть слегка повернута под углом относительно стола).

Убеждаются в правильности сборки прибора у лаборанта или преподавателя. В перегонную колбу через верхний отвод насадки Вюрца декантируют высушенный хлороформ с помощью воронки с небольшим кусочком ваты.

Включают воду в холодильник, вставляют в верхний отвод насадки Вюрца термометр, начинают нагревать перегонную колбу на слабом режиме. По мере закипания через насадку Вюрца в холодильник начнут поступать пары растворителя. Скорость перегонки должна составлять от 1 капли растворителя в 2 сек до 2 капель в 1 сек. При перегреве плитку частично выдвигают из-под колбы и дают ей остыть. Когда перегонка войдет в стационарный режим, записывают температуру паров растворителя. Это температура кипения хлороформа при данном атмосферном давлении.

Перегонку завершают, когда в колбе остается несколько мл растворителя (размером с 5-рублевую монету). Для остановки перегонки плитку выключают и вынимают из-под колбы и дают установке остыть до $40\text{--}50^\circ\text{C}$ (рука способна терпеть тепло перегонной колбы длительное время). Содержимое колбы-приемника переливают в чистый мерный цилиндр, измеряют объем и на основании всех данных рассчитывают выход перегонки. Чистый хлороформ собирают ***в отдельную бутылку***.

Установку разбирают в порядке, обратном сборке. Остатки хлороформа собирают в отдельную банку. Элементы установки мыть не нужно (кроме перегонной колбы и насадки Вюрца), так как хлороформ быстро испаряется с поверхности стекла.

Вопросы для самоподготовки

1. Почему вода не смешивается с хлороформом? Где находится слой хлороформа? Как можно определить относительное расположение слоев несмешивающихся жидкостей в делительной воронке?

2. Сделайте вывод о липофильных / гидрофильных свойствах остатков красителей, содержащихся в хлороформе, исходя из характера распределения веществ в системе «хлороформ – вода».

3. Осушающие реагенты можно разделить на 4 группы: абсорбирующие, адсорбирующие, хемосорбирующие и образующие кристаллогидраты. Охарактеризуйте каждую группу осушителей, приведите примеры веществ. К какому типу относится хлорид кальция / сульфат магния? Подтвердите предположение с помощью химических реакций.

4. На чем основан метод простой перегонки? Какие вещества можно очищать с помощью простой перегонки?

5. Какова роль холодильника Либиха? От чего зависит выбор размера холодильника? Почему вода в холодильник подается снизу вверх?

6. Какова роль бокового отвода у аллонжа?

7. Оцените выход перегонки, назовите основные причины потери вещества.

Лабораторная работа № 2

Очистка бензойной кислоты методом переосаждения и перекристаллизации

Оборудование: нагревательная плитка, штатив с лапкой, 2 стакана (50 мл), мерный цилиндр (10 мл), воронка, круглодонная колба (100 мл), переходник, обратный холодильник, колба Бунзена, воронка Бюхнера, водоструйный насос, фильтровальная бумага, стеклянная палочка, шпатель, весы.

Реактивы: C_6H_5COOH (техн.), $NaOH$ (5 М), H_2SO_4 (6 М).

Техника безопасности: избегайте попадания щелочи и кислоты на кожные покровы и слизистые.

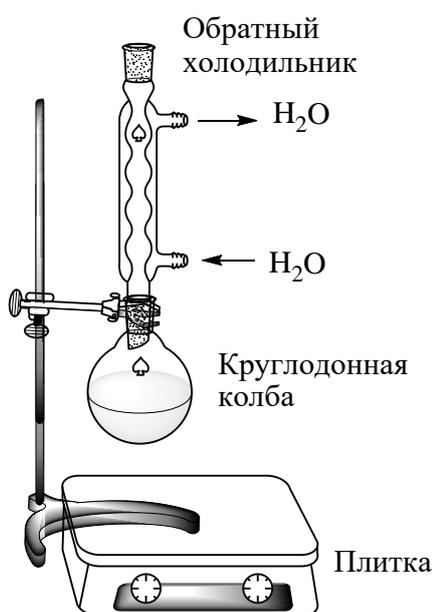
Справочная информация: бензойная кислота C_6H_5COOH : $T_{пл}$ 122 °С, растворимость в воде 0,3 г / 100 г при 20 °С и 7 г / 100 г при 100 °С.

Ход работы

1. Переосаждение бензойной кислоты

В стеклянный стакан объемом 50 мл отвешивают 2,0 г загрязненной бензойной кислоты, добавляют 3 мл дистиллированной воды и 3,6 мл раствора $NaOH$. Тщательно перемешивают смесь до растворения бензойной кислоты. От нерастворимых остатков избавляются фильтрацией. Для этого на штативе с лапкой закрепляют круглодонную колбу, смесь фильтруют в колбу через складчатый фильтр и воронку. После окончания фильтрации стакан с веществом ополаскивают 5 мл дистиллированной воды, остатки также переносят на фильтр. К фильтрату добавляют 2 мл раствора H_2SO_4 . Наблюдают выпадение белых кристаллов.

2. Перекристаллизация бензойной кислоты



Для полной очистки бензойной кислоты проводят перекристаллизацию. Для этого в колбу бросают кусочек фарфора («кипелку»), сверху на колбу надевают переходник, в который вставляют обратный холодильник, подключенный к воде снизу вверх. Нагревают смесь до кипения. В процессе нагрева наблюдается частичное растворение бензойной кислоты. Для эффективной перекристаллизации через холодильник небольшими порциями добавляют дистиллированную воду в таком количестве, чтобы бензойная кислота растворилась в минимальном количестве воды при температуре кипения. После полного растворения с колбы снимают холодильник

и переходник (по отдельности!), лапку вместе с колбой снимают с барашка, содержимое колбы до выпадения осадка переносят во второй стеклянный стакан объемом 50 мл. Наблюдают выпадение кристаллов. Смесь охлаждают в течение 10 минут при комнатной температуре, затем стенки стакана охлаждают под струей холодной воды.

Выпавший осадок отделяют под пониженным давлением (см. инструкцию на с. 26). Кристаллы заворачивают в конверт и оставляют сушиться на воздухе до следующего занятия.

Вопросы для самоподготовки

1. Напишите реакцию нейтрализации бензойной кислоты. Почему бензойная кислота растворяется в воде хуже, чем ее натриевая соль? Предскажите поведение бензойной кислоты и ее соли в менее полярном растворителе (например, этаноле или хлороформе).

2. Что такое ненасыщенный, насыщенный и пересыщенный раствор?

3. На чем основан метод переосаждения? От каких примесей можно избавиться таким способом?

4. Рассчитайте молярное соотношение бензойной кислоты, гидроксида натрия и серной кислоты. Почему в работе использовали соотношение реагентов, отличное от стехиометрического?

5. На чем основан метод перекристаллизации? Сформулируйте требования к очищаемому веществу и растворителю, чтобы их можно было использовать для перекристаллизации.

6. В процессе ненадлежащего или очень продолжительного хранения реактивы могут загрязняться. В данной работе в технической бензойной кислоте содержатся примеси песка, сажи и следов хлорида натрия. От каких примесей вы избавились в процессе переосаждения? В процессе перекристаллизации?

7. Для чего в лабораторной работе использовалась фарфоровая «кипелка»?

8. Какова роль обратного холодильника? От чего зависит выбор размера холодильника? Почему вода в холодильник подается снизу вверх?

9. Назовите природные источники получения бензойной кислоты.

10. Какое применение имеет бензойная кислота в медицине и в быту?

Лабораторная работа № 3

Выделение пиперина из черного перца методом экстракции

Оборудование: нагревательная плитка, круглодонные колбы (250 и 100 мл), переходник, насадка Вюрца, холодильник, аллонж, плоскодонная колба (100 мл) стакан (250 мл), делительная воронка, водоструйный насос, колба Бунзена, воронка Бюхнера, коническая воронка, весы.

Реактивы: черный перец, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (насыщ.), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, смесь этилацетат-петролейный эфир (1:1), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

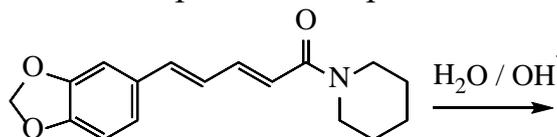
Справка. Пиперин – это алкалоид, выделенный из многих видов перца черного (*Piper nigrum*), где его содержание может достигать 9 %. Пиперин – желтоватые кристаллы с температурой плавления 129–130 °С, плохо растворим в воде, лучше – в спирте, эфире и хлороформе. Спиртовые растворы пиперина имеют жгучий вкус. Пиперин – слабое основание, образует соли только с сильными кислотами; с реактивом Люголя в кислой среде дает аддукт состава [Пиперин·HI·I₂] с температурой плавления 145 °С; тринитробензоат с температурой плавления 130 °С. При щелочном гидролизе он распадается на пиперидин и пипериновую кислоту (ди-транс-4-(3,4-метилendioксифенил)-бутадиен-1,3-карбоновую кислоту). Строение пиперина подтверждено синтезом.

Ход работы

10 г черного перца перетирают в ступке и помещают в круглодонную колбу на 250 мл. Полученный порошок заливают 100 мл $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кипятят 15 минут. Реакционную смесь переносят в стакан и добавляют 30 мл этанола. Перемешивают палочкой и отфильтровывают на воронке Бюхнера. Фильтрат переносят на делительную воронку, добавляют 20 мл смеси этилацетат-петролейный эфир (1:1), перемешивают и разделяют фазы. Органическую фазу максимально концентрируют с помощью прибора для простой перегонки и заливают 20 мл диэтилового эфира. Отфильтровывают осадок на конической воронке. Фильтрат сушат на воздухе в течение недели. Получают 100–150 мг сырого пиперина.

Вопросы для самоподготовки

1. Какие функциональные группы входят в состав пиперина? Напишите продукты реакции щелочного гидролиза пиперина:



2. Что такое алкалоиды? К какому подклассу алкалоидов принадлежит пиперин?

3. Какие природные соединения, помимо пиперина, обуславливают жгучий вкус плодов растений?

Лабораторная работа № 4

Выделение эфирных масел цитрусовых методом перегонки с паром

Оборудование: нагревательная плитка, штативы, кольцо для делительной воронки, лапка для колб, лапка для холодильника, делительная воронка, мерный цилиндр (100 мл), круглодонная колба (250 мл), насадка Вюрца, термометр, холодильник Либиха, аллонж, плоскодонные колбы (100 или 250 мл), асбестовое одеяло или фольга.

Реактивы: сырье (кожура апельсинов).

Ход работы. В круглодонную колбу примерно на $2/3$ по объему помещают измельченную кожуру цитрусовых (кусочки не более 1×1 см). Колбу закрепляют на штативе. Собирают прибор для простой перегонки (см. лаб. работу № 1), в качестве приемника используют плоскодонную колбу на 100 или 250 мл. Через верхнее отверстие насадки Вюрца в колбу добавляют 50–60 мл дистиллированной воды. Нагревают перегонную колбу на максимальной мощности плитки.

При закипании воды вместе с ее парами перегоняются эфирные масла. Их можно увидеть в виде маслянистых капель на поверхности жидкости в приемной колбе. По мере выкипания воды в перегонную колбу аккуратно добавляют дополнительные порции воды (по 30 мл). Не допускать полного выкипания жидкости из колбы! Собирают около 80 мл дистиллята.

Для отделения эфирных масел дистиллят помещают в делительную воронку. Водный слой собирают обратно в приемную колбу, слой эфирного масла – во флакон или микропробирку Эппендорфа. Если объем органической фазы мал, можно объединить несколько проб.

Лабораторную посуду после работы тщательно отмывают с помощью ершика и стирального порошка или соды.

Вопросы для самоподготовки

1. Что такое перегонка с паром? На чем основан метод? К какой технике получения эфирных масел относится данная работа?
2. Какие требования предъявляются к веществу, чтобы его можно было выделить с помощью перегонки с водяным паром?
3. Перечислите основные причины потерь вещества при перегонке с паром.
4. Какие компоненты входят в состав масла цитрусовых? Почему эфирное масло не смешивается с водой? Где находится эфирный слой в делительной воронке? Почему?
5. Назовите основные области применения эфирных масел.

Лабораторная работа № 5

Выделение фурфурола из природного сырья

Оборудование: нагревательная плитка, штативы с лапками, круглодонная колба (250 мл), плоскодонная колба (100 мл), насадка Вюрца, холодильник, аллонж, мерные цилиндры (100 и 10 мл), фильтровальная бумага, пипетки Пастера, пробирки, весы.

Реактивы: древесные опилки, HCl (6 M), H₂SO₄ (9 M), растворы FeCl₃ (1 M), AlCl₃ (1 M), ZnCl₂ (1 M), анилин уксуснокислый, фуксинсернистая кислота (0,1 %), NaHCO₃ (5 %).

Техника безопасности: обратите особое внимание на технику безопасности при работе с кислотами.

Ход работы

В круглодонную колбу на 250 мл помещают 10–12 г древесных опилок, добавляют 70 мл воды, чтобы она хорошо пропитала все опилки. По согласованию с преподавателем, в систему также добавляют кислотный компонент и катализатор из предложенных ниже:

- кислотный компонент: 30 мл HCl (6 M) или H₂SO₄ (9 M);
- катализатор: 5 мл р-ра FeCl₃ или AlCl₃ или ZnCl₂.

Собирают прибор для перегонки (см. лаб. работу № 1), отбирают примерно 10–15 мл продукта в пробирку. С полученным продуктом проводят реакции:

1) на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю фурфурола, после выпитывания сверху капают смесь анилина с уксусной кислотой;

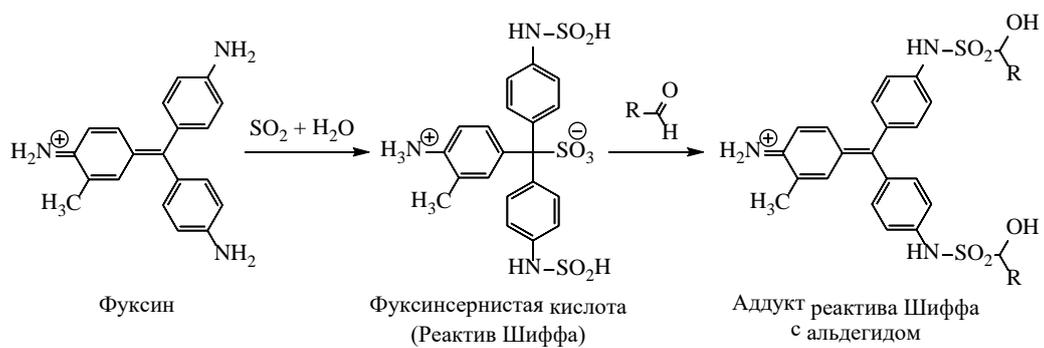
2) отбирают 1 мл фурфурола, добавляют раствор NaHCO₃ до прекращения выделения газа. Добавляют 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты и ожидают в течение 10 минут.

Вопросы для самоподготовки

1. Какой цвет и запах имеет отогнанная жидкость (после добавления гидрокарбоната натрия)?

2. К какому классу соединений относятся пентозаны? К какому классу соединений относится фурфурол? В каких продуктах питания встречается фурфурол?

3. Ниже представлена реакция фурфурола с фуксинсернистой кислотой. Укажите, какие из соединений окрашены и в какой цвет.



4. Напишите уравнение реакции анилина с фурфуролом в кислой среде. Чем обусловлена окраска продукта?

Лабораторная работа № 6

Выделение хамазулена из тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium*)

Оборудование: нагревательная плитка, круглодонная колба (250 мл), насадка Вюрца, термометр, холодильник, аллонж, плоскодонная колба (100 мл), мерные цилиндры (100 и 10 мл), стакан, делительная и капельная воронка, ступка с пестиком, весы.

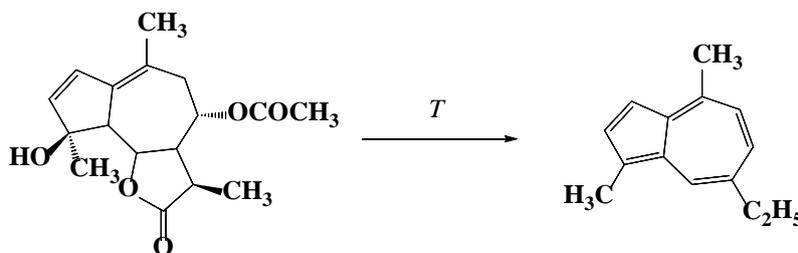
Реактивы: соцветия тысячелистника (высуш.), дистиллированная вода, петролейный эфир, $MgSO_4$ б/в.

Ход работы. Измельченные сухие соцветия тысячелистника обыкновенного (10–12 г) помещают в круглодонную колбу на 250 мл, приливают дистиллированную воду (150 мл) и перемешивают для полного смачивания субстрата. Собирают установку для простой перегонки (см. лаб. работу № 1). Начинают нагревать.

Примерно через 10 минут после начала кипения смеси на насадке Вюрца наблюдается образование голубых капель эфирного масла, содержащего хамазулен. Собирают смесь масла с водой до прекращения выделения продукта. При необходимости в смесь добавляют дистиллированную воду во избежание полного выкипания перегонной колбы. После прекращения выделения масла нагрев убирают, через насадку Вюрца с помощью капельной воронки быстро вливают петролейный эфир (10 мл) и продолжают перегонку до полного смывания органического вещества из холодильника. Органический слой отделяют на делительной воронке, сушат над $MgSO_4$ и концентрируют на ротационном испарителе.

Работа может быть выполнена и со значительно большим количеством исходного сырья (100–200 г и более) – все определяется объемом реакционной колбы и мощностью нагревателя.

Сырье тысячелистника содержит матрицин, который при термолизе образует хамазулен.



Вопросы для самоподготовки

1. Покажите, какие реакции протекают при термолизе матрицина.
2. К какому типу выделения веществ относится получение хамазулена из растительного сырья?
3. Почему для выделения веществ из растительного сырья проводят предварительное измельчение субстрата?
4. Является ли хамазулен ароматическим углеводородом? Каким критериям ароматичности соответствует его структура?
5. Чем обусловлена синяя окраска хамазулена?

Лабораторная работа № 7

Очистка хамазулена методом колоночной хроматографии

Оборудование: стаканы на 50 мл (2 шт.) и 100 мл (1 шт.), пенициллиновые флаконы (2 шт.), пипетка Пастера, пинцет, капилляры, чашка Петри, пластины для ТСХ, УФ лампа, колонка с силиконовым шлангом и зажимом, штатив с лапкой, вата.

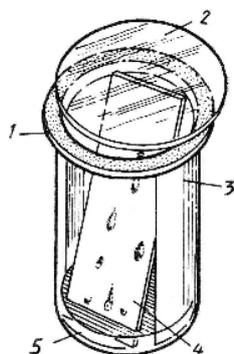
Реактивы: р-р хамазулена в петролейном эфире, петролейный эфир 40/70 или гексан, силикагель для хроматографии.

Техника безопасности: обратите особое внимание на технику безопасности при работе с органическими растворителями.

Ход работы

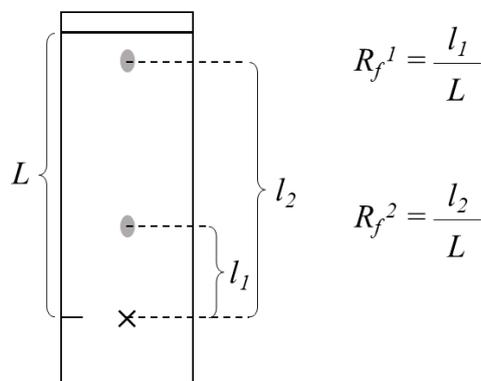
1. Проведение тонкослойной хроматографии (ТСХ)

Перед работой необходимо тщательно помыть и высушить руки. Не рекомендуется прикасаться к пластинке для ТСХ пальцами, т. к. пятна кожного жира могут повлиять на качество хроматограммы. Пластины кладут перед собой в вертикальной ориентации. С помощью линейки отмеряют 7–10 мм от нижнего края пластинки и отмечают это расстояние карандашом (НЕ РУЧКОЙ!): это будет линия старта. На другом конце пластины отмеряют 5 мм от края пластины: это будет линия финиша. С помощью стеклянного капилляра наносят пятно с исследуемым раствором на уровне линии старта (см. рис.). Для этого аккуратно опускают капилляр в сосуд с раствором и сразу же извлекают его: жидкость сама втягивается в капилляр. Держа капилляр под прямым углом к пластинке, касаются ее, слегка надавливая. Необходимо получить пятно размером не более 3 мм. Не следует надавливать на капилляр очень сильно, он может разбиться, а осколки попасть в кожу и глаза!



Готовят камеру для ТСХ. В стакан объемом 50 мл наливают немного элюента (дно стакана покрыто тонким слоем жидкости). Вырезают полоску фильтровальной бумаги размером 5×3 см и помещают ее в стакан, свернув в полукруг.

Пластинку аккуратно опускают в стакан ПЯТНОМ ВНИЗ, не создавая всплеска элюента (см. рис.) и закрывают чашкой Петри. Под действием капиллярных сил элюент будет подниматься по пластинке, перенося с собой компоненты смеси. Из-за разности в подвижности компонентов они будут двигаться с разными скоростями и, соответственно, проявляться в виде нескольких пятен. Когда фронт растворителя дойдет до линии финиша, пластинку извлекают с помощью пинцета. Хроматограмму проявляют с помощью УФ лампы. Измеряют расстояние от старта до финиша и от старта до центров наблюдаемых пятен (с точностью до 1 мм). С помощью представленных формул для каждого пятна рассчитывают величину подвижности R_f .



2. Проведение колоночной хроматографии

В колонку для хроматографии помещают небольшой кусочек ваты и проталкивают ее к носику колонки. К самому носику присоединяют силиконовый шланг и закрывают его зажимом. В колонку насыпают силикагель в количестве ≈ 10 – 12 см по высоте. Будьте осторожны при работе с силикагелем, его микрочастицы могут вызвать раздражение дыхательных путей! После этого силикагель высыпают в стакан емкостью 50 мл и заливают элюентом так, чтобы произошло обильное смачивание. Колонку закрепляют на штативе. Суспензию силикагеля переливают в колонку через воронку, при необходимости ополаскивая стаканчик дополнительными порциями элюента. После полного оседания суспензии силикагеля зажим ослабляют и сливают излишек элюента в стакан. В момент, когда столб элюента над силикагелем почти исчезнет (останется 1–2 мм жидкости), перекрывают поток зажимом. **НАД СИЛИКАГЕЛЕМ ВСЕГДА ДОЛЖЕН БЫТЬ СЛОЙ ЭЛЮЕНТА!** С помощью пипетки Пастера вносят примерно 1 мл раствора хамазулена. Постепенно, по каплям, открывая зажим колонки, вводят раствор в слой сорбента, при этом не допуская пересыхания силикагеля путем добавления по каплям новых порций элюента. После продвижения фронта хамазулена дальше по колонке (на $\approx 0,5$ см), в нее добавляют больше элюента (≈ 5 – 10 см по высоте) и ослабляют зажим. По мере уменьшения количества элюента в колонку добавляют новые порции. При достижении пятна хамазулена носика колонки сменяют приемный стакан на пенициллиновый флакон и собирают раствор чистого хамазулена. После полного сбора очищенный хамазулен

помещают в специальную емкость, содержимое колонки вытряхивают в отдельную банку, использованную посуду тщательно промывают стиральным порошком и сушат в шкафу.

Вопросы для самоподготовки

1. Что такое хроматография? На чем основан метод?
2. Какие разновидности хроматографии применяются на сегодняшний день?
3. От чего зависит эффективность разделения смеси веществ в колоночной хроматографии?
4. Как с помощью тонкослойной хроматографии оценить протекание химической реакции?
5. Что такое подвижная и неподвижная фаза в хроматографии? Какие требования к ним предъявляют? Какие вещества могут выступать в качестве НФ, ПФ в хроматографии?
6. Исходя из расположения пятен на пластинке после хроматографии петролейным эфиром, сравните полярности хамазулена и прочих примесей в эфирном масле.
7. Предположите, как изменится относительное расположение пятен при увеличении полярности элюента (например, смесь этилацетат-этанол 1:3)?
8. Назовите основные сферы применения хамазулена.

Лабораторная работа № 8

Разделение красителей с помощью хроматографии

Оборудование: стаканы на 50 мл (2 шт.) и 100 мл (1 шт.), пенициллиновые флаконы (2 шт.), пипетка Пастера, пинцет, капилляры, чашка Петри, пластины для ТСХ, УФ-лампа, колонка с силиконовым шлангом и зажимом, штатив с лапкой, вата.

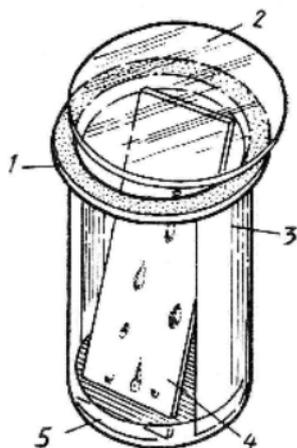
Реактивы: смесь красителей Бромфеноловый синий и Судан I, элюент «этилацетат-изопропанол (1:1)», силикагель для хроматографии.

Техника безопасности: обратите особое внимание на технику безопасности при работе с органическими растворителями.

Ход работы

1. Проведение тонкослойной хроматографии (ТСХ)

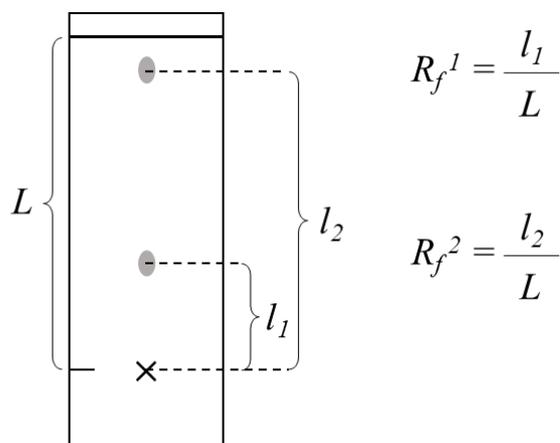
Перед работой необходимо тщательно помыть и высушить руки. Не рекомендуется прикасаться к пластинке для ТСХ пальцами, т. к. пятна кожного жира могут повлиять на качество хроматограммы. Пластины кладут перед собой в вертикальной ориентации. С помощью линейки отмеряют 7–10 мм от нижнего края пластинки и отмечают это расстояние карандашом (НЕ РУЧКОЙ!): это будет линия старта. На другом конце пластины отмеряют 5 мм от края пластины: это будет линия финиша. С помощью стеклянного капилляра наносят пятно с исследуемым раствором на уровне линии старта (см. рис.). Для этого аккуратно опускают капилляр в сосуд с раствором и сразу же извлекают его: жидкость сама втягивается в капилляр. Держа капилляр под прямым углом к пластинке, касаются ее, слегка надавливая.



Необходимо получить пятно размером не более 3 мм. Не следует надавливать на капилляр очень сильно, он может разбиться, а осколки попасть в кожу и глаза!

Готовят камеру для ТСХ. В стакан объемом 50 мл наливают немного элюента (дно стакана покрыто тонким слоем жидкости). Вырезают полоску фильтровальной бумаги размером 5×3 см и помещают ее в стакан, свернув в полукруг.

Пластинку аккуратно опускают в стакан ПЯТНОМ ВНИЗ, не создавая всплеска элюента (см. рис.) и закрывают чашкой Петри. Под действием капиллярных сил элюент будет подниматься по пластинке, перенося с собой компоненты смеси. Из-за разности в подвижности компонентов они будут двигаться с разными скоростями и, соответственно, проявляться в виде нескольких пятен. Когда фронт растворителя дойдет до линии финиша, пластинку извлекают с помощью пинцета. Измеряют расстояние от старта до финиша и от старта до центров наблюдаемых пятен (с точностью до 1 мм). С помощью представленных формул для каждого пятна рассчитывают величину подвижности R_f .



2. Проведение колоночной хроматографии

В колонку для хроматографии помещают небольшой кусочек ваты и проталкивают ее к носику колонки. К самому носику присоединяют силиконовый шланг и закрывают его зажимом. В колонку насыпают силикагель в количестве ≈ 10 – 12 см по высоте. Будьте осторожны при работе с силикагелем, его микрочастицы могут вызвать раздражение дыхательных путей! После этого силикагель высыпают в стакан емкостью 50 мл и заливают элюентом так, чтобы произошло обильное смачивание. Колонку закрепляют на штативе. Суспензию силикагеля переливают в колонку через воронку, при необходимости ополаскивая стаканчик дополнительными порциями элюента. После полного оседания суспензии силикагеля зажим ослабляют и сливают излишек элюента в стакан. В момент, когда столб элюента над силикагелем почти исчезнет (останется 1–2 мм жидкости), перекрывают поток зажимом. НАД СИЛИКАГЕЛЕМ ВСЕГДА ДОЛЖЕН БЫТЬ СЛОЙ ЭЛЮЕНТА! С помощью пипетки Пастера вносят примерно 1 мл раствора красителей. Постепенно, по каплям, открывая зажим колонки, вводят раствор в слой сорбента, при этом не допуская пересыхания силикагеля путем добавления по каплям новых порций элюента. После продвижения фронта пятен дальше по колонке (на $\approx 0,5$ см), в нее добавляют больше элюента (≈ 5 – 10 см по высоте) и ослабляют зажим. По мере уменьшения количества элюента в колонку добавляют новые порции. При достижении первого пятна красителя носика колонки сменяют приемный стакан на пенициллиновые флаконы и собирают отдельную фракцию чистого красителя. После полного сбора красителя собирают в отдельные емкости, содержимое колонки вытряхивают в отдельную

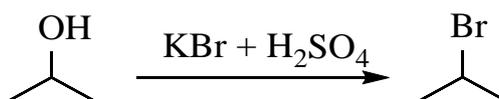
банку, использовавшуюся посуду тщательно промывают стиральным порошком и сушат в шкафу.

Вопросы для самоподготовки

1. Что такое хроматограмма?
2. Как называется жидкая или газообразная фаза, движущаяся относительно сорбента?
3. Для чего нужна тонкослойная хроматография?
4. С помощью какого вида хроматографии можно на качественном уровне оценить протекание химической реакции?
5. С помощью какого вида хроматографии можно количественно разделить компоненты реакционной смеси?
6. Приведите формулы разделяемых красителей. Какие функциональные группы они содержат? Исходя из расположения пятен красителей на пластинке после хроматографии, сравните полярности исследуемых красителей.
7. Предположите, как изменится относительное расположение пятен при увеличении (например, смесь «этилацетат-метанол 1:3») или уменьшении (например, чистый этилацетат) полярности элюента?
8. Какова сфера применения данных красителей? Какие функциональные группы находятся в их составе?

Лабораторная работа № 9

Синтез изопропилбромиды



Оборудование: нагревательная плитка, штативы с лапками, круглодонная колба (100 мл), насадка Вюрца, термометр, холодильник, аллонж без отвода, мерные цилиндры (10 мл), стакан (100 мл), водяная баня, делительная воронка, подставки, весы.

Реактивы: $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, H_2SO_4 (96 %), KBr.

Справочная информация: серная кислота H_2SO_4 (96 %): ρ 1,835 г / мл; изопропанол $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$: $T_{\text{кип}}$ 82 °С, ρ 0,786 г / мл; изопропилбромид $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$: $T_{\text{кип}}$ 59 °С, ρ 1,310 г / мл.

Техника безопасности: обратите особое внимание на технику безопасности при работе с кислотами.

Ход работы. Круглодонную колбу на 100 мл закрепляют на штативе и помещают в нее 10 мл изопропанола и 5 мл дистиллированной воды. В жестяную банку наливают холодную воду, опускают в нее колбу и небольшими порциями (по 2 мл) медленно прибавляют 10 мл серной кислоты (**используйте отдельный мерный цилиндр!**). После добавления всей кислоты в колбу кладут 7,80 г бромида калия и бросают 1–2 «кипелки».

Собирают прибор для простой перегонки (см. лаб. работу № 1), в качестве приемника используют стакан с дистиллированной водой (кончик аллонжа должен быть погружен под воду), установленный на подставке. Медленно начинают нагревать смесь на водяной бане до начала закипания содержимого колбы. Реакция сопровождается выделением тяжелых капель продукта, оседающего на дне стакана-приемника. Если реакция сопровождается вспениванием, необходимо временно остановить нагревание. После прекращения выделения капель сначала достают кончик аллонжа из приемного стакана, убрав подставки, после этого выключают нагрев.

После окончания перегонки продукт делят на делительной воронке. Объем сырого продукта измеряют отдельным цилиндром.

Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу реакций относится получение бромалканов из спиртов?

Какую роль выполняет серная кислота?

2. Почему рекомендуется нагревать реакционную смесь на водяной бане?

3. Почему в качестве приемника используется стакан с водой, а не колба?

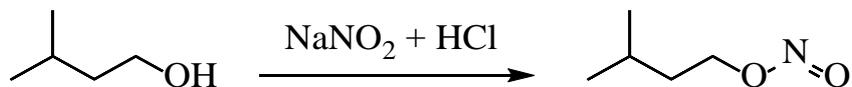
4. Назовите основные причины потери вещества? Каковы побочные продукты реакции? Как можно избавиться от них на этапе синтеза?

5. Можно ли получить по данной методике метилбромид?

6. Почему изопропилбромид малорастворим в воде?

Лабораторная работа № 10

Синтез изоамилнитрита



Оборудование: магнитная мешалка, стаканы (50 и 250 мл), мерные цилиндры (10 мл), термометр, ледяная баня, весы, индикаторная бумага.

Реактивы: изоамиловый спирт, HCl (36 %), NaNO₂, NaHCO₃ (5 %).

Справочная информация: соляная кислота HCl (36 %): ρ 1,179 г / мл; изоамиловый спирт *i*-C₅H₁₁OH: ρ 0,810 г / мл; изоамилнитрит *i*-C₅H₁₁ONO: $T_{\text{кип}}$ 99 °С, ρ 0,872 г / мл,

Техника безопасности: обратите особое внимание на технику безопасности при работе с кислотами. Работу выполнять под тягой!

Ход работы

В стакан на 250 мл помещают 20 мл дистиллированной воды и 6,90 г нитрита натрия и «якорь» магнитной мешалки. Устанавливают стакан на магнитную мешалку, включают перемешивание и растворяют нитрит натрия при комнатной температуре. После растворения к смеси добавляют 10 мл изоамилового спирта, стакан помещают в емкость для ледяной бани, баню устанавливают на магнитную мешалку. В стакан осторожно опускают термометр и включают интенсивное перемешивание (\approx 500 об / мин) таким образом, чтобы «якорь» мешалки не задевал термометр. Дожидаются остывания реакционной смеси до 0 °С.

В отдельном стакане на 50 мл готовят разбавленный раствор соляной кислоты из 10 мл воды и 9,6 мл конц. HCl.

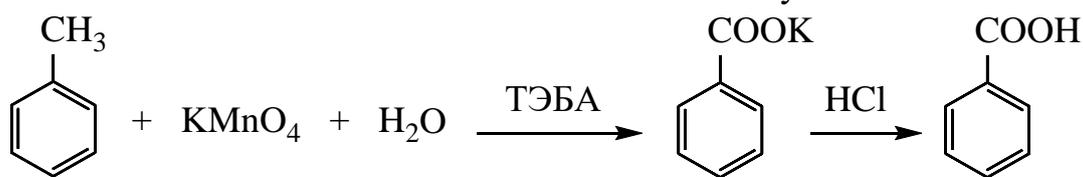
После достижения необходимой температуры в стакан небольшими порциями добавляют раствор соляной кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5 °С. После добавления всей кислоты смесь перемешивают еще 20 минут. Затем непрореагировавшую соляную кислоту нейтрализуют осторожным добавлением раствора гидрокарбоната натрия до прекращения выделения пузырьков углекислого газа, pH раствора при этом должен составлять не более 7–8 единиц. Для отделения продукта смесь переливают в делительную воронку и разделяют слои. Измеряют объем сырого продукта. Для глубокой очистки сырой изоамилнитрит сушат в течение суток над безводным хлоридом кальция и перегоняют в неглубоком вакууме (\approx 100 мм рт. ст.).

Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу реакций относится получение органических нитритов из спиртов?
2. Почему реакцию следует проводить при температуре не выше 5°C?
3. Почему изоамилнитрит малорастворим в воде?
4. Каково физиологическое действие изоамилнитрита?

Лабораторная работа № 11

Синтез бензойной кислоты из толуола



Оборудование: нагревательная плитка, штативы с лапками, круглодонная колба (250 мл), переходник, шариковый холодильник, мерные цилиндры (50 и 100 мл), плоскодонная колба (250 мл), большая коническая воронка, пипетка Пастера, ротационный испаритель с грушевидной колбой (1 000 мл), водоструйный насос, колба Бунзена, воронка Бюхнера, фильтровальная бумага.

Реактивы: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, KMnO_4 , HCl (3 М), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95 %), ТЭБА (три-этилбензиламмоний хлорид).

Справочная информация: толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$: ρ 0,867 г / мл.

Ход работы

Круглодонную колбу на 250 мл закрепляют на штативе, в нее помещают 3 мл толуола, 120 мл дистиллированной воды, 8,50 г перманганата калия, небольшое количество ТЭБА (на кончике шпателя) и 2–3 «кипелки». Колбу снабжают шариковым холодильником (через переходник), подключенным к проточной воде.

Нагревают содержимое колбы в течение 90 минут, при этом наблюдается изменение окраски смеси. По истечении указанного времени в колбу через холодильник с помощью пипетки Пастера добавляют 2 мл этанола и нагревают смесь еще в течение 10 минут. После этого убирают нагрев и дают смеси немного остыть (до температуры, которую рука может терпеть продолжительное время). Теплый раствор фильтруют через складчатый фильтр, стараясь сначала декантировать раствор над осадком. Осадок диоксида марганца промывают небольшим количеством (10–15 мл) горячей воды.

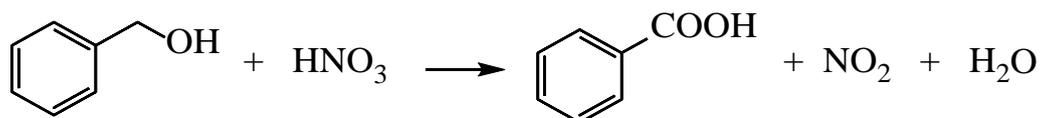
Фильтрат упаривают на ротационном испарителе до объема 10–20 мл. Фильтрат подкисляют 15 мл 3 М соляной кислоты. При этом осаждается бензойная кислота, которую отфильтровывают под пониженным давлением (см. инструкцию на с. 26). Кристаллы заворачивают в конверт и оставляют сушиться на воздухе до следующего занятия.

Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу реакций относится получение бензойной кислоты по данной методике? Уравняйте реакцию, укажите окислитель и восстановитель.
2. Можно ли проводить данную реакцию в кислой среде? Приведите примеры химических реакций.
3. Какова роль ТЭБА в данной методике?
4. Предложите другие способы получения бензойной кислоты. Сравните эту методику с приведенной далее (см. лаб. работу № 12). Назовите преимущества и недостатки данного метода получения бензойной кислоты.
5. Почему перед обработкой фильтрата соляной кислотой необходимо провести концентрирование раствора?
6. В чем преимущество использования роторного испарителя для концентрирования раствора?
7. Почему в работе использовалась фильтрация под пониженным давлением, а не в конической воронке?
8. Назовите основные причины потери вещества.
9. Назовите природные источники и синтетические методы получения бензойной кислоты. Как применяется бензойная кислота в медицине и в быту?

Лабораторная работа № 12

Синтез бензойной кислоты из бензилового спирта



Оборудование: нагревательная плитка с магнитной мешалкой, штатив с лапками, мерный цилиндр (10 мл), круглодонная колба (100 мл), переходник, холодильник Либиха, водяная баня, стакан (50 мл), стеклянная палочка, ледяная баня, колба Бунзена, воронка Бюхнера, фильтровальная бумага.

Реактивы: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, HNO_3 (70 %).

Справочная информация: бензиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$: ρ 1,045 г / мл; азотная кислота HNO_3 (70 %): 1,413 г / мл.

Техника безопасности: обратите особое внимание на технику безопасности при работе с кислотами.

Ход работы

Круглодонную колбу на 100 мл закрепляют на штативе, в нее помещают 2,6 мл бензилового спирта (избегайте попадания реактива на горлышко колбы) и «якорь» магнитной мешалки. Колбу опускают в водяную баню, установленную на плиту магнитной мешалки. Баню наполняют таким образом, чтобы уровень воды был на несколько сантиметров выше, чем уровень реагентов в колбе. Нагревают содержимое колбы при температуре слабо кипящей бани (установить температуру 250–270°C) и активном перемешивании (установить вращение не менее 500 об / мин).

После закипания бани в колбу через холодильник добавляют 7,8 мл концентрированной азотной кислоты с помощью цилиндра (помойте и ополосните его дистиллированной водой!) небольшими порциями (по 0,5–1 мл) с интервалом 2–3 минуты. После добавления всей кислоты смесь нагревают еще 20 минут. Далее с колбы снимают холодильник с переходником (по отдельности) и нагревают смесь для удаления избытка азотной кислоты и газа. Далее лапку вместе с колбой снимают с барашка, содержимое колбы до выпадения осадка переносят в стеклянный стакан на 50 мл. Наблюдают выпадение кристаллов. Смесь охлаждают в течение 10 минут при комнатной температуре.

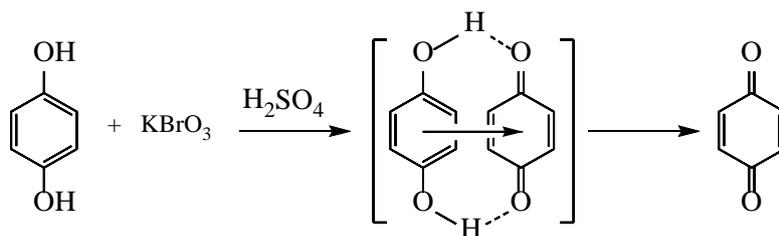
После остывания в стакан со смесью добавляют 10 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Для выделения неочищенного продукта используют фильтрацию под пониженным давлением (см. инструкцию на с. 26). Кристаллы заворачивают в конверт и оставляют сушиться на воздухе до следующего занятия.

Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу реакций относится получение бензойной кислоты по данной методике? Уравняйте реакцию, укажите окислитель и восстановитель.
2. Предложите другие способы получения бензойной кислоты. Сравните эту методику с приведенной ранее (см. лаб. работа № 11). Назовите преимущества и недостатки данного метода получения бензойной кислоты.
3. Какой газ выделяется в ходе химической реакции? Капли какого вещества конденсируются в холодильнике? Какого они цвета?
4. На какие продукты разлагается азотная кислота при нагревании?
5. Что такое ненасыщенный, насыщенный и пересыщенный раствор?
6. Почему в работе использовалась фильтрация под пониженным давлением, а не в конической воронке?
7. Назовите основные причины потери вещества.
8. Назовите природные источники и синтетические методы получения бензойной кислоты. Как применяется бензойная кислота в медицине и в быту?

Лабораторная работа № 13

Синтез *пара*-бензохинона окислением гидрохинона



Оборудование: нагревательная плитка, стакан (50 мл) или плоскодонная колба (100 мл), пипетка Пастера, водяная баня, стеклянная палочка, ледяная баня, колба Бунзена, воронка Бюхнера, фильтровальная бумага.

Реактивы: гидрохинон, KBrO_3 , H_2SO_4 (5 %).

Справочная информация: серная кислота H_2SO_4 (5 %): ρ 1,032 г / мл.

Ход работы

В жестяную емкость наливают около 2 см по высоте водопроводной воды и устанавливают на плитку. Нагревают водяную баню до 40–50°C (минимальный режим плитки). В стакан или плоскодонную колбу взвешивают 1,10–1,15 г бромата калия KBrO_3 , добавляют 10 мл дистиллированной воды (мерным цилиндром) и 1 мл 5 % H_2SO_4 (пипеткой Пастера). Опускают сосуд в водяную баню и перемешивают содержимое до полного растворения. После этого добавляют 2,00–2,05 г гидрохинона и продолжают перемешивать. В течение 5 минут наблюдается постепенное изменение окраски смеси. Нагревают при перемешивании смесь до полного исчезновения черных частиц (для оставшихся на стенках частиц используйте палочку). После завершения реакции сосуд помещают в ледяную баню и выдерживают 15 минут.

Для выделения продукта используют фильтрацию под пониженным давлением (см. инструкцию на с. 26). Кристаллы заворачивают в конверт и оставляют сушиться на воздухе до следующего занятия.

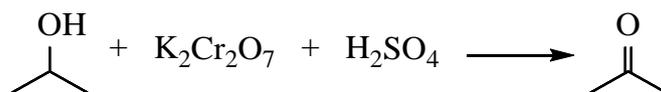
Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу реакций относится получение бензохинона по данной методике? Уравняйте реакцию, укажите окислитель и восстановитель. Какова роль серной кислоты?
2. В чем преимущество использования в данной реакции бромата калия перед перманганатом калия или дихроматом калия?
3. Что такое хингидрон? Каково его строение? Каково распределение зарядов в молекулярном комплексе?

4. Почему в работе использовалась фильтрация под пониженным давлением, а не в конической воронке?
5. Почему в работе использовалась нагревательная водяная баня?
6. Почему в работе использовалась ледяная баня?
7. Оцените роль *para*-бензохинона в реакциях [4+2]-циклоприсоединения (на примере реакции с 2-метилбутадиеном-1,3)?
8. Назовите основные причины потери вещества.

Лабораторная работа № 14

Синтез ацетона окислением изопропанола



Оборудование: нагревательная плитка, штативы с лапками, круглодонная колба (100 мл), переходник, шариковый холодильник, насадка Вюрца, термометр, холодильник Либиха, аллонж с отводом, плоскодонная колба (100 мл), мерные цилиндры (10 мл), стакан (100 мл), водяная баня, стеклянная палочка, весы, пробирка.

Реактивы: *i*-C₃H₇OH, H₂SO₄ (96 %), K₂Cr₂O₇, I₂ (1 %), NaOH (2 М).

Справочная информация: серная кислота H₂SO₄ (96 %): ρ 1,835 г / мл; изопропанол *i*-C₃H₇OH: $T_{\text{кип}}$ 82 °С, ρ 0,786 г / мл; ацетон CH₃C(O)CH₃: $T_{\text{кип}}$ 56 °С.

Техника безопасности: обратите особое внимание на технику безопасности при работе с кислотами.

Ход работы

В стакан на 100 мл помещают 6,47–6,50 г дихромата калия, добавляют 20 мл дистиллированной воды и 1,8 мл серной кислоты. Осторожно перемешивают хромовую смесь до полного растворения соли.

Круглодонную колбу на 100 мл закрепляют на штативе и помещают 5 мл изопропанола и 2–3 «кипелки». Колбу снабжают переходником и шариковым холодильником и опускают в холодную водяную баню. В колбу через включенный холодильник порциями по 1 мл добавляют хромовую смесь, при этом сразу же начинается экзотермическая реакция. Каждую порцию добавляют после прекращения кипения смеси. После добавления всей хромовой смеси содержимое колбы нагревают на горячей (но не кипящей) водяной бане в течение 15 минут. По прошествии времени выключают нагрев и дают колбе остыть. Убирают переходник и обратный холодильник, собирают прибор для простой перегонки (см. лаб. работу № 1). Перед началом нагревания в колбу бросают одну дополнительную «кипелку». Нагревают смесь на горячей водяной бане, регулируя нагрев так, чтобы перегонялись пары с температурой 55–60 °С. Определяют объем сырого ацетона.

Для подтверждения протекания реакции проводят йодоформную пробу: в пробирку наливают 1 мл раствора I₂ и по каплям добавляют 2 М NaOH до обесцвечивания. К раствору добавляют каплю полученного дистиллята. В случае положительной пробы наблюдают бледно-желтый осадок с характерным запахом.

Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу реакций относится получение ацетона по данной методике?

Уравняйте реакцию, укажите окислитель и восстановитель.

2. Какие способы получения ацетона в лаборатории и промышленности вы знаете? Укажите их преимущества и недостатки.

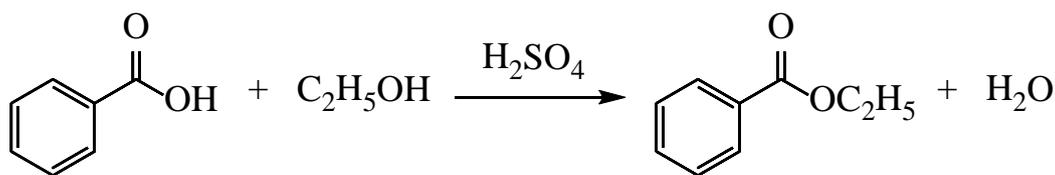
3. Почему рекомендуется нагревать реакционную смесь на водяной бане?

4. Назовите основные причины потери вещества.

5. Напишите реакцию, соответствующую йодоформной пробе. На какую функциональную группу дает отклик эта проба?

Лабораторная работа № 15

Синтез этилбензоата



Оборудование: плитка, штативы с лапками, круглодонные колбы (100 мл), переходник, шариковый холодильник, мерные цилиндры (10 мл), стакан (250 мл), делительная воронка, насадка для отгонки, весы.

Реактивы: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95 %), H_2SO_4 (96 %), NaHCO_3 (5 %), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Справочная информация: серная кислота H_2SO_4 (96 %): ρ 1,835 г / мл; этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95 %): $T_{\text{кип}}$ 78°C, ρ 0,789 г / мл; диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$: $T_{\text{кип}}$ 35°C, ρ 0,714 г / мл; этилбензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$: $T_{\text{кип}}$ 212°C, ρ 1,050 г / мл.

Техника безопасности: обратите особое внимание на технику безопасности при работе с кислотами и органическими растворителями (эфир!).

Ход работы

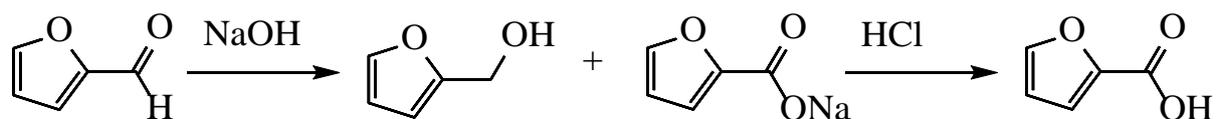
В круглодонную колбу на 100 мл помещают 5,00–5,05 г очищенной бензойной кислоты, 10 мл этанола и 2 мл серной кислоты. Снабжают колбу переходником и обратным холодильником и кипятят смесь в течение 2–3 часов. По прошествии времени выключают нагрев и остужают колбу. Далее убирают холодильник и переходник, снимают колбу за лапку и переливают содержимое в стакан на 250 мл со 100 мл воды. Переливают смесь в делительную воронку, добавляют 20 мл диэтилового эфира и встряхивают в течение 1 минуты. Водный слой утилизируют, а к эфирному слою прибавляют раствор гидрокарбоната натрия и встряхивают до прекращения выделения газа. Разделяют слои. Эфирный слой переливают в круглодонную колбу на 100 мл и удаляют эфир в вакууме водоструйного насоса. Получают сырой продукт. Для глубокой очистки сырой продукт сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют в вакууме.

Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу реакций относится получение этилбензоата по данной методике? Какова роль серной кислоты?
2. Почему этиловый спирт берется в заметном избытке?
3. Приведите другие способы получения этилбензоата, назовите их преимущества и недостатки.
4. Назовите основные причины потери вещества.

Лабораторная работа № 16

Синтез пироглизиновой кислоты и фурфуроливого спирта (по Канницаро)



Оборудование: нагревательная плитка, штативы с лапками, круглодонные колбы (250 и 100 мл), переходник, шариковый холодильник, мерные цилиндры (50 мл), стакан (250 мл), насадка Вюрца, термометр, холодильник Либиха, аллонж с отводом, плоскодонные колбы (100 мл), водяная баня, делительная воронка, коническая воронка для фильтрации, фильтровальная бумага.

Реактивы: фурфурол, NaOH (36 %), анилин уксуснокислый, HCl (6 М), (C₂H₅)₂O.

Справочная информация: фурфурол (C₄H₃O)CHO: ρ 1,160 г / мл; диэтиловый эфир (C₂H₅)₂O: $T_{\text{кип}}$ 35°C, ρ 0,714 г / мл; гидроксид натрия NaOH (36 %): ρ 1,390 г / мл.

Техника безопасности: обратите особое внимание на технику безопасности при работе с кислотами и органическими растворителями (эфир!).

Ход работы

В колбу на 250 мл помещают 20 мл фурфурола и при охлаждении вносят 20 мл 36 % раствора NaOH. Реакция сопровождается разогреванием и потемнением раствора. Реакция заканчивается, когда прореагирует весь фурфурол. Это определяют по отсутствию покраснения капли раствора, нанесенного на полоску бумаги, смоченной уксуснокислым анилином (реакция на фурфурол).

Для выделения фурфуроливого спирта к реакционной смеси добавляют 20 мл воды (до полного растворения осадка). Раствор переливают в делительную воронку и делают 2–3 эфирные вытяжки (по 20 мл эфира). Эфирные вытяжки соединяют и сушат над безводным углекислым калием. Высушенный эфирный раствор переливают в круглодонную колбу и отгоняют эфир на водяной бане. Сырой эфир собирают в отдельную бутылку. Заменяв холодильник воздушным (выключить и слить воду из холодильников), перегоняют фурфуролиловый спирт, собирая фракцию при 169–172 °С.

Для выделения пироглизиновой кислоты водный слой переливают в плоскодонную колбу, подкисляют соляной кислотой (6 М) и нагревают до запотевания стенок, периодически помешивая. Образовавшуюся смолу отфильтровывают из

горячего раствора. Фильтрат упаривают наполовину на водяной бане и охлаждают. При этом выпадают кристаллы пироглизовой кислоты, которые отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат.

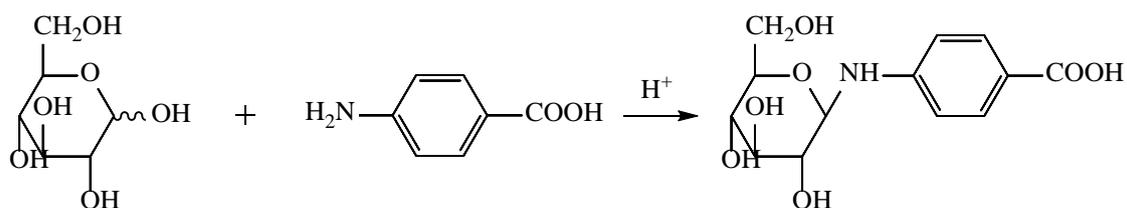
Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу относится реакция Канниццаро? Какие карбонильные соединения могут принимать участие в реакции Канниццаро?

2. Почему эфирные вытяжки, полученные при выделении фурфуролового спирта, нельзя сушить хлоридом кальция вместо карбоната калия? Почему фурфуроловый спирт перегоняют без водяного охлаждения холодильника?

Лабораторная работа № 17

Синтез 4-(β-D-глюкопиранозиламино)бензойной кислоты



Оборудование: плитка, штатив с лапкой, круглодонная колба (100 мл), переходник, шариковый холодильник, мерные цилиндры (10 и 50 мл), система для ТСХ (стакан (50 мл), капилляр, пластины для ТСХ), УФ-лампа, коническая воронка, вата, пипетка Пастера, стакан (50 мл), пенициллиновый флакон, колба Бунзена, воронка Бюхнера, водоструйный насос.

Реактивы: D-глюкоза, *para*-аминобензойная кислота, CH₃COOH (70 %), C₂H₅OH (95 %), элюент для ТСХ «BuOH+EtOH+H₂O (5:2:1)», акт. уголь.

Справочная информация: уксусная кислота CH₃COOH (70 %): ρ 1,069 г / мл; этанол C₂H₅OH (95 %): T_{кип} 78°C, ρ 0,789 г / мл.

Ход работы

Круглодонную колбу на 100 мл закрепляют на штативе в нагревательной водяной бане. В колбу помещают 1,00–1,05 г D-глюкозы, 0,80–0,82 г *para*-аминобензойной кислоты, 20 мл этанола, 1 мл воды, 0,5 мл уксусной кислоты и 1–2 «кипелки». Устанавливают переходник и обратный холодильник и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1,5–2 часов.

Через 1,5 часа ход реакции контролируют методом ТСХ в элюентной системе «бутанол + этанол + вода» (5 : 2 : 1): из колбы с помощью капилляра отбирают 1 каплю реакционной смеси и растворяют ее в 0,5 мл этанола (в пенициллиновом флаконе), далее проводят стандартные процедуры (см. инструкцию на с. 38). Обнаружение пятен осуществляют с помощью УФ-света. По мере протекания реакции на пластинках исчезают пятна D-глюкозы (R_f 0,31) и *para*-аминобензойной кислоты (R_f 0,86) и появляется пятно гликозида (R_f 0,61).

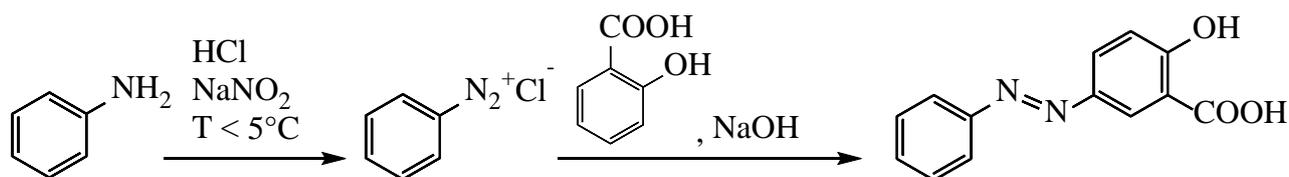
По окончании реакции смесь слегка охлаждают, приподняв колбу из водяной бани, добавляют немного активированного угля и кипятят еще 10 минут. Горячую смесь быстро фильтруют через воронку с ваткой в стакан, который заворачивают бумагой и оставляют в холодильнике на 1–2 недели. Выпавший осадок разбавляют 10 мл холодного спирта и отфильтровывают на воронке Бюхнера (см. инструкцию на с. 26), промывают на фильтре 3 раза небольшими порциями (по 3–5 мл) холодного спирта и сушат в течение недели на воздухе.

Вопросы для самоподготовки

1. Что такое О- и N-гликозиды? Что такое агликон? Что является агликоном в продукте данного синтеза?
2. Что такое аномеры? Изобразите формулы α - и β - аномеров продукта реакции. Чем они отличаются?
3. Где в природе и в организме человека встречаются N-гликозиды?

Лабораторная работа № 18

Синтез фенилазосалициловой кислоты



Оборудование: магнитная мешалка, ледяная баня, стаканы (250, 100 и 50 мл), термометр, мерные цилиндры (10 и 50 мл), пипетки Пастера, колба Бунзена, воронка Бюхнера, водоструйный насос, фильтровальная бумага.

Реактивы: C₆H₅NH₂ свежеперегнанный, HCl (6 М), NaNO₂, NaOH (36 %), Na₂CO₃ (5 %), салициловая кислота.

Справочная информация: анилин C₆H₅NH₂: ρ 1,022 г / мл; Гидроксид натрия NaOH (36 %): ρ 1,390 г / мл.

Техника безопасности: работу выполнять под тягой в перчатках.

Ход работы

В стакане на 250 мл, снабженном магнитной мешалкой и термометром, растворяют 2 мл анилина в 10 мл соляной кислоты. Раствор охлаждают до 0 °С.

В стакан на 50 мл отвешивают 1,54–1,56 г нитрита натрия и 10 мл дистиллированной воды. После растворения в реакционный стакан с помощью пипетки Пастера по каплям добавляют раствор нитрита натрия с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 5 °С. Через 10 мин после окончания добавления избыток соляной кислоты нейтрализуют внесением концентрированной щелочи (по каплям до pH 1–2) и 5 % р-ра карбоната натрия (до pH 3–4).

В отдельном стакане на 100 мл готовят раствор: 3,05–3,10 г салициловой кислоты в 20 мл воды, 1,6 мл 36 % р-ра гидроксида натрия и 10 мл 5 % р-ра карбоната натрия, и охлаждают его в ледяной бане.

В полученный раствор диазосоединения при перемешивании приливают щелочной раствор салициловой кислоты. Продолжают перемешивание в течение 20 минут. Выпавший краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера (см. инструкцию на с. 26), промывают осадок ледяной водой и высушивают продукт на воздухе в течение недели.

Вопросы для самоподготовки

1) К какому типу реакций относится реакция арилдиазония с салициловой кислотой? Что такое согласованное замещение? Является ли электрофильное ароматическое замещение в салициловой кислоте согласованным?

2) Почему реакцию азосочетания проводят при низкой температуре?

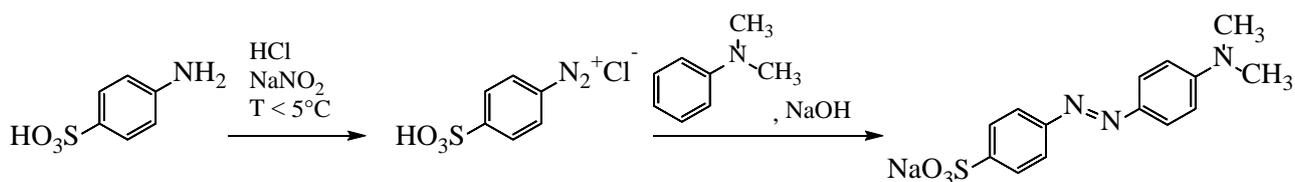
3) В какие еще реакции может вступать соль арилдиазония? Приведите примеры реакций, сопровождающихся выделением азота.

4) Что такое хромофорная группа, ауксохромная группа? Покажите их в структуре молекулы фенилазосалициловой кислоты.

5) Азосочетание – реакция, широко применяемая в синтезе красителей. Приведите примеры других красителей, которые также содержат азогруппу.

Лабораторная работа № 19

Синтез метилоранжа



Оборудование: магнитная мешалка, ледяная баня, стаканы (250 и 50 мл), термометр, мерные цилиндры (10 и 50 мл), пипетки Пастера, колба Бунзена, воронка Бюхнера, водоструйный насос, фильтровальная бумага, индикаторная бумага.

Реактивы: сульфаниловая кислота, HCl (6 М), NaNO₂, NaOH (36 %), N,N-диметиланилин.

Справочная информация: гидроксид натрия NaOH (36 %): ρ 1,390 г / мл; N,N-диметиланилин C₆H₅N(CH₃)₂: ρ 0,956 г / мл.

Техника безопасности: работу выполнять под тягой в перчатках.

Ход работы

В стакане на 250 мл, снабженном магнитной мешалкой и термометром, растворяют 2,58–2,60 г сульфаниловой кислоты в 10 мл воды и 1,6 мл гидроксида натрия. Раствор охлаждают до 0 °С перемешиванием на ледяной бане.

В стакане на 50 мл растворяют 1,03–1,05 г нитрита натрия в 10 мл дистиллированной воды. После этого раствор нитрита натрия добавляют небольшими порциями в реакционный стакан.

С помощью пипетки Пастера в охлажденный до 0 °С реакционный стакан по каплям добавляют 10 мл р-ра 6 М соляной кислоты с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 5 °С.

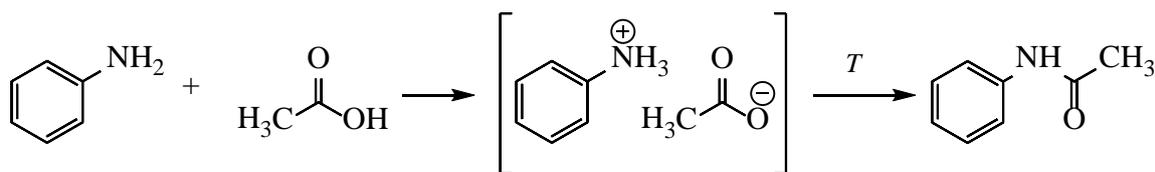
В стакане на 50 мл готовят смесь из 1,8 мл N,N-диметиланилина и 2,6 мл 6 М соляной кислоты. Остужают раствор на ледяной бане. Приливают р-р гидрохлорида N,N-диметиланилина в реакционный сосуд, продолжая следить за температурой. К смеси по каплям добавляют 6 мл р-ра гидроксида натрия, продолжая следить за температурой (рН раствора должен быть не ниже 10). После окончания нейтрализации реакционную смесь выдерживают в ледяной бане в течение 30 минут. Сырой продукт выделяют фильтрацией под вакуумом (см. инструкцию на с. 26) и оставляют сушиться на воздухе. При необходимости дополнительную очистку проводят перекристаллизацией из воды.

Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу реакций относится реакция арилдиазония с N,N-диметиланилином?
2. Почему реакцию азосочетания проводят при низкой температуре?
3. В какие еще реакции может вступать соль арилдиазония? Приведите примеры реакций, сопровождающихся выделением азота.
4. Что такое хромофорная группа, ауксохромная группа? Покажите их в структуре молекулы метилоранжа.
5. Азосочетание – реакция, широко применяемая в синтезе красителей. Приведите примеры других красителей, которые также содержат азогруппу.

Лабораторная работа № 20

Синтез ацетанилида (антифебрина)



Оборудование: нагревательная плитка, круглодонные колбы (100 мл), мерные цилиндры (10 мл), шариковый холодильник, стакан (100 мл), коническая воронка, вата, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

Реактивы: анилин, уксусная кислота (ледяная), толуол.

Справочная информация: анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: ρ 1,022 г / мл; уксусная кислота (ледяная) CH_3COOH : ρ 1,050 г / мл.

Техника безопасности: работу выполнять под тягой в перчатках.

Ход работы

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 10 мл анилина и 20 мл уксусной кислоты. Колбу снабжают переходником и обратным холодильником. Реакционную смесь активно кипятят в течение 2 часов. Далее еще горячую реакционную смесь выливают в стакан с 50 мл теплой воды, активно перемешивают с помощью стеклянной палочки, остужают сначала на воздухе, затем в холодильнике в течение нескольких суток. После выдерживания на холоде фильтруют продукт.

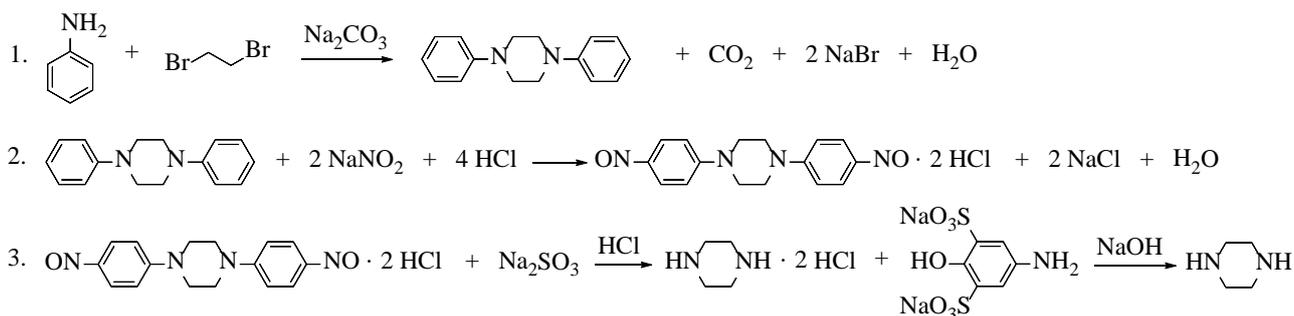
Для глубокой очистки продукт подвергают перекристаллизации из воды. Для этого помещают сырой продукт в круглодонную колбу (250 мл) и добавляют дистиллированной воды из расчета 10 мл воды на 1 г влажного вещества, а также 1–2 «кипелки». Колбу снабжают переходником и обратным холодильником и нагревают смесь до слабого кипения. Если продукт не растворился, добавляют дополнительные порции воды через холодильник. После полного растворения смесь быстро фильтруют через толстый слой ваты и остужают, при этом наблюдается выпадение бесцветных кристаллов. Смесь остужают до комнатной температуры, кристаллы выделяют фильтрацией под вакуумом (см. инструкцию на с. 26). Кристаллы высушивают на воздухе в течение нескольких дней.

Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу реакций относится получение ацетанилида?
2. Перечислите реакции, в которые может вступать ацетанилид? Каковы его свойства с точки зрения биологической активности?

Лабораторная работа № 21

Синтез пиперазина



Оборудование: круглодонная колба (250 мл), нагревательная плитка с магнитной мешалкой, мерные цилиндры (10 и 50 мл), переходник, шариковый холодильник, стакан (250 мл), термометр, ледяная баня, колба Бунзена, воронка Бюхнера, коническая воронка, индикаторная бумага, фильтровальная бумага, насадка Вюрца, холодильник Либиха, аллонж, плоскодонная колба (250 мл).

Реактивы: анилин, 1,2-дибромэтан, Na_2CO_3 , NaNO_2 , HCl (6 М), Na_2SO_3 (18 %), NaOH (36 %).

Справочная информация: анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: ρ 1,022 г / мл; 1,2-дибромэтан $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$: ρ 2,182 г / мл; сульфит натрия Na_2SO_3 (18 %): ρ 1,176 г / мл; гидроксид натрия NaOH (36 %): ρ 1,390 г / мл.

Техника безопасности: работу выполнять под тягой.

Ход работы

1. В стеклянную колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 10 мл анилина, 8,6 мл дибромэтана и 12 г соды. Реакционную смесь нагревают на масляной бане в течение 2–3 часов при хорошем перемешивании, причем первый час поддерживают температуру 140 °С, далее повышают температуру до 170 °С. По окончании реакции полученный продукт кипятят со 100 мл дистиллированной воды до тех пор, пока осадок не делается мелкокристаллическим. Отфильтровывают осадок, промывают водой и сушат. Дифенилпиперазин можно очистить, для чего его растворяют в хлороформе, а затем к полученному раствору прибавляют спирт. Прибегать к такой очистке приходится редко, так как продукт получается достаточной чистоты.

2. В стакан объемом 250 мл, снабженный мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают дифенилпиперазин и концентрированную соляную кислоту (в расчете 7,2 мл кислоты на каждые 5 г дифенилпиперазина). Реакционную смесь перемешивают, охлаждают до 0 °С и медленно приливают раствор

нитрита натрия (2,90 г в 10 мл воды на каждые 5 г дифенилпиперазина). Температура реакционной массы не должна быть выше 5 °С. По мере прибавления раствора нитрита натрия реакционная масса постепенно меняет свою окраску, и к концу добавления раствора выпадают кристаллы солянокислого динитрозодифенилпиперазина красновато-коричневого цвета. Их быстро отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают ледяной водой и во влажном состоянии пускают в дальнейшую реакцию, так как нитрозопродукт быстро разлагается на воздухе.

3. В стеклянную колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружают солянокислый динитрозодифенилпиперазин и 18 % р-р сульфата натрия (в расчете 40 мл сульфата на каждые 5 г динитрозодифенилпиперазина) и медленно добавляют по каплям р-р соляной кислоты (в расчете 17 мл кислоты на каждые 5 г динитрозодифенилпиперазина). Реакционную массу нагревают при хорошем перемешивании на бане при температуре 90–95 °С в течение 2 часов и оставляют на несколько суток.

Красновато-коричневый раствор отфильтровывают от осадка, образовавшегося во время реакции. К фильтрату прибавляют 36 % раствора гидроксида натрия до сильнощелочной реакции ($\text{pH} > 12$). Собирают прибор для простой перегонки и отгоняют пиперазин. Водный отгон, содержащий пиперазин, подкисляют до слабокислой среды ($\text{pH} 5\text{--}6$), переливают в заранее взвешенную круглодонную колбу на 250 мл и упаривают сначала с помощью прибора для простой перегонки, а затем досуха с помощью ротационного испарителя. На основании массы высушенного продукта рассчитывают выход реакции.

Вопросы для самоподготовки

1. К какому типу реакций относится получение дифенилпиперазина? Получение динитрозодифенилпиперазина?
2. Какую роль играет карбонат натрия на первой стадии синтеза?
3. Почему пиперазин отгоняется с паром в щелочной среде, а отфильтровывается в нейтральной?
4. Перечислите реакции, в которые может вступать пиперазин? Каковы его свойства с точки зрения биологической активности?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Справочная литература

1. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 336 с.
2. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений / под ред. Н.К. Скворцова. – СПб: Проффессионал, 2014. – 1272 с.
3. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. – 3-е изд., испр. – Ленинград: Химия, 1971. – 1168 с.

Основная литература

1. Тюкавкина Н.А. Биоорганическая химия: учебник / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков, С.Э. Зурабян. – М.: ГЭОТАР–Медиа, 2020. – 416 с.
2. Тюкавкина Н.А. Биоорганическая химия: руководство к практическим занятиям: учебное пособие / под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: ГЭОТАР–Медиа, 2020. – 176 с.
3. Тюкавкина Н.А. Биоорганическая химия: учебник / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков, С.Э. Зурабян. – М.: ГЭОТАР–Медиа, 2015. – 416 с.
4. Северин С.Е. Биологическая химия с упражнениями и задачами: учебник / под ред. С.Е. Северина, А.И. Глухова. – 3-е изд., стереотипное. – М.: ГЭОТАР–Медиа, 2022. – 624 с.: ил. – 624 с.

Дополнительная литература

1. Бокова Т.И. Органическая химия: практикум / сост. Т. И. Бокова, Н.А. Кусакина, И.В. Васильцова. – Новосибирск: Золотой колос, 2014. – 140 с.
2. Иванов В.Г. Органическая химия. Краткий курс: учебное пособие / В.Г. Иванов, О.Н. Гева. – М.: КУРС, НИЦ ИНФРА–М, 2018. – 222 с.
3. Найденко Е.С. Органическая химия: учебное пособие / Е.С. Найденко. – Новосибирск: НГТУ, 2014. – 91 с.
4. Петров А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – М.: Альянс, 2012 – 624 с.
5. Смит В.А. Основы современного органического синтеза: учебное пособие / В.А. Смит, А.Д. Дильман. – 3-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с.

**И.И. Мирзаянов,
Д.Н. Шурпик,
А.Ф. Газизова,
И.И. Стойков**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПРАКТИКУМ

учебное пособие
для студентов медицинских и фармацевтических специальностей

Подписано к использованию 12.112024.
Научная библиотека им. Н.И. Лобачевского