



Н.Н. БЫКОВА, А.П. КУЗЬМИН

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ГСТУ ◆

УДК 547(075)
ББК Г2я73-5
Б952

Р е ц е н з е н т ы:

Кандидат химических наук, доцент, преподаватель высшей категории
Тамбовского областного государственного учреждения – образовательной школы интерната "Политехнический лицей – интернат ТГТУ"
Б.И. Исаева

Кандидат технических наук, начальник лаборатории № 1
ОАО «Корпорация "РОСХИМЗАЩИТА"»
С.И. Симаненков

Быкова, Н.Н.

Б952 Органический синтез : лабораторный практикум / Н.Н. Быкова, А.П. Кузьмин. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 80 с. – 100 экз. – ISBN 5-8265-0569-9 (978-5-8265-0569-4).

Приведено 13 лабораторных работ, которые позволяют осуществить синтезы веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений. Опыты подобраны таким образом, чтобы отразить современные методики исследования органических веществ, реакции, имеющие значение в промышленных производствах, и качественные реакции, позволяющие идентифицировать различные вещества.

Предназначено для студентов 2 курса специальностей 240802, 240401, 240902, изучающих курс "Органическая химия".

УДК 547(075)
ББК Г2я73-5

ISBN 5-8265-0569-9
(978-5-8265-0569-4)

© ГОУ ВПО "Тамбовский государственный
технический университет" (ТГТУ), 2007
Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

Н.Н. Быкова, А.П. Кузьмин

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Утверждено Ученым советом ТГТУ
в качестве лабораторного практикума
для студентов 2 курса
специальностей 240802, 240401, 240902



Тамбов
Издательство ТГТУ
2007

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие составлено в виде практикума в соответствии с Государственным стандартом и может быть рекомендовано для студентов всех специальностей и всех форм обучения, изучающих курс "Органическая химия".

Практикум представляет собой руководство по органическому синтезу, т.е. по совокупности методов и процессов получения органических соединений.

Описание методов получения органических веществ, принадлежащих к различным классам, приведено в теоретическом пояснении перед каждой лабораторной работой. Кроме того, в нем содержатся сведения о свойствах и применении синтезируемого вещества. Материал подобран таким образом, чтобы помочь студенту, выполнившему эксперимент, правильно объяснить его результат и сделать правильный вывод о свойствах полученного соединения. Сохранение такого подхода представляется тем более целесообразным, поскольку в настоящее время значительно возрастают требования к усвоению изучаемого материала.

Также в теоретической части подчеркивается значение отдельных соединений и процессов, рассматриваемых в экспериментальной части.

Опыты по синтезу веществ подобраны таким образом, чтобы познакомить студентов с взаимным превращением соединений различных классов. Кроме реакций синтеза, в большинстве случаев имеющих промышленное применение, в практикуме приведены специфические реакции индивидуальных веществ. Качественное наблюдение и сравнение характерных свойств отдельных веществ является яркой иллюстрацией и значительным дополнением теоретического материала.

Такое сочетание дает возможность глубже и полнее усвоить материал, вникнуть в химические процессы и овладеть законами химии.

Контроль знаний студентов может осуществляться по контрольным вопросам, приводимым после каждой темы.

Лабораторная работа 1

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Цель работы:

1. Познакомить с лабораторными способами получения метана, этилена, ацетилен и качественными реакциями на простую (C—C) и кратные (C=C, C≡C) связи в молекулах углеводородов.
2. Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам алифатических углеводородов.
3. Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
4. Ознакомить с побочными процессами, проходящими при получении углеводородов, со способами утилизации отработанных реактивов.
5. Привить навыки работы со справочной литературой и развить умение формулировать выводы из проделанной работы.

Реактивы: спирт для спиртовки, спирт этиловый (96 %), кислота серная (92...96 %), натронная известь (прокаленная смесь гидроксидов натрия и кальция), едкий натр (4 н. раствор для промывки газа), ацетат натрия, раствор перманганата калия (1 %), аммиачный раствор соли меди (I) или нитрата серебра, карбид кальция, бромная вода, кварцевый песок (прокаленный).

Посуда и приборы: пробирки, пробка с газоотводной трубкой, штатив, спиртовка, установка для получения и исследования свойств этилена, мерный цилиндр (50 см³), резиновые перчатки, кристаллизатор, емкость для отходов, защитные очки.

Общие положения

Способы получения алканов можно условно разделить в зависимости от строения углеродного скелета исходных соединений:

- a. реакции без изменения числа атомов C;
- b. реакции с увеличением углеродной цепи;
- c. реакции с уменьшением углеродной цепи;
- d. реакции изомеризации (получение высокооктанового топлива).

Алканы с небольшим числом углеродных атомов (до 11 включительно) можно выделить фракционной перегонкой природного газа или бензиновой фракции нефти, или смесей углеводородов, получаемых гидрированием угля, а также гидрированием оксида и диоксида углерода. Алканы, начиная от пентана, наиболее часто получают в лабораторных условиях каталитическим гидрированием этиленовых или более непредельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов и таким же строением цепи. В качестве катализаторов применяют коллоидные или мелкодисперсные металлы (Pd, Pt, Ni).

Алканы, образующиеся путем восстановления галогенпроизводных (водородом в момент выделения или иодистоводородной кислотой на иодпроизводные), имеют то же число углеродных атомов, какое было в исходном галогенпроизводном.

Синтез алканов из соединений с меньшим числом углеродных атомов осуществляется действием натрия на галогенпроизводные – реакция Вюрца, которая протекает по механизму реакций нуклеофильного замещения второго порядка. Особенностью синтеза Вюрца является то, что в качестве исходного вещества лучше использовать не различные галогенпроизводные (иначе можно получить смесь веществ), а какое-нибудь одно моногалогенпроизводное, причем первичное, чтобы выход алкана был удовлетворительным. Основной побочный процесс – отщепление галогенводородов от исходных галогенпроизводных под влиянием карбаниона натрийорганического соединения с образованием олефинов. Вместо натрия в этой реакции могут быть использованы литий, магний, цинк (Li, Mg, Zn).

Алканы могут быть получены при сплавлении солей карбоновых кислот со щелочью при температуре 250...300 °С. Образующийся при этом алкан содержит на один атом углерода меньше, чем исходная карбоновая кислота. В этой реакции образуется CO₂, который связывается щелочью. Отщепление от молекулы CO₂ называется декарбоксилированием. Реакция используется обычно для получения низших алканов – метана, этана. Кроме того, метан может быть получен гидролизом карбида алюминия.

Получение алкенов по механизму реакций элиминирования определяется рядом условий: природой уходящей группы, природой растворителя, строением соединения, а в случае дегидратации – концентрацией серной кислоты.

Образование алкена при дегидратации спирта протекает по механизму E1. Как побочный процесс идет реакция замещения с образованием простого эфира. Преобладание реакций дегидратации над реакциями замещения возрастает при переходе от первичных к третичным спиртам. При повышении температуры также получают развитие реакции элиминирования. Например, при температуре 130 °С из этанола образуется диэтиловый эфир, а при температуре 160 °С – этилен.

Образование алкенов из галогеналканов, солей аммония, фосфония, сульфония протекает по механизму E2. В качестве оснований, отщепляющих протон, используются амины, соли карбоновых кислот, феноляты, алкоголяты, щелочи. Из галогеналканов образуются алкены по правилу Зайцева. Выход алкена по правилу Зайцева увеличивается от хлора к йоду.

Наиболее общим способом получения алкинов является действие спиртового раствора щелочей на дигалогенпроизводные предельных углеводородов с вицинальным или геминальным (оба атома галогена у одного атома углерода) расположением атомов (по правилу Зайцева). Кроме того, алкины можно получить действием галогеналкилов на ацетилениды, что дает возможность переходить от простых алкинов к более сложным.

Ацетилен можно получить непосредственно при высокотемпературном крекинге метана, а также при гидролизе карбида кальция.

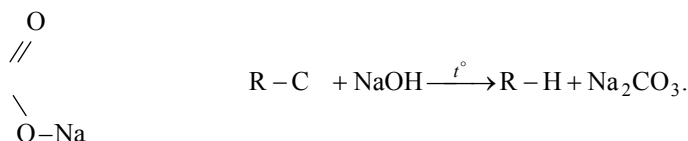
Алканы проявляют большую инертность. В обычных условиях они не реагируют ни с галогенами, ни с окислителями, ни с концентрированными минеральными кислотами. Лишь в особых, жестких условиях они вступают в реакции замещения атомов водорода.

Непредельные углеводороды, напротив, очень реакционноспособны и вступают в реакции присоединения, полимеризации, окисления, замещения.

Методика выполнения работы

1. Получение метана и его свойства.

В лабораторных условиях метан получают при нагревании соли карбоновой кислоты с гидроксидом натрия (натронной известью):



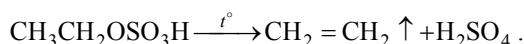
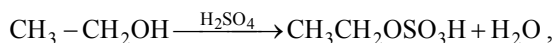
Возьмите сухую пробирку и подберите к ней пробку с газоотводной трубкой так, чтобы обеспечивалась герметичность. Поместите в пробирку на 1/4 ее объема смесь ацетата натрия и натронной извести (1 : 2). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепите в лапке штатива с небольшим наклоном в сторону пробки. Сначала осторожно прогрейте всю смесь, а затем сильно нагрейте; при этом смесь будет спекаться и темнеть. Не прекращая нагревание, опустите газоотводную трубку в пробирку с бромной водой. Наблюдайте, изменится ли окраска бромной воды при пропускании метана. Пропустите метан через раствор перманганата калия, затем через аммиачный раствор соли меди (I) или нитрата серебра. Отметьте, происходит ли изменение окраски растворов.

Продолжая нагревание смеси, поднесите к отверстию газоотводной трубки зажженную спичку. Наблюдайте горение метана.

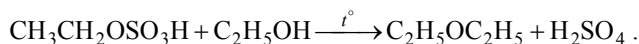
Напишите уравнения реакций: а) получения метана; б) горения метана. Происходит ли бромирование и окисление метана в условиях опыта? Являются ли реакции с перманганатом калия и бромной водой качественными реакциями на простую (C–C) связь? На основании наблюдений сделайте вывод о физических и химических свойствах метана.

2. Получение этилена и его свойства.

Этилен широко используется в органическом синтезе и поэтому получается в промышленности в больших количествах крекингом углеводородного сырья. В лабораторных условиях этилен часто получают дегидратацией этилового спирта концентрированной серной кислотой по реакциям:



Для того чтобы в большей мере протекала основная реакция, необходимо применять концентрированную серную кислоту (для первичных спиртов – 92...96 %), высокую температуру (для этилового спирта – 60...180 °C), избыток серной кислоты. Однако и при этих условиях не удастся избежать побочной реакции образования диэтилового эфира:



В колбу Вюрца (500 см³) налейте 10 см³ этилового спирта и 20 см³ серной кислоты, насыпьте (аккуратно, чтобы не загрязнить горловину колбы) 10 г прокаленного кварцевого песка или несколько кусочков пемзы. Колбу поместите в песчаную баню. Горловину колбы закройте пробкой с капельной воронкой, к отводу колбы присоедините газоотводную трубку. В капельную воронку налейте смесь спирта (30 см³) и серной кислоты (30 см³). Газоотводную трубку присоедините к промывным склянкам с растворами перманганата калия, бромной воды, аммиачным раствором хлорида меди (I) или нитрата серебра.

Нагрейте колбу до температуры 160 °C и поддерживайте эту температуру в течение всего опыта. Отметив интенсивное развитие реакции, начинайте по каплям прибавлять из капельной воронки смесь спирта с серной кислотой.

Полученный газ пропустите через склянки, в которые налиты растворы перманганата калия, бромной воды, аммиачный раствор хлорида меди (I) или нитрата серебра.

В результате реакции с раствором KMnO₄ этилен окисляется в этиленгликоль. Реакция сопровождается обесцвечиванием раствора перманганата и выпадением бурого осадка.

В реакции с бромом также наблюдается обесцвечивание раствора вследствие присоединения брома по двойной связи с образованием 1,2-дибромэтана.

Осторожно поднесите к отверстию газоотводной трубки зажженную спичку, наблюдайте горение этилена (через воду).

Примечания:

1. Обесцвечивание раствора перманганата калия еще не говорит о наличии кратной углерод-углеродной связи. К такому эффекту приводит взаимодействие с перманганатом калия фенолов, первичных ароматических аминов, спиртов (особенно вторичных), меркаптанов, сульфидов и некоторых других легкоокисляющихся соединений.

2. Однозначный вывод о наличии кратной углерод-углеродной связи по обесцвечиванию бромной воды также нельзя сделать, так как исчезновение окраски может произойти не только вследствие реакции присоединения по кратной связи, но и вследствие реакции замещения в активированном карбонильной группой метиленовом звене (альдегиды, кетоны, некоторые сложные эфиры), а также в фенолах, алифатических аминах, первичных ароматических аминах, бензилаmine, пиридине.

После проведения синтеза и исследования свойств этилена разберите установку, содержимое реакционной колбы слейте в специальную емкость для отходов, помойте посуду и сдайте рабочее место лаборанту.

Напишите уравнения реакций:

а) получение этилена;

б) горение этилена;

в) взаимодействие этилена с бромной водой, с перманганатом калия.

Происходит ли бромирование и окисление этилена в условиях опыта? Какие реакции являются качественными реакциями на двойную (C=C) связь? Сделайте вывод о физических и химических свойствах этилена.

3. Получение ацетилена и его свойства.

В лабораторных условиях ацетилен получают взаимодействием карбида кальция и воды:



В колбу Вюрца поместите несколько кусочков карбида кальция, закройте пробкой, снабженной капельной воронкой с водой, к отводу колбы присоедините газоотводную трубку и направьте ее через промывные склянки с растворами перманганата калия, бромной воды и аммиачным раствором хлорида меди (I) или нитрата серебра. Что происходит?

Поверните газоотводную трубку отверстием вверх и подожгите ацетилен. Каким пламенем горит ацетилен?

Напишите уравнения реакций: а) получение ацетилена; б) взаимодействия ацетилена с бромной водой, с перманганатом калия в кислой среде, с аммиачным раствором хлорида меди (I) или нитратом серебра.

Являются ли реакции обесцвечивания бромной воды и раствора перманганата калия достаточным условием для отнесения углеводородов к ацетиленовому ряду? Назовите качественные реакции на тройную (C≡C) связь, дает ли эти реакции углеводород $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$?

Объясните причину изменения окраски пламени при горении метана, этилена, ацетилена. Сделайте вывод о физических и химических свойствах ацетилена.

Контрольные вопросы

1. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении углеводородов?

2. Сформулируйте правило номенклатуры ИЮПАК образования названий: а) алканов; б) алкенов; в) алкадиенов; г) алкинов.

Приведите примеры.

3. Укажите особенности (тип гибридизации АО углерода, характер связей, валентные углы) строения молекул: а) метана; б) этилена; в) бутадиена-1,3; г) ацетилена.

4. Напишите уравнения реакции получения всеми возможными способами: а) этана; б) пропилена; в) бутадиена-1,3; г) пропина.

5. Охарактеризуйте химические свойства алканов (на примере метана, пропана). Приведите уравнения реакций, укажите условия: а) горения; б) сульфирования; в) сульфохлорирования; г) нитрования (по Коновалову).

6. Охарактеризуйте химические свойства алкенов (на примере пропилена). Приведите уравнения реакций и укажите условия: а) присоединения (H_2 , Br_2 , H_2O_2 , HBr , HOH); б) горения; в) хлорирования; г) озонирования; д) полимеризации.

7. Охарактеризуйте химические свойства диеновых углеводородов (на примере бутадиена-1,3), напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения: а) присоединения (H_2 , Br_2 , HBr); б) горения; в) озонирования с последующим гидролизом образующихся продуктов.

8. Какие вещества называются каучуками? Приведите примеры.

9. Охарактеризуйте химические свойства алкинов (на примере пропина), напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения: а) присоединения (H_2 , Br_2 , HBr , HOH); б) горения; в) замещения (с аммиачным раствором AgNO_3); г) озонирования с последующим гидролизом образующихся продуктов.

10. Укажите реакции, при помощи которых возможно обнаружение и разделение смеси алкана, алкена и алкина (содержащего атом водорода при углероде с тройной связью).

Лабораторная работа 2

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СПИРТОВ

Цель работы:

1. Исследовать химические свойства спиртов.
2. Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам спиртов.
3. Провести сравнительную характеристику спиртов.
4. Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами и приборами.

Реактивы: этиловый спирт, изоамиловый спирт (техническое сивушное масло), метиловый спирт, пропиловый спирт, изопропиловый спирт, этиленгликоль, глицерин, медный купорос (кристаллический), натрий металлический, серная кислота (конц.), фенолфталеин, раствор дихромата калия (5 %), серная кислота (разб.), перманганат калия (крист.), лакмусовая бумага, раствор йода (10 %), раствор щелочи (10 %), бура (крист.), соляная кислота (разб.), йодид калия, раствор крахмала, тиосульфат натрия (стандартный раствор), карбонат калия (кристаллический).

Посуда и приборы: фарфоровая чашечка (или тигель), спиртовка, медная проволочка, пробирки, стаканы, ледяная баня, пробка с отводной трубкой, кипятильные камешки, водяная баня, фильтровальная бумага, стеклянная палочка, колбы для

Общие положения

Введением в молекулу углеводорода вместо атомов водорода одной или нескольких гидроксильных групп -ОН получают гидроксилпроизводные.

Они делятся на две большие группы:

1. гидроксилпроизводные со связью C(SP³)-ОН;
2. гидроксилпроизводные со связью C(SP²)-ОН.

Представителями первой группы являются насыщенные одноатомные спирты C_nH_{2n+1}ОН (алканола), ненасыщенные одноатомные спирты R₂C=CR-(CR₂)_nОН (алкенола) и RC≡C-(CR₂)_nОН (алкинола), а также двухатомные (диола), трехатомные (триола) и многоатомные спирты (полиола). Гидроксильная группа, как старшая функциональная группа, определяет начало нумерации главной цепи и обозначается суффиксом *-ол*. Если в молекуле имеется более старшая группа (>C=O, -COOH), гидроксильную группу обозначают префиксом гидрокси- (*окси-*).

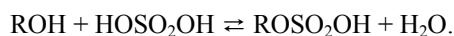
Для получения алканолов используют галогеналканы, алкены, карбонильные соединения, элементоорганические соединения, оксид углерода. Главные промышленные методы заключаются в присоединении воды к алкенам, гидрировании оксида углерода и карбонильных соединений и в ферментативной переработке углеводов. Аналогичные методы применяют для получения алкенолов и алкинолов. Двухатомный спирт – этиленгликоль – получают из этилена, трехатомный спирт – глицерин – получают либо из аллилхлорида или аллилового спирта, либо из жиров.

Химические свойства спиртов определяются наличием полярных связей О-Н и О-Р и неподеленных электронных пар атома кислорода. Для непредельных спиртов под действием сильных электрофильных реагентов в реакцию может вступать как гидроксильная группа, так и двойная или тройная связь. Кратные связи вступают в реакции присоединения, полимеризации и окисления.

Алканола являются очень слабыми кислотами и под действием активных металлов замещают водород в гидроксиле. Вторичные и третичные спирты реагируют с натрием медленнее, чем первичные.

Получающийся в результате реакции алкоголят-ион представляет собой сильное основание (сильнее, чем едкие щелочи). Большая реакционная способность алкоголятов обуславливает широкое их применение в разнообразных синтезах.

При взаимодействии первичных спиртов с концентрированной серной кислотой первоначально образуется неполный сложный эфир – алкилсерная кислота:



Алкилсерные кислоты в свободном состоянии – густые, легко растворимые в воде жидкости, не имеющие запаха.

Спирт, взятый в избытке, действует на алкилсерную кислоту при нагревании до 130...140 °С, регенерируя ее, с образованием простого эфира:



Таким образом, серная кислота является дегидратирующим агентом, одновременно проявляя окисляющее действие на органические соединения. При взаимодействии серной кислоты с высшими первичными спиртами образуются преимущественно непредельные углеводороды. Вторичные и третичные спирты в этих условиях не образуют устойчивых алкилсерных кислот, а сразу дегидратируются.

Под действием сильных окислителей (дихромата калия, перманганата калия) спирты окисляются.

В кислой среде первичные спирты окисляются более энергично перманганатом калия (при комнатной температуре), чем дихроматом калия, преимущественно до альдегидов. Вторичные спирты окисляются с большим трудом до кетонов. Третичные спирты окисляются еще труднее и дают смесь продуктов расщепления.

Спирты, содержащие метильную группу при первичном или вторичном атоме углерода, связанном с гидроксилем, т.е. имеющих в молекуле группу CH₃СНОН, которая при окислении даст группу CH₃СО, могут образовывать йодоформ (за счет замещения подвижного атома водорода рядом с карбонильной группой на галоген).

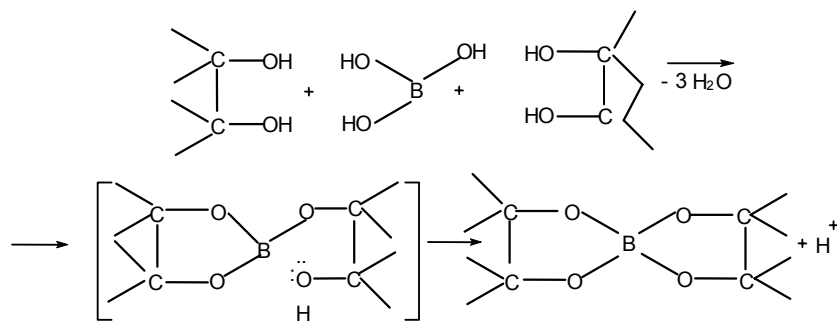
Таким образом, получение йодоформа возможно из этилового или изопропилового спиртов, но невозможно из метилового, пропилового, изоамилового и других аналогичных спиртов. Ничтожно малая растворимость йодоформа в воде дает возможность обнаружить по реакции его образования даже следы соответствующих спиртов в водном растворе.

Полиола вступают в основном в реакции, аналогичные для алканолов, с тем отличием, что в их молекуле содержится несколько гидроксильных групп, и превращения могут осуществляться в одной или нескольких группах.

С увеличением числа гидроксильных групп в молекуле спирта степень ионизации атомов водорода этих групп возрастает. Поэтому многоатомные спирты имеют уже заметные, хотя и очень слабые кислотные свойства. Кислотные свойства многоатомных спиртов не обнаруживаются обычными цветными индикаторами; однако они обуславливают большую легкость образования алкоголятов не только при действии щелочных металлов, но и при взаимодействии с гидроксидами тяжелых металлов, подобно реакции нейтрализации.

Качественную реакцию на многоатомные спирты с образованием интенсивной синей или фиолетовой окраски раствора дает гидроксид меди в щелочном растворе. Окраска обусловлена получением комплексного катиона с участием четырех гидроксильных групп. Кислоты разрушают эти комплексы с образованием исходного спирта и медной соли примененной кислоты, при этом окраска исчезает или резко уменьшается ее интенсивность.

Подобные комплексы с координационным числом "4" может образовывать и бор. Он дополняет свою внешнюю электронную оболочку до октета электронной парой атома кислорода. Такие комплексы оказываются довольно сильными кислотами:



Методика выполнения работы

1. Высаливание спирта из его водного раствора.

Смешайте в пробирке 2 см³ этилового спирта и 2 см³ воды комнатной температуры. Погрузив в смесь термометр, отметьте повышение температуры при смешении спирта с водой на несколько градусов.

Несколько капель полученного ~50 %-ного спирта поместите на стекло и испытайте, горюча ли эта жидкость.

Затем добавьте к смеси около 2 г карбоната калия (или гипосульфита), взболтайте и дайте отстояться. Над водным раствором добавленной соли всплывает слой спирта, который снова испытывают на горючесть.

Разогревание (а также уменьшение объема) при смешении спирта с водой обусловлено гидратацией спирта. Наличие гидратов

водно-спиртовых смесей установил Д.И. Менделеев методом физико-химического анализа, а именно, изучая плотность этих смесей.

Водно-спиртовые смеси, содержащие много воды, негорючи и лишь при нагревании дают горючие пары.

При добавлении минеральных солей, достаточно хорошо растворимых в воде и сильно гидратирующихся в растворе, значительная часть воды связывается, вследствие чего уменьшается гидратация и растворимость спирта. Отслоившийся при высаливании спирт содержит еще до 10 % воды, но уже способен гореть.

2. Обнаружение воды в спирте и обезвоживание спирта.

В фарфоровой чашке или тигле нагрейте на пламени горелки 1,5-2 г CuSO₄ · 5H₂O, перемешивая соль медной проволочкой, до полного исчезновения голубой окраски соли и прекращения выделения паров воды. Дайте остыть полученному белому порошку, пересыпьте его в сухую пробирку и добавьте 2-3 см³ этилового спирта. При встряхивании и слабом нагревании содержимое пробирки (белый порошок) быстро окрашивается в голубой цвет.

Полученный обезвоженный спирт осторожно слейте и используйте для опыта 3.

Чистые спирты часто содержат примесь растворенной воды. В обычном этиловом спирте-ректификате содержится ~5 % воды, которая не может быть удалена простой дробной перегонкой, так как ректификат является постоянно кипящей – азеотропной – смесью. Легко гидратирующиеся вещества: окись кальция, безводный сульфат меди и другие – при добавлении их к спирту связывают содержащуюся в нем воду и при последующей отгонке получается уже безводный – абсолютный – спирт.

Обезвоженный прокаливанием медный купорос, связывая воду, переходит в синий кристаллогидрат CuSO₄ · 5H₂O; по этому изменению окраски легко судить о наличии воды в спирте и о ходе обезвоживания его, а также других, индифферентных к медному купоросу органических жидкостей, в которых он нерастворим. Чрезмерно прокаленный медный купорос гидратируется медленно. Безводный хлорид кальция непригоден для обезвоживания спиртов, так как образует со многими спиртами кристаллоалкоголяты. Концентрированная серная кислота также непригодна для этой цели.

Безводные – абсолютные – спирты обычно очень гигроскопичны. Для удаления последних следов воды из спирта, что необходимо при многих синтезах, добавляют к обезвоженному спирту немного металлического натрия и отгоняют спирт от образовавшихся щелочи и алкоголята.

Безводный этиловый спирт был впервые получен русским академиком Т.Е. Ловицем.

3. Образование и гидролиз алкоголята.

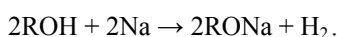
Полученный в опыте 2 обезвоженный этиловый спирт осторожно слейте с осадка в сухую пробирку и погрузите в него кусочек чистого (свежеотрезанного, очищенного от корочек и отжатого от керосина) металлического натрия размером с горошину. Чтобы предотвратить разогревание смеси и выкипание спирта, охладите пробирку в стакане с водой. Когда газ начнет выделяться спокойно, поднесите пробирку отверстием к пламени горелки. Выделяющийся водород образует с воздухом смесь, вспыхивающую с характерным резким звуком.

Жидкость постепенно густеет, натрий покрывается слоем твердого алкоголята, и реакция замедляется настолько, что для ее ускорения требуется слегка нагревать пробирку. Если выделение водорода почти прекратится, а натрий полностью не растворится, подогрейте смесь до разжижения, удалите из нее оставшийся кусочек натрия при помощи изогнутой проволочки и поместите его в банку для остатков натрия.

Полученный концентрированный раствор алкоголята при охлаждении закристаллизовывается.

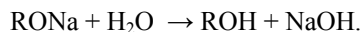
Добавьте в ту же пробирку 5-6 см³ воды и испытайте фенолфталеином реакцию полученного раствора.

Взаимодействие натрия со спиртами с образованием алкоголятов натрия протекает по общему уравнению:



Эта реакция замещения водорода натрием характерна для органических веществ, имеющих в молекуле гидроксильную группу, и протекает с выделением тепла, но менее энергично, чем реакция натрия с водой. Поэтому вещества, вводимые в эту реакцию, должны быть сухими. Вторичные и третичные спирты реагируют с натрием медленнее, чем первичные. Если в реакцию введено мало натрия, то алкоголяты не выделяются из раствора; его можно осадить, добавляя примерно равный объем сухого диэтилового эфира. Твердые и вязкие спирты для введения их в эту реакцию приходится растворять в безводном эфире или в какой-либо другой индифферентной к натрию и водороду жидкости; реакция в этом случае значительно замедляется.

Алкоголяты натрия – кристаллические солеобразные вещества, легко гидролизующиеся с образованием исходного спирта и свободной щелочи:



Выделяющийся в опыте кристаллический этилат натрия содержит кристаллизационный спирт и имеет состав $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Алкоголяты других щелочных металлов образуются аналогичным путем. Молекулы алкоголятов содержат сильно полярную связь O–металл и в спиртовых растворах образуют ионы металла и алкоксил-ионы R-O^- . Константы ионизации спиртов с образованием ионов водорода на один – два порядка ниже, чем воды. Поэтому алкогольаты щелочных металлов являются более сильными основаниями, чем едкие щелочи, и легче связывают ионы водорода с образованием спиртов. Спиртовой раствор NaOH или KOH благодаря обратимому взаимодействию щелочи с растворителем – спиртом – содержит некоторое количество алкоголята и проявляет более щелочные свойства, чем водный раствор той же щелочи.

Большая реакционная способность алкогольатов обуславливает широкое применение их в разнообразных синтезах.

4. Взаимодействие изоамилового спирта с серной кислотой.

В пробирку поместите 4 см³ холодной концентрированной серной кислоты и осторожно небольшими порциями добавьте 2 см³ изоамилового спирта. Смесь следует часто встряхивать и охлаждать, погружая пробирку в воду, лучше ледяную. По окончании введения спирта полученную однородную, почти не имеющую запаха жидкость оставьте стоять в течение 3...5 мин, после чего разделите ее на две части.

4.1. Половину реакционного раствора осторожно, небольшими порциями вылейте в другую пробирку с 5...7 см³ холодной воды, взбалтывая и хорошо охлаждая. Образуется прозрачный раствор без запаха, в то время как исходный спирт мало растворим в воде и имеет характерный запах.

Если при смешивании спирта с кислотой было допущено разогревание, то водный раствор получается слегка мутным и появляется запах ди-изоамилового эфира, однако заметного нерастворимого слоя жидкости все же не образуется.

4.2. Другую половину реакционного раствора нагрейте почти до кипения в течение 2-3 мин. При этом жидкость сильно бурлит, выделяются мелкие пузырьки газа с характерным запахом сернистого ангидрида. Охладив жидкость, осторожно вылейте ее в пробирку с водой. В этом случае выделяется нерастворимый в воде слой диизоамилового эфира.

5. Окисление этилового спирта хромовой смесью.

Смешайте в пробирке 2 см³ раствора бихромата калия, 1 см³ разбавленной серной кислоты и 0,5 см³ этилового спирта и осторожно нагрейте смесь. Течение реакции окисления обнаруживается по изменению окраски раствора, а образование ацетальдегида – по его характерному запаху.

6. Окисление этилового спирта перманганатом калия.

В пробирку с заранее подогнанной пробкой с отводной трубкой поместите 0,5 г перманганата калия, 3 см³ воды и 0,5 см³ этилового спирта. При слабом нагревании начинается энергичная реакция, поэтому пробирку со смесью охладите в стакане с водой. Затем снова осторожно нагрейте смесь до начала кипения и кипятите 1-2 мин, после чего добавьте 3 см³ разбавленной серной кислоты, внесите кипяточный камешек, присоедините отводную трубку и отгоните около 0,5 см³ жидкости в пробирку-приемник. Отметьте запах отгона и реакцию его на лакмус. С пробой отгона проведите характерную реакцию на уксусную кислоту.

7. Образование йодоформа из спирта.

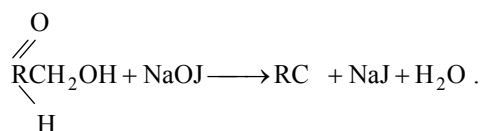
Опыт проводят одновременно с этиловым и другими спиртами.

Смешайте в пробирке 3-4 капли исследуемого спирта и 2-3 см³ воды. Полученный раствор слегка нагрейте (лучше всего на водяной бане при 60 °С), добавьте к нему 0,5-1 см³ раствора йода и затем прилейте разбавленный раствор щелочи по каплям до исчезновения окраски. В случае образования йодоформа выделяется светло-желтая муть или осадок и появляется характерный запах.

В условиях опыта йод и щелочь вступают в обратимую реакцию:



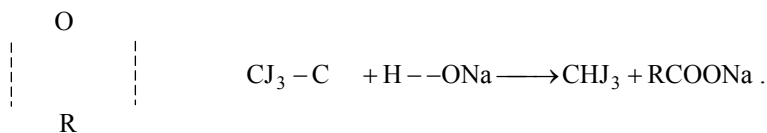
Образующаяся соль йодноватистой кислоты является сильным окислителем и переводит первичные спирты в альдегиды:



Вторичные спирты окисляются до кетонов.

Атомы водорода в группах $-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ и $-\text{CO}-\text{CH}<$ легко замещаются галогенами, в частности йодом. Если при этом образуется

соединение, содержащее группу $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{CJ}_3 - \text{C} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ (где R – атом водорода или углеводородный радикал), то в щелочной среде оно легко расщепляется с образованием йодоформа и соли соответствующей карбоновой кислоты:



Точно также при введении хлора или брома вместо йода образуются хлороформ и бромформ.

Приведенная схема реакции была подтверждена опытами с применением дейтерия, показавшими, что к атому углерода (связанному с галогеном) переходит атом водорода именно из молекулы щелочи.

Следовательно, йодоформ может образоваться лишь из спиртов, содержащих метильную группу при первичном или вторичном (но не третичном) атоме углерода, связанном с гидроксильной группой, т.е. имеющих в молекуле группу CH_2CHOH , которая при окислении даст группу $\text{CH}_2\text{CO}-$. Таким образом, из метилового, изоамилового, нормальных пропилового и бутилового спиртов не может образоваться йодоформ в условиях данного опыта; наоборот, из этилового или изопропилового спиртов йодоформ образуется.

Ничтожно малая растворимость йодоформа в воде дает возможность обнаруживать по реакции его образования даже следы этилового спирта в водном растворе.

8. Комплексообразование многоатомных спиртов.

8.1. В пробирке получите гидроксид меди, для чего в разбавленный раствор сульфата меди введите раствор едкой щелочи в небольшом избытке.

Отфильтровав большую часть жидкости через маленький фильтр, внесите стеклянной палочкой или лопаткой небольшие количества осадка с фильтра в несколько пробирок. Затем в пробирки добавьте по 0,5-1 см³ воды и по 3-5 капель жидкого спирта. Для сравнения в одну из пробирок с гидроксидом меди и водой не добавляют спирт. Встряхнув все пробирки, дайте их содержимому отстояться и отметьте появление характерной окраски жидкости в некоторых пробирках. Затем добавьте к этим растворам избыток разбавленной соляной кислоты и наблюдайте изменение окраски.

8.2. В пробирке встряхните около 0,5-1 г кристаллической буры с 10...15 см³ воды. Дав осесть нерастворившейся буре (избыток), добавьте к полученному, почти насыщенному раствору буры 1-2 капли раствора фенолфталеина.

В нескольких пробирках приготовьте при встряхивании растворы испытуемых спиртов (5-7 капель их на 2-3 см³ воды). В каждый из приготовленных растворов спиртов добавьте по одной капле раствора фенолфталеина и по одной капле разбавленного раствора щелочи. При этом содержимое пробирок окрашивается в ярко-малиновый цвет. Затем в каждую пробирку добавьте небольшой объем окрашенного раствора буры.

9. Количественное определение спирта при окислении дихроматом калия.

Метод основан на реакции окисления спирта до альдегида дихроматом калия в кислой среде. Избыток дихромата определяют по количеству йода, выделенного при взаимодействии с йодидом калия. Выделившийся йод титруют стандартным раствором сульфита или тиосульфата натрия в присутствии крахмала как индикатора.

Отберите пипеткой 10 см³ исследуемой жидкости, поместите в мерную колбу емкостью 200 или 250 см³ и разбавьте дистиллированной водой до метки (A). Одновременно приготовьте смесь дихромата калия и серной кислоты. Для этого в коническую колбу внесите из бюретки 10 см³ раствора дихромата калия, осторожно добавьте 5 см³ серной кислоты (B). После остывания колбы с раствором B в нее прилейте отмеренные пипеткой 10 см³ раствора A. Содержимое колбы тщательно перемешайте и оставьте стоять на 10 минут. По истечении этого времени прибавьте 25 см³ йодида калия и поставьте в темное место на 10 минут. Выделившийся йод титруют из бюретки раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования 2-3 см³ раствора крахмала. Точка эквивалентности определяется по переходу окраски из синей в зеленую.

Содержимое спирта x % (масс.) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(H_1V_1 - H_2V_2) \cdot M_3 \cdot V_k \cdot 100}{1000 \cdot V_a \cdot V_{ж}},$$

где H_1, H_2 – нормальность растворов дихромата калия и тиосульфата натрия, моль/дм³; V_1, V_2 – объем дихромата калия и тиосульфата натрия, см³; V_k – объем мерной колбы, см³; V_a – объем аликвотной части (10 см³); $V_{ж}$ – объем жидкости, взятой для анализа (10 см³); M_3 – эквивалентная масса этилового спирта (23 г/моль).

Контрольные вопросы

1. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при выполнении работы?

- Сформулируйте правила образования названий спиртов по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК. Приведите примеры.
- Напишите реакции получения всеми возможными способами этилового спирта.
- Охарактеризуйте химические свойства спиртов на примере этилового спирта, аллилового спирта, этиленгликоля и глицерина. Укажите условия проведения реакций.
- Предложите реакции, с помощью которых можно обнаружить этиловый спирт, метиловый спирт, глицерин.
- Опишите физические свойства спиртов.
- Приведите примеры реакций получения первичных, вторичных и третичных спиртов с помощью реактивов Гриньяра.
- Укажите условия и механизм реакции дегидратации спиртов.
- Приведите примеры реакций замещения гидроксильной группы в спиртах.
- Приведите уравнение реакции окисления этилового спирта дихроматом калия и перманганатом калия в кислой среде. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса.
- Укажите области промышленного использования метанола, этанола, пропилового и изобутилового спиртов, этиленгликоля, глицерина.
- Приведите реакции получения алкоголятов и их гидролиза.
- Какая реакция называется этерификацией?
- Проиллюстрируйте уравнениями реакций образование йодоформа из спирта.

Лабораторная работа 3

Синтез бромэтана

Цель работы:

- Ознакомить студентов со способом непрямого галогенирования спиртов.
- Научить выделять полученный продукт из реакционной массы.
- Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам спиртов и галогенуглеводородов.
- Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
- Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов.
- Привить навыки работы со справочной литературой и развить умение формулировать выводы из проделанной работы.

Реактивы: спирт этиловый, азотная кислота, кислота серная (конц.), уксусная кислота, гидроксид натрия (1 н.), калий бромистый, кальций хлористый безводный, нитрат серебра (2 %), йодид натрия, ацетон, лед.

Посуда и приборы: установка для синтеза, электрическая плитка, баня песчаная, делительная воронка, воронка, мерный цилиндр (50 см³), мерный цилиндр (100 см³), штатив с пробирками (20 шт.), колба-приемник, фильтровальная бумага, пробка с хлоркальциевой трубкой.

Общие положения

Синтез галогенуглеводородов может быть осуществлен из алканов (по радикальному механизму), из алкенов (по механизму радикального или электрофильного присоединения), из ароматических углеводородов (электрофильным замещением), из спиртов (нуклеофильным замещением гидроксила), взаимодействием карбонильных соединений с галогенидами фосфора, тионилом, фосгеном. В реакциях нуклеофильного замещения реакционная способность спиртов изменяется следующим образом: в третичных спиртах гидроксил замещается легче, чем во вторичных, а вторичные спирты более реакционноспособные, чем первичные.

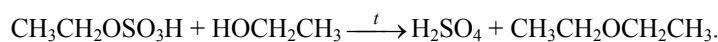
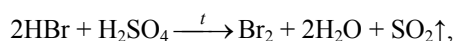
Электрофильное присоединение к алкенам протекает по правилу Марковникова, радикальное – против правила Марковникова. В реакциях радикального замещения наиболее активный атом водорода у третичного атома углерода.

Бромистый этил и другие галогенуглеводороды применяют в органическом синтезе для алкилирования. Галогеналкилы вступают в реакцию со многими классами органических соединений и поэтому нашли применение как в промышленном, так и в препаративном синтезе.

В лабораторных условиях галогеналкилы часто получают нуклеофильным замещением гидроксила в спирте на галоген. Для получения бромистого этила применяют этиловый спирт:



При этом также протекают и побочные реакции:



Для уменьшения потери продукта необходимо соблюдать условия проведения реакции.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Синтез бромистого этила.

В круглодонную колбу налейте 40 см³ этилового спирта, 35 см³ воды и осторожно, небольшими порциями 75 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор охладите под струей воды до комнатной температуры, перемешивая его вращательными движениями. Затем небольшими порциями (через воронку, чтобы не загрязнить горловину колбы) всыпьте тонко растертый порошок бромистого калия. Разбавление спирта и измельчение бромистого калия необходимо проводить при охлаждении (лед) для избежания побочной реакции, протекающей с выделением брома и диоксида серы. К колбе присоедините дефлегматор, холодильник Либиха и алонж. Конец алонжа опустите в коническую колбу, в которую налейте воды и поместите кусочек льда. Конец алонжа погрузите в воду на 2-3 см. Правильность сборки установки проверяет преподаватель или лаборант. Реакционную смесь нагрейте на песчаной бане.

В случае сильного вспенивания из-за развития побочных реакций нагрев уменьшают. После выделения основной части бромистого этила в колбе создается разрежение, и вода через алонж из приемника поднимается в холодильник и может попасть в колбу с нагретой серной кислотой. Необходимо быть внимательным при проведении синтеза, и в случае подъема жидкости в алонже сдвинуть его с холодильника. В колбе создается атмосферное давление, и жидкость опустится. После этого ставят алонж в первоначальное положение и продолжают работу. Реакцию ведут до прекращения выделения маслянистых капель бромистого этила.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА БРОМИСТОГО ЭТИЛА.

Содержимое конической колбы-приемника перенесите в делительную воронку, предварительно проверьте герметичность крана. Нижний слой бромистого этила слейте из воронки в приемник. Для осушки добавьте прокаленный хлористый кальций. Колбу закройте пробкой с хлоркальциевой трубкой. Сушите в течение 20 мин. Затем бромистый этил отделите от хлористого кальция фильтрованием и перегоните.

Температура кипения чистого бромистого этила 38 °С. Полученный бромистый этил может содержать примеси диэтилового эфира и спирта. Для освобождения от спирта и эфира бромистый этил можно промыть серной кислотой. Необходимость в такой операции можно определить хроматографически.

3. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНАЛКИЛА.

Каплю пробы прибавьте к 2 см³ 2 % раствора нитрата серебра в этиловом спирте. Если не будет заметно никакой реакции по истечении 5 мин стояния при комнатной температуре, то раствор подогрейте до кипения и обратите внимание на образование и цвет осадка. Затем прибавьте две капли разбавленной 5 % азотной кислоты и наблюдайте, растворился ли осадок. Галогениды серебра не растворяются в разбавленной азотной кислоте.

П р и м е ч а н и е . Таким методом не могут быть обнаружены галогенарилы, галогенвинилы, четыреххлористый углерод и некоторые аналогичные по строению соединения.

4. Определение галогенпроизводных раствором йодистого натрия в ацетоне.

Две капли пробы прибавьте к 2 см³ ацетонового раствора йодида натрия. Для приготовления реактива необходимо 5 г йодида натрия растворить в 100 г чистого ацетона. Пробирку встряхните и раствору дайте постоять 3 мин при комнатной температуре. Обратите внимание на то, образовался ли осадок и принял ли раствор красно-бурую окраску вследствие выделения свободного йода.

П р и м е ч а н и е . Галоидные винилы и арилы не могут быть обнаружены этой реакцией.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении бромэтана?
2. Сформулируйте правила образования названий спиртов и галогенуглеводородов по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК. Приведите примеры.
3. Укажите особенности строения молекул этилового спирта и бромэтана.
4. Напишите уравнения реакции получения всеми возможными способами: а) этилового спирта; б) глицерина; в) бромэтана; г) 1,2-дихлорэтана.
5. Охарактеризуйте химические свойства спиртов (на примере этилового спирта и глицерина). Приведите уравнения реакций, укажите условия: а) окисления; б) дегидратации; в) кислотно-основные свойства.
6. Охарактеризуйте химические свойства галогенуглеводородов (на примере бромэтана). Приведите уравнения реакций и укажите условия:
а) взаимодействия с металлическим натрием, магнием; б) реакций нуклеофильного замещения; в) дегидрогалогенирования.
7. Укажите области применения галогенуглеводородов и спиртов.
8. Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь первичного, многоатомного спиртов.
9. Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь моногалогенуглеводорода и полигалогенуглеводородов (бромэтана и 1,2-дихлорэтана).
10. Предложите схему получения этилового спирта и бромэтана из неорганических веществ

Лабораторная работа 4

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Цель работы:

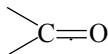
1. Получить альдегиды окислительными реакциями.
2. Ознакомиться с качественными реакциями на альдегиды и кетоны.
3. Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам кетонов.
4. Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами и приборами.

Реактивы: этиловый спирт, дихромат калия (кристаллический), серная кислота (разб. и конц.), карбид кальция, окись ртути (II) желтая, формальдегид, ацетальдегид, раствор щелочи (разб.), раствор сульфата меди, раствор нитрата серебра, раствор аммиака (разб.), раствор фуксинсернистой кислоты, ацетон, гидроксилламин гидрохлорид, карбонат натрия (безводный кристаллический), бисульфит натрия (насыщенный водный раствор), соляная кислота (разб.), фенолфталеин, раствор йода (10 %).

Посуда и приборы: пробирка с отводной трубкой, штатив, пробирки, стаканы, спиртовка, медная проволочная сетка, пробирка с корковой пробкой, тигельные щипцы, колбочка с отводной трубкой, пробка с капельной воронкой, прибор для гидратации ацетилен, водяная баня, широкая пробирка, ледяная баня, колба Бунзена, воронка Бюхнера, водоструйный насос, фильтровальная бумага, стеклянная палочка.

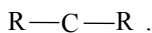
Общие положения

Альдегидами и кетонами называют производные углеводородов, содержащие карбонильную группу



В молекуле альдегидов она затрачивает одну валентность на соединение с водородом, а вторую – на соединение с радикалом, который может быть предельного и непредельного характера. Общая формула альдегидов

$\text{R}-\text{C}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$. В случае кетонов обе валентности карбонильной группы затрачиваются на соединения с радикалами различного характера. Общая формула кетонов



Номенклатура карбонильных соединений весьма многообразна. Используют как исторические названия, так и систему ИЮПАК. Поэтому многие карбонильные соединения имеют несколько названий.

Альдегидную группу по номенклатуре ИЮПАК обозначают суффиксами *-аль*, *-карбальдегид* или префиксами *оксо-*, *формил-*. Если альдегидная группа является старшей, ее обозначают суффиксом. Если углеродный атом альдегидной группы входит в родоначальную структуру, применяется суффикс *-аль*, в других случаях *-карбальдегид*. Префиксы *оксо-* или *формил-* применяются, если в молекуле имеются более старшие группы, например $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$.

Кетонную группу по системе ИЮПАК обозначают суффиксом *-он* или префиксом *оксо-* (*кетон-*). Префикс применяется, если в молекуле имеются более старшие группы. По рациональной номенклатуре названия кетонов состоят из названий углеводородных остатков в порядке старшинства и суффикса *-кетон*.

Многие альдегиды и кетоны сохранили тривиальные названия: формальдегид, ацетальдегид, ацетон.

Альдегиды и кетоны могут быть получены рядом общих методов, например, окислением или каталитическим дегидрированием спиртов. Первичные спирты образуют альдегиды, вторичные – кетоны. Гидратация ацетилен и его гомологов в условиях реакции Кучерова в сильнокислой среде приводит соответственно к уксусному альдегиду или кетонам. Эта реакция широко используется в промышленности для получения ацетальдегида, из которого синтезируют уксусную кислоту, этиловый спирт и синтетический каучук.

Альдегиды и кетоны отличаются большой реакционной способностью. Большинство реакций определяется присутствием полярной электроакцепторной карбонильной группы, которая способна присоединять различные нуклеофилы. Кроме того, в оксосоединениях присутствует подвижный α -водородный атом, с участием которого протекают реакции галогенирования, конденсации.

Как правило, альдегиды более активны в химических превращениях, и они окисляются намного легче, чем кетоны, до соответствующих кислот.

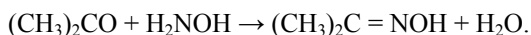
Альдегиды являются сильными восстановителями. При нагревании в щелочном растворе они восстанавливают соединения двухвалентной меди до соединений одновалентной меди и далее до металлической меди и соединения серебра до металлического серебра. Это качественные реакции на альдегиды. Формальдегид от других альдегидов позволяет отличить цветная реакция с фуксинсернистой кислотой в сильноокислой среде. Фуксин является производным трифенилметанового ряда и его красная окраска обусловлена хиноидной структурой. Присоединяя две молекулы сернистой кислоты, фуксин образует бесцветное соединение, уже не имеющее хиноидной структуры (фуксинсернистую кислоту).

При присоединении альдегидов к фуксинсернистой кислоте вновь образуются вещества с хиноидной структурой, окрашенные подобно фуксину, но с более синеватым оттенком. Эти соединения постепенно реагируют с избытком находящегося в растворе сернистого ангидрида, отщепляя альдегид в виде его бисульфитного соединения и переходя снова в свободную фуксинсернистую кислоту, поэтому при стоянии раствор постепенно обесцвечивается. Производные формальдегида и фуксинсернистой кислоты более устойчивы, чем аналогичные соединения с другими альдегидами, и окраска сохраняется в присутствии сильных кислот, хотя оттенок ее становится еще синее.

Фукусинсернистая кислота предложена в качестве реактива на альдегиды еще в 1866 году Шиффом.

Реакцией, позволяющей идентифицировать альдегиды, и кетоны, является их взаимодействие с гидроксиламином с образованием оксима и воды.

С ацетоном эта реакция протекает по уравнению



При образовании оксимов первоначально нуклеофил $:\text{NH}_2\text{OH}$, имеющий неподеленную пару электронов, быстро присоединяется к карбонильному углероду, затем продукт реакции $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{NHOH}$ значительно медленнее теряет воду, превращаясь в оксим. Идентификация альдегидов и кетонов основана на том, что оксимы хорошо кристаллизуются и имеют разную температуру плавления.

Реакции взаимодействия альдегидов и кетонов с солянокислым гидроксиламином применяют для количественного определения карбонильных соединений, так как освобождающаяся в ходе реакции соляная кислота может быть оттитрована и проведен соответствующий расчет.

Для качественного определения альдегидов и кетонов, а также для их выделения и очистки можно использовать реакцию с бисульфитом натрия. При взаимодействии оксосоединений с бисульфитом натрия легко образуются кристаллические вещества, довольно хорошо растворимые в воде. Ход образования этих соединений в растворах можно проследить количественно, оттитровав йодом избыток бисульфита.

Из альдегида или кетона, в молекуле которого имеется атомная группировка $\text{CH}_3\text{-CO}$, можно быстро, уже при комнатной температуре получить йодоформ. Вследствие ничтожной растворимости йодоформа в воде реакция очень чувствительная и позволяет, например, обнаружить содержание в воде 0,04 % ацетона.

Методика выполнения работы

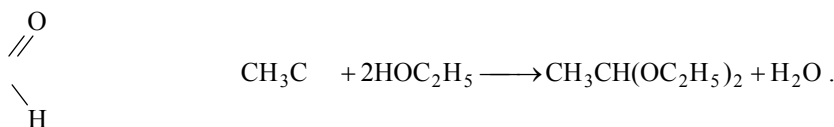
1. Образование ацетальдегида при окислении спирта.

В пробирку с отводной трубкой всыпьте 0,5 г дихромата калия, а затем прилейте 2 см³ разбавленной серной кислоты и 2 см³ спирта и смесь встряхните. Наблюдается разогревание и изменение окраски смеси.

Закрепите пробирку наклонно в лапке штатива и присоедините отводную трубку, конец которой погружен почти до дна другой пробирки-приемника, содержащей 2 см³ холодной воды. Приемник поместите в стаканчик с холодной водой. Осторожно нагрейте реакционную смесь пламенем горелки, регулируя равномерное кипение смеси, избегая переброса. В течение 2-3 мин объем жидкости в приемнике увеличивается почти вдвое, после чего прекратите нагревание и разберите прибор.

Отгон в приемнике имеет резкий запах ацетальдегида. Раствор используйте для последующих опытов.

В полученном отгонкой водном растворе кроме главного продукта реакции – ацетальдегида содержатся также спирт, уксусная кислота и ацеталь; последний образуется в результате взаимодействия ацетальдегида с еще неокисленным спиртом:



При окислении спирта образуются небольшие количества и других побочных продуктов – этилсерная кислота, уксусноэтиловый эфир, паральдегид, двуокись углерода, сернистый ангидрид.

2. Образование альдегидов из спиртов при отщеплении водорода (дегидрировании).

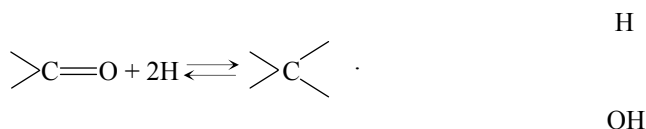
К обычной пробирке подберите корковую пробку. Затем полоску тонкой медной сетки сверните в плотный цилиндр длиной 4-5 см, свободно входящий в ту же пробирку, но заполняющий почти весь ее просвет.

Поместите в сухую пробирку 3 см³ исследуемого спирта и 2 см³ воды. Затем сильно накалите свернутую сетку, держа ее тигельными щипцами в пламени горелки, при этом медь чернеет. Быстро вложите горячую сетку в пробирку со спиртом и тотчас же неплотно закройте пробирку пробкой. Спирт бурно вскипает, появляется характерный запах альдегида, а медная сетка становится ярко-красной.

Когда бурное кипение спирта прекратится, вставьте пробку плотнее и охладите пробирку в стакане с холодной водой. Затем выньте пробку, перелейте жидкость в другую пробирку и добавьте к ней примерно равный объем воды, которой предварительно ополаскивают свернутую сетку в первой пробирке.

Получают водно-спиртовой раствор формальдегида (из метилового спирта) или ацетальдегида (из этилового спирта), который дает все характерные для альдегидов реакции. Применяя такой раствор для последующих опытов, полезно в параллельных пробах убедиться, что исходный спирт не дает этих реакций.

Реакция восстановления карбонильной группы альдегидов и кетонов водородом (с образованием соответствующих спиртов) является обратимой:



При быстром удалении водорода и более летучего, чем спирт, альдегида из сферы реакции равновесие сдвигается влево, т.е. в сторону дегидрирования спирта. Многие металлы каталитически ускоряют прямую и обратную реакции. В присутствии меди равновесие быстро достигается при 300...350 °С, а в присутствии мелко раздробленной платины – и при комнатной температуре. Кроме альдегида и водорода

при дегидрировании спиртов в описанных условиях образуются небольшие количества побочных продуктов – соответствующие кислоты, а также окись и двуокись углерода.

При накаливании на воздухе поверхность медной сетки частично окисляется. Образующаяся в виде очень тонкой пленки черная окись меди в горячем состоянии легко восстанавливается спиртом до ярко-красной металлической меди.

В технике альдегиды часто получают путем дегидрирования спиртов.

3. Образование ацетальдегида при гидратации ацетилена (реакция Кучерова).

Ацетилен получают в пробирке или маленькой колбочке с отводной трубкой. В пробирку (колбочку) поместите 3...5 г карбида кальция, плотно закройте ее пробкой с капельной воронкой, трубка которой оттянута на конце. Капельную воронку можно заменить обычной воронкой, к которой на отрезке резиновой трубки (с винтовым зажимом) присоединена стеклянная трубочка с оттянутым концом.

Образующийся ацетилен подают в реактор – вторую пробирку с отводной трубкой, также плотно закрытую пробкой, через которую почти до дна проходит оттянутая на конце трубочка, подводящая ацетилен. Избыток газа и летучие продукты реакции уходят из реактора по отводной трубке и присоединенной к ней трубочке в приемник – маленькую пробирку, содержащую 1...3 г снега или льда и охлаждаемую снаружи водой со снегом.

Поместите в реактор 0,2 г окиси ртути, 4 см³ воды и 2 см³ концентрированной серной кислоты. При встряхивании разогретой смеси большая часть окиси ртути растворяется; тогда плотно вставьте пробку с трубкой, подводящей ацетилен, и поместите реактор в стакан с нагретой почти до кипения водой. Медленно вводя воду из воронки по каплям в сосуд с карбидом, создайте ток ацетилена и регулируйте его так, чтобы смесь из реактора не перебрасывалась в приемник и чтобы в последнем через жидкость каждые 1-2 с проскакивал пузырек газа.

Довольно скоро в реакторе образуется белый хлопьевидный осадок. Через 10...15 мин прекратите пропускать ацетилен и разберите прибор. Жидкость в приемнике имеет довольно сильный характерный запах ацетальдегида и четко дает все качественные реакции на него.

4. Качественные реакции на альдегиды.

4.1. Восстановление альдегидами соединений двухвалентной меди. К 1 см³ раствора исследуемого альдегида добавьте 0,5 см³ разбавленного раствора щелочи и затем по каплям раствор сульфата меди до образования осадка. Полученную смесь нагрейте до начала кипения, при этом осадок изменяет свою окраску.

Сульфат меди при взаимодействии со щелочью образует голубой осадок гидроокиси меди (II) Cu(OH)₂; при нагревании гидроокись теряет воду и дает черную окись меди CuO.

4.2. Восстановление альдегидами соединений серебра. Предварительно готовят аммиачный раствор окиси серебра, добавляя к 4-5 см³ раствора нитрата серебра разбавленный водный аммиак по каплям до растворения первоначально образующегося осадка.

Раствор альдегида налейте (по 1 см³) в две пробирки и добавьте в каждую пробирку по 1 см³ свежеприготовленного аммиачного раствора окиси серебра. В одну из пробирок добавьте еще 2-3 капли разбавленного раствора щелочи. Встряхнув пробирки, поставьте их в штатив.

Отметьте, в какой пробирке изменение наблюдается раньше. Если серебро не выделяется, то нагрейте пробирки с жидкостью несколько минут на водяной бане до 50...60 °С.

Чтобы получить осадок серебра в виде зеркального слоя на стенках пробирки, перед проведением опыта следует тщательно вымыть пробирку горячим раствором щелочи и затем ополоснуть дистиллированной водой.

По окончании работы с аммиачным раствором окиси серебра необходимо сразу же вымыть посуду, находившуюся в работе, а образовавшиеся осадки и налеты на ее стенках растворить в разбавленной азотной кислоте.

4.3. Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой. Для приготовления раствора фуксинсернистой кислоты 0,2 г фуксина растворяют в 200 см³ дистиллированной воды и добавляют несколько миллилитров почти насыщенного водного раствора сернистого ангидрида (или 2 г бисульфита натрия и 2 см³ концентрированной соляной кислоты). Если через 15...20 мин жидкость не обесцветится, то добавляют немного активного угля, встряхивают до обесцвечивания и фильтруют. Реактив хранят в хорошо закрытом сосуде, в темноте. Чем меньший избыток сернистого ангидрида содержится в реактиве, тем чувствительнее последний.

Налейте в две пробирки по 1 см³ бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавьте в одну из них несколько капель раствора формальдегида, а в другую – такое же количество раствора ацетальдегида. Когда жидкость в обеих пробирках приобретет окраску, отметьте ее оттенок. Затем добавьте в обе пробирки по 0,5 см³ концентрированной соляной (или разбавленной серной) кислоты и снова отметьте изменения окраски – сразу и через 5...10 мин.

5. Качественные реакции на альдегиды и кетоны.

5.1. Получение оксима ацетона. В широкую пробирку налейте 7 см³ воды и растворите в ней 2 г солянокислого гидросиламина и 1,5 г безводной соды, при этом выделяется много двуокиси углерода. Полученный раствор хорошо охладите (лучше в ледяной воде) и при встряхивании добавьте к нему 1,5 см³ ацетона. Наблюдается разогревание смеси и снова обильное выделение пузырьков двуокиси углерода; одновременно из раствора выпадают легкие белые кристаллы оксима ацетона, имеющие слабый своеобразный запах. Смесь охладите еще несколько минут, после чего следует отсосать и отжать кристаллы в маленькой воронке с вкладышем, промойте их 2-3 каплями холодного спирта и просушите между листами фильтровальной бумаги. При взаимодействии солянокислого гидросиламина с содой образуется свободный гидросиламин NH₂OH, имеющий температуру плавления 33 °С и очень легко растворимый в воде:



Двуокись углерода частично выделяется, частично же остается в растворе вследствие образования малопрочных и легко гидролизующихся углекислых солей гидроксилamina. В результате связывания гидроксилamina при этой реакции вновь выделяется двуокись углерода.

Образование оксимов происходит и при взаимодействии альдегидов или кетонов непосредственно с раствором соли гидроксилamina без его предварительного подщелачивания. В этом случае показателем связывания гидроксилamina будет появление резко кислой реакции раствора, но выделение кристаллов оксима в этих условиях затрудняется.

5.2. *Взаимодействие ацетона с бисульфитом натрия.* Для приготовления раствора бисульфита натрия смешайте сухой бикарбонат натрия или измельченный карбонат натрия (кристаллическую соду) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с таким количеством воды, чтобы кристаллы были покрыты ею лишь тонким слоем, и пропустите в смесь сернистый ангидрид до почти полного растворения кристаллов. Полученный раствор имеет бледно-зеленую окраску.

Можно также применять насыщенный водный раствор метабисульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, если эта соль не слишком долго хранилась при доступе воздуха.

В пробирку поместите 2 см^3 ацетона и $3-4\text{ см}^3$ раствора бисульфита натрия. Слегка разогревшуюся смесь охладите в ледяной воде и встряхните пробирку или потрите стеклянной палочкой о ее стенки. Вскоре выделяется белый осадок бисульфитного соединения ацетона; отсосите его на воронке со стеклянным вкладышем и отожмите в фильтровальной бумаге.

Часть полученного вещества обработайте в пробирке соляной кислотой при слабом нагревании и отметьте запах выделяющегося газа. Другую часть бисульфитного соединения нагрейте с 1 см^3 раствора щелочи; отметьте запах выделяющихся паров и испытайте их горючесть.

5.3. *Образование йодоформа из альдегидов и кетонов.* Вместо растворов альдегидов и ацетона, полученных в предыдущих опытах, можно применять растворы 1-2 капель чистых веществ – ацетона, ацетальдегида, а также формалина – в $1-2\text{ см}^3$ воды.

К $1-2\text{ см}^3$ разбавленного водного раствора исследуемого вещества добавьте 1 см^3 раствора йода и затем несколько капель раствора щелочи до исчезновения окраски. В некоторых растворах немедленно и без нагревания образуется желтый осадок йодоформа с характерным запахом.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при выполнении работы?
2. Сформулируйте правила образования названий альдегидов и кетонов по рациональной системе и номенклатуре ИЮПАК. Приведите примеры.
3. Перечислите способы получения, общие для альдегидов и кетонов. Проиллюстрируйте ответ уравнениями реакций.
4. Укажите механизм реакции, которая может использоваться для идентификации альдегидов и кетонов.
5. Какие качественные реакции позволяют определить наличие альдегидов в пробе? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.
6. Какой реакцией можно отличить муравьиный альдегид от других альдегидов?
7. Напишите уравнение реакции, применяемой для выделения и очистки альдегидов и кетонов и позволяющей определить их количественно. Укажите механизм этой реакции. Рассматривая эту реакцию как ОВР, укажите окислитель и восстановитель.
8. Какая реакция с участием спиртов, альдегидов и кетонов дает одинаковый аналитический эффект? Почему?
9. Приведите примеры реакций, в которые вступают только альдегиды.
10. Какие реакции позволяют отличить альдегиды и кетоны от других классов соединений?
11. Перечислите реакционные центры в молекулах альдегида и кетона. Приведите примеры реакций с их участием.
12. Укажите аналитические эффекты взаимодействия альдегидов с реактивом Феллинга и реакции "серебряного зеркала". Напишите соответствующие уравнения реакций.
13. Приведите примеры альдольной и кротоновой конденсаций. Укажите условия их протекания.
14. Укажите промышленное использование формальдегида, ацетальдегида, ацетона.

Лабораторная работа 5

Синтез этилацетата

Цель работы:

1. Ознакомить студентов со способом проведения реакции этерификации.
2. Научить выделять полученный продукт из реакционной массы.
3. Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам карбоновых кислот и их производных.
4. Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
5. Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов.
6. Привить навыки работы со справочной литературой и оформления отчета по лабораторной работе.

Реактивы: спирт этиловый, спиртовой раствор хлоргидрата гидроксилamina (0,5 н), кислота уксусная ледяная, кислота серная (конц.), раствор соляной кислоты (1 н), натрия карбонат (конц. раствор), кальция хлорид (насыщ. ратвор), раствор гидроксида натрия (конц.), раствор хлорида железа (III).

Посуда и приборы: установка для синтеза этилацетата, установка для перегонки этилацетата, делительная воронка, мерный цилиндр (25 см³), кипяtilьные камешки, капельная воронка, спиртовка, штатив с пробирками, лакмусовая бумага, коническая колба с притертой пробкой.

Общие положения

В органическом синтезе на основе карбоновых кислот получают амиды, нитрилы, ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры и другие производные. Эти реакции протекают по механизму нуклеофильного замещения гидроксила в карбоксильной группе с переходом углерода из sp^2 -состояния в sp^3 и вновь в sp^2 -гибридное состояние.

Величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы в производных карбоновых кислот уменьшается в ряду: галогенангидрид – ангидрид – карбоновая кислота – сложный эфир. Это определяет не только активность атома водорода в α -положении, но и способность группы к нуклеофильному замещению.

На реакции оказывают влияние нуклеофильность замещающей группы и пространственные факторы, например, в реакции перэтерификации.

Важнейшим методом получения сложных эфиров является реакция этерификации – взаимодействие карбоновых кислот со спиртами. Реакция протекает при каталитическом воздействии серной кислоты.

Наиболее легко вступают в реакцию первичные спирты и более сильные карбоновые кислоты. Реакция этерификации обратима, поэтому для увеличения выхода продукта необходимо постоянно удалять из реакционной колбы продукты реакции – сложный эфир и воду.

Методика выполнения работы

1. Синтез этилацетата.

В колбу налейте 5 см³ этилового спирта и 5 см³ концентрированной серной кислоты, а затем соберите установку для синтеза.

Собранную установку покажите преподавателю или лаборанту и с их разрешения начинайте синтез.

В капельную воронку налейте смесь спирта и уксусной кислоты.

Колбу со смесью спирта и серной кислоты нагрейте на песчаной бане до температуры 140...150 °С и начинайте приливать из капельной воронки смесь этилового спирта и уксусной кислоты с такой же скоростью, с какой отгоняются продукты реакции. После окончания реакции (прекращение поступления отгона в приемник) содержимое приемника перелейте в делительную воронку, добавьте в нее концентрированный раствор соды для нейтрализации отогнанной, не вступившей в реакцию, уксусной кислоты. Промывку считают законченной, если не выделяются пузырьки углекислого газа.

Эфирный слой отделите и промойте от остатков спирта насыщенным раствором хлорида кальция, объем которого берут в два раза меньше объема образовавшегося эфира.

Эфирный (верхний) слой перенесите в сухую коническую колбу с притертой пробкой и добавьте к нему 5...10 г безводного сульфата натрия (хлорида кальция) для удаления воды.

Соберите установку для перегонки этилацетата и отберите фракцию с температурой кипения 75...78 °С. Замерьте объем, вычислите массу полученного этилацетата и рассчитайте выход по отношению к теоретическому.

2. Качественная реакция на сложные эфиры.

К 1 см³ пробы добавьте 2 см³ раствора хлоргидрата гидроксилamina и 1 см³ раствора гидроксида натрия. Смесь нагрейте до кипения и подкислите соляной кислотой до слабокислой реакции.

Добавьте к смеси несколько капель раствора хлорида железа (III).

При наличии сложного эфира наблюдается окрашивание раствора в темно-красный или фиолетовый цвет.

П р и м е ч а н и е . Аналогично реагируют галогенангидриды кислот.

Установки для синтеза и перегонки демонтируйте, всю посуду помойте и сдайте рабочее место лаборанту, о чем делается отметка в журнале для лабораторных работ.

Контрольные вопросы

1. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении этилацетата?
2. Сформулируйте правила образования названий карбоновых кислот и их производных по рациональной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК. Приведите примеры.
3. Укажите особенности строения молекул: а) муравьиной кислоты; б) уксусной кислоты; в) этилацетата; г) хлорангидрида уксусной кислоты; д) уксусного ангидрида; е) амида уксусной кислоты.
4. Напишите уравнения реакции получения всеми возможными способами: а) уксусной кислоты; б) этилацетата.
5. Охарактеризуйте химические свойства карбоновых кислот (на примере уксусной кислоты). Приведите уравнения реакций, укажите условия:
а) образования солей, б) образования производных (ангидридов, галогенангидридов, сложных эфиров, амидов, нитрилов); в) замещения атома водорода в α -положении к функциональной группе; г) декарбоксилирования.

6. Охарактеризуйте химические свойства сложных эфиров (на примере этилацетата). Приведите уравнения реакций и укажите условия:

а) гидролиза (кислотного и щелочного); б) переэтерификации.

7. Какие соединения называются жирами? Приведите примеры.

8. Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь карбоновой кислоты и сложного эфира.

9. Укажите области применения карбоновых кислот и их производных.

10. Предложите схему получения уксусной кислоты и этилацетата из неорганических реактивов.

Лабораторная работа 6

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Цель работы:

1. Ознакомить студентов со способами проведения синтеза сложных эфиров минеральных кислот.

2. Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам сложных эфиров.

3. Выработать навыки обращения с химической посудой и реактивами.

Реактивы: этиловый спирт, нитрит натрия (кристаллический), борная кислота (кристаллическая), соляная кислота (концентрированная), серная кислота (концентрированная), раствор щелочи, карбонат бария (кристаллический), раствор йодистого калия.

Посуда и приборы: пробирки, пипетка, стеклянная палочка, часовое стекло, прямая газоотводная трубка с оттянутым концом, ледяная баня, спиртовка, кипятильные камешки, лучина, холодильник.

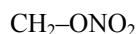
Общие положения

Эфиры неорганических (минеральных) кислот являются производными спиртов и образуются при замещении гидроксильной группы спирта остатком неорганической кислоты.

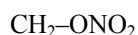
Минеральные кислоты обычно очень легко и быстро образуют эфиры. Известны эфиры многих кислот, так, азотная кислота дает алкилнитраты, например, этилнитрат ($C_2H_5-O-NO_2$).

Многоатомные спирты также могут вступать в реакцию этерификации с минеральными кислотами, образуя сложные эфиры по одной или нескольким гидроксильным группам.

Для этиленгликоля наибольшее значение имеет эфир азотной кислоты – динитратэтиленгликоль, обладающий сильными взрывчатыми свойствами:



|



При взаимодействии глицерина с азотной кислотой получаются полные и неполные сложные эфиры.

Тривиальное название полного азотнокислого эфира глицерина – нитроглицерин.

При действии азотной кислоты в присутствии серной кислоты (как водоотнимающего средства) на целлюлозу можно получить: моонитратцеллюлозу $[C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)]_n$, динитратцеллюлозу $[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n$ и тринитратцеллюлозу $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$.

Обычно получают смеси азотнокислых эфиров целлюлозы, так как на практике не достигается этерификация всех гидроксильных групп. Многоосновные кислоты также могут образовывать сложные эфиры со спиртами.

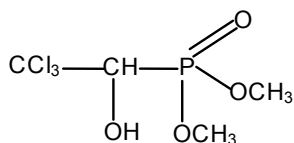
Если в реакцию вступает только одна гидроксильная группа кислоты, то образуются кислые сложные эфиры, например, этилсерная кислота ($C_2H_5-O-SO_2-OH$).

При действии дымящей серной кислоты на избыток спирта образуются средние эфиры, например, диметилсульфат ($CH_3O-SO_2-OCH_3$).

Алкильные эфиры серной кислоты применяют в качестве алкилирующих средств.

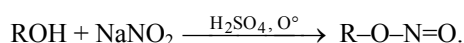
Большое практическое значение имеют алкилсульфаты высших спиртов (с 11 и более атомами углерода), применяемые при производстве моющих средств.

Важную биологическую роль играют эфиры фосфорной кислоты. Так, некоторые производные алкилфосфоновой кислоты применяются в качестве сильнейших инсектицидов, например хлорофос



Природные жироподобные вещества – фосфолипиды – представляют собой глицерин, этерифицированный по одному гидроксилу фосфорной кислотой, которая, в свою очередь, эфирно связана с остатком аминок спирта.

Эфиры азотистой кислоты легко образуются при взаимодействии алканолов или других спиртов с неорганическими нитритами в присутствии кислоты при пониженной температуре:

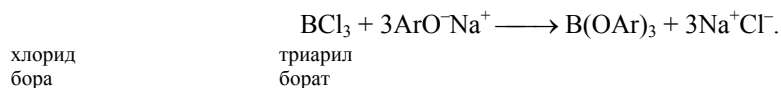
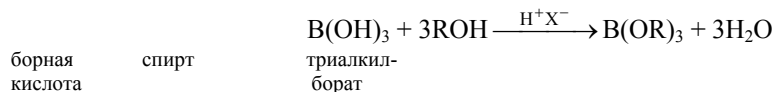


спирт нитрит $-\text{Na}_2\text{SO}_4$ алкилнитрит
натрия натрия $-\text{H}_2\text{O}$

Простейшие нитриты являются легкокипящими жидкостями (например, этилнитрит кипит при 17 °С), с приятным запахом.

Нитриты (например, амилнитрит) применяют в органическом синтезе в качестве нитрозирующих агентов. Они являются физиологически активными соединениями – их используют в медицине для расширения сосудов и резкого понижения кровяного давления.

Эфиры борной кислоты называют бораты. Их получают из борной кислоты и спиртов в присутствии сильной кислоты или из галогенидов бора и алкоксидов (фенолятов):



Триалкилбораты – легколетучие жидкости, окрашивающие пламя в зеленый цвет. Это явление используют в аналитической химии.

Методика выполнения работы

1. Получение этилнитрита и его свойства.

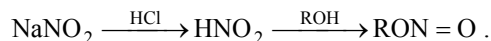
В пробирке растворите 1 г нитрита натрия в 2 см³ воды, добавьте 1-1,5 см³ спирта и раствор хорошо охладите в смеси воды со льдом и снегом. В другой пробирке смешайте 1 см³ концентрированной соляной кислоты с 1 см³ воды и также охладите смесь до 0 °С. Осторожно, малыми порциями, влейте кислоту в водно-спиртовой раствор нитрита натрия, все время взбалтывая и тщательно охлаждая смесь. Над водным раствором быстро всплывает желтоватый слой этилнитрита, имеющий приятный фруктовый запах.

1.1. Поместите несколько капель полученного эфира на часовое стекло и наблюдайте, быстро ли он испарится.

1.2. Отбрав пипеткой несколько капель этилнитрита (стараясь не захватывать нижний, водный слой), перенесите его в другую пробирку с 1 см³ охлажденной до 0 °С воды и добавьте туда же 1-2 капли раствора йодистого калия. Отметьте малую растворимость этилнитрита в воде и отсутствие выделения йода. Прилейте в ту же пробирку 1-2 капли соляной кислоты и встряхните, отмечая наблюдаемые изменения.

1.3. Смешайте несколько капель этилнитрита с 1 см³ холодной воды, добавьте 1-2 капли раствора щелочи и смесь встряхните; слой сложного эфира и, соответственно, его запах сразу же исчезают.

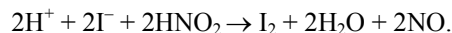
Сложные эфиры азотистой кислоты – алкилнитриты замечательны легкостью и быстротой их образования из соответствующего спирта и азотистой кислоты в момент выделения последней в свободном состоянии:



Из-за нестойкости азотистой кислоты и большой летучести ее эфиров, образованных из простейших спиртов, необходимо тщательно охлаждать реакционную смесь.

Алкилнитриты значительно менее растворимы в воде, чем исходные спирты, так как в молекуле алкилнитрита отсутствует гидроксильная группа.

Гидролиз алкилнитритов в нейтральном водном растворе протекает довольно медленно, но в присутствии щелочей или свободных минеральных кислот резко ускоряется. Гидролитическое действие кислот легко обнаруживается по образованию нестойкой, распадающейся с выделением окислов азота свободной азотистой кислоты HNO₂, выделяющей йод из йодистых солей в кислой среде:



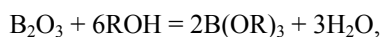
Вдыхание паров этилнитрита может вызвать сердцебиение и покраснение лица вследствие прилива крови к голове.

2. Образование эфира борной кислоты.

Нагрейте в пробирке 1,5-2 г борной кислоты, при этом пробирку держите горизонтально и прогрейте время от времени ее стенки пламенем горелки для удаления капель воды. Кислота постепенно обезвоживается и плавится. Когда последние кристаллики исчезнут, дайте пробирке остыть в горизонтальном положении; густой прозрачный плав затвердевает, частично растрескиваясь. Затем добавьте 4-5 см³ спирта, 2 см³ концентрированной серной кислоты и внесите кипяточные камешки. Пробирку закройте заранее подготовленной пробкой с отводной трубкой, присоедините холодильник и отгоните 1-2 см³ жидкости в сухую пробирку.

Часть отгона вылейте на часовое стекло и подожгите; отметьте характерную окраску пламени и выделение негорючих продуктов, образующих белый налет на поднесенном холодном стекле. К другой части отгона при встряхивании добавьте по каплям воду.

Борная кислота H₃BO₃ при нагревании постепенно дегидратируется образуя метаборную кислоту HBO₂, тетраборную кислоту H₂B₄O₇ и, наконец, борный ангидрид B₂O₃; последний составляет большую часть полученного стекловидного плава. Спирты в кислой среде быстро взаимодействуют с борным ангидридом при этом образуются летучие эфиры борной кислоты:



которые отгоняются в смеси с избытком спирта.

Триметилборат горит с образованием белого дыма и белого налета (борная кислота); пламя его имеет красивый ярко-зеленый цвет. При добавлении к полученному продукту воды происходит быстрый гидролиз эфира и выпадают кристаллы борной кислоты, растворимые в избытке воды. Триэтилборат образуется несколько медленнее; он менее летуч, его пламя имеет лишь зеленую кайму, а гидролиз водой на холоде протекает медленнее. С избытком спирта эфиры борной кислоты легко образуют комплексные соединения, имеющие кислотный характер.

Контрольные вопросы

1. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при синтезе сложных эфиров минеральных кислот?
2. Сформулируйте правила названия сложных эфиров минеральных и карбоновых кислот.
3. Приведите уравнения реакций синтеза сложных эфиров азотистой и борной кислот
4. Охарактеризуйте физические свойства сложных эфиров минеральных кислот. Проведите их сравнение с физическими свойствами сложных эфиров карбоновых кислот.
5. Объясните аналитический эффект реакции этилнитрита с йодидом калия и напишите уравнения реакций, протекающих в этом случае.
6. Укажите условия протекания гидролиза сложных эфиров.
7. Укажите биологическое действие на организм человека этилнитрита.
8. Приведите возможные области применения сложных эфиров минеральных кислот.
9. Почему алкилнитрит менее растворим в воде, чем исходный спирт?
10. Почему реакцию синтеза этилнитрита осуществляют при тщательном охлаждении?
11. Что называется реакцией этерификации?
12. Укажите, что происходит с химической точки зрения при смешении этилнитрита с раствором щелочи.
13. Перечислите химические свойства нитросоединений, являющихся изомерами эфиров азотистой кислоты.

Лабораторная работа 7

Синтез бензойной кислоты

Цель работы:

1. Ознакомить студентов со способом проведения реакции окисления аренов.
2. Научить выделять полученный продукт из реакционной массы.
3. Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам аренов и ароматических карбоновых кислот.
4. Выработать навыки обращения с химической посудой, реактивами.
5. Ознакомить с побочными процессами, проходящими при проведении синтеза, со способами утилизации отработанных реактивов.
6. Привить навыки работы со справочной литературой и оформления отчета по лабораторной работе.

Реактивы: серная кислота (разбавленная), щавелевая кислота, перманганат калия, карбонат калия (карбонат натрия), толуол, пемза.

Посуда и приборы: установка для синтеза, установка для фильтрования, стакан химический, бумажный фильтр, фарфоровая чашка, цилиндр.

Общие положения

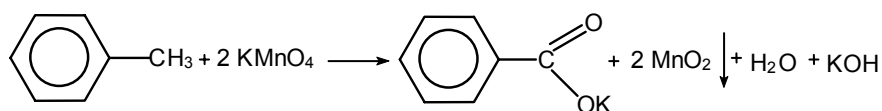
Переработка углеводородного сырья окислением является одним из наиболее рентабельных способов его использования. Легче всего окисляется третичный атом углерода. Активность вторичного и, в особенности, первичного атомов значительно ниже.

Окисление протекает через образование промежуточных продуктов: пероксидов и гидропероксидов. Они неустойчивы и легко вступают в дальнейшие превращения с участием β-связи, с образованием (в зависимости от строения исходного углеводорода) спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, непредельных углеводородов.

Карбоновые кислоты широко применяются в хозяйственной деятельности. На их основе получают пластические массы, красители, лекарственные препараты, моющие и дезактивирующие средства.

Некоторые из производных кислот обладают физиологической активностью и находят применение как средства защиты растений, дефолианты и так далее. Одним из распространенных методов получения кислот является окисление углеводородов.

Получение бензойной кислоты протекает по следующей реакции:



Методика выполнения работы

В реакционную колбу поместите 1 г толуола, 3 г перманганата калия, 1 г карбоната калия и 75 см³ воды. Смесь нагрейте на песчаной бане с обратным холодильником до исчезновения окраски перманганата. Для равномерного кипения в колбу добавьте кусочки пемзы. После окончания реакции содержимое колбы охладите, подкислите разбавленной серной кислотой (3:1) до кислой реакции. Выпавший коричневатый осадок оксида марганца удалите добавлением щавелевой кислоты. Кристаллы бензойной кислоты отфильтруйте на воронке Бюхнера, высушите и рассчитайте выход от теоретического.

После завершения работы сдайте рабочее место лаборанту.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении бензойной кислоты?
2. Сформулируйте правила образования названий аренов (гомологов бензола) и ароматических карбоновых кислот по Международной номенклатуре. Приведите примеры.
3. Укажите особенности строения молекул: а) бензола; б) толуола; в) бензойной кислоты.
4. Сформулируйте признаки ароматичности органического соединения. Перечислите и напишите уравнения реакции получения: а) бензола; б) бензойной кислоты.
5. Охарактеризуйте химические свойства аренов (на примере толуола).
6. Охарактеризуйте химические свойства ароматических карбоновых кислот (на примере бензойной кислоты).
7. Приведите уравнения реакций, укажите условия превращения бензойной кислоты с: а) образованием солей; б) образованием производных; в) замещением атома водорода в ароматическом кольце; г) декарбоксилированием.
8. Предложите реакции, при помощи которых можно обнаружить и разделить смесь арена и ароматической карбоновой кислоты.
9. Укажите области применения аренов, ароматических карбоновых кислот и их производных.
10. Предложите схему получения бензола и бензойной кислоты из неорганических реактивов.

Лабораторная работа 8

ПОЛУЧЕНИЕ ХИНОНА ИЗ ГИДРОХИНОНА

Цель работы:

1. Ознакомить студентов с условиями синтеза п-бензохинона и его свойствами.
2. Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам фенолов и хинонов.
3. Выработать навыки обращения с химической посудой и реактивами.

Реактивы: гидрохинон, дихромат калия (кристаллический), сульфит натрия, серная кислота (конц. и разб.), бензол, хлористый кальций, раствор щелочи (разб.), йодид калия.

Посуда и приборы: колба, пипетка на 10 см³, химический стакан, цилиндр, колба Бунзена, воронка Бюхнера, термометр на 150 °С, техно-химические весы, разновесы, водяная баня, ледяная баня, установка для перегонки, кипятильные камешки, спиртовка.

Общие положения

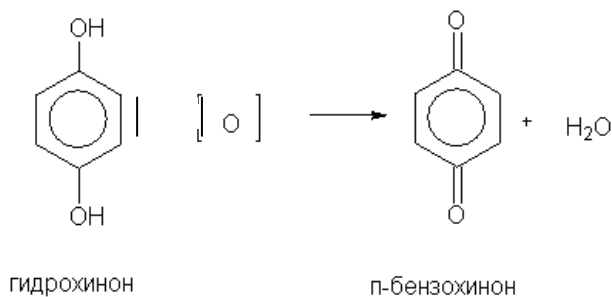
Хиноны – специфический класс циклических карбонильных соединений. Они не являются в строгом смысле ароматическими соединениями. Ядро хинона не проявляет ароматического характера. Однако хиноны столь легко получают из ароматических соединений и столь легко в них переходят, что можно считать правомерным изучение их вместе с ароматическими соединениями.

Замещенные хиноны встречаются в природе в форме пигментов в растениях, бактериях и грибах. Более сложные вещества этого типа, например, витамины и антибиотики, играют важную роль в жизнедеятельности организмов.

Основным способом получения хинонов является окисление о- и п-дигидроксибензолов. Наиболее легко получается п-бензохинон, называемый обычно хиноном. Сильными окислителями служат соли двухромовой кислоты в кислой среде:



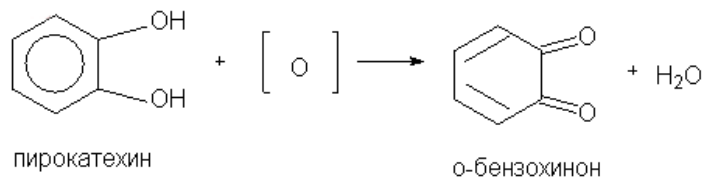
Эта реакция имеет место, если кислород расходуется на окисление какого-либо вещества, например:



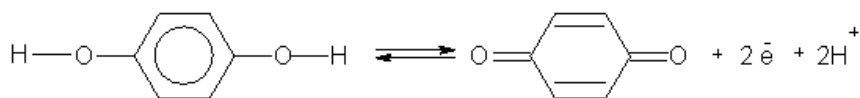
В качестве окислителя можно использовать бромноватокислый калий.

В технике п-бензохинон получается окислением анилина хромовой кислотой.

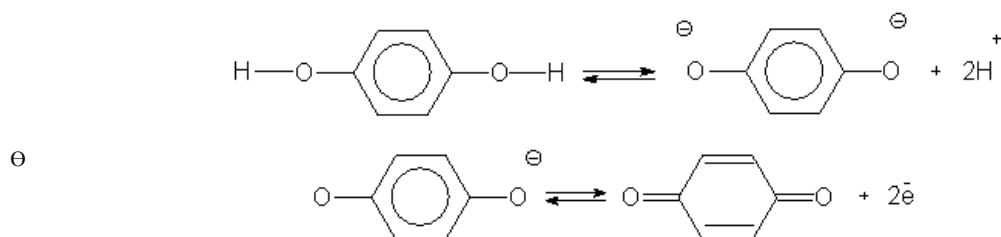
О-бензохинон можно получить окислением пирокатехина окисью серебра:



Процесс окисления гидрохинона в хинон связан с потерей двух электронов и двух протонов. Реакция обратима:



Окисление гидрохинона можно представить себе состоящим из двух стадий: ионизация гидрохинона с образованием аниона и отдачи анионом двух электронов подходящему акцептору (окислителю):



Хиноны вступают в реакции, характерные для кетонов, например, с солянокислым гидросиламином образуют моно- и диоксими.

Также хиноны легко вступают в реакции присоединения, например, брома, галогенводородов, водорода.

Методика выполнения работы

1. Получение п-хинона.

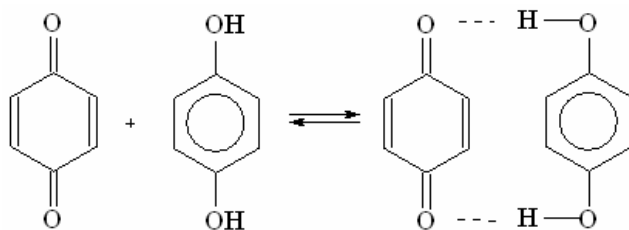
В небольшую колбу с отводной трубкой и присоединенной к ней широкой холодильной трубкой поместите 1 г гидрохинона, 3 г дихромата калия и 20 см³ воды. Смесь постепенно бурлит, темнеет и сильно густеет вследствие выделения кристаллов хингидрона. Добавьте в колбу 1 см³ концентрированной серной кислоты, внесите кипяточные камешки и нагрейте смесь пламенем горелки до энергичного кипения, собирая отгон в пробирку. Сначала появляются желтые пары хинона, затем быстро отгоняется несколько миллилитров его водного раствора, а в холодильной трубке скапливаются ярко-желтые кристаллы. Когда их количество перестанет увеличиваться, прекратите перегонку, разберите прибор, вытолкните кристаллы из трубочки (палочкой или проволокой), отсосите и отожмите в фильтровальной бумаге. Отметьте характерный запах хинона.

Водный раствор используйте для следующих опытов.

2. Получение хингидрона.

В небольшой стаканчик поместите 0,5 г гидрохинона, прилейте 30 см³ воды и слегка нагрейте до полного растворения кристаллов. Отдельно в пробирке растворите 0,5 г хинона в 8-9 см³ спирта и влейте этот раствор в стакан с теплым раствором гидрохинона. Стакан поставьте в холодную воду на 10...15 мин, после чего отсосите выделившиеся зеленовато-черные кристаллы хингидрона, промойте их на фильтре небольшим количеством холодной воды и отожмите в фильтровальной бумаге досуха.

При окислении гидрохинона в условиях опыта образуется п-бензохинон, который с избытком гидрохинона образует соединение хингидрон, легко распадающееся на свои компоненты:



Хингидрон образуется и при непосредственном смешении хинона и гидрохинона. В нем молекулы исходных веществ связаны не только водородными связями, но и переносом части заряда π -электронов бензольного ядра от гидрохинона к хинону.

Хингидрон интенсивно окрашен, почти не имеет запаха и малорастворим в воде. Он часто применяется при потенциометрическом определении концентрации ионов водорода, т.е. кислотности растворов ("хингидронный электрод"). Температура плавления хингидрона $171\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. выше, чем каждого из его компонентов в отдельности.

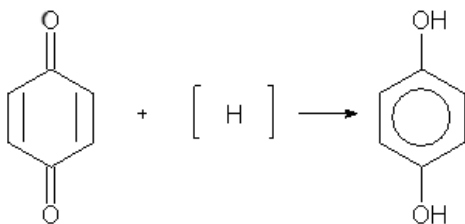
При дальнейшем действии окислителя весь гидрохинон (т.е. и свободный и связанный в хингидрон) переходит в бензохинон. Последний имеет едкий, раздражающий запах и очень летуч, несмотря на относительно высокую температуру плавления; поэтому его необходимо хранить в плотно закрытых сосудах. Яркая окраска хинона – пример влияния хиноидной группы атомов на цвет соединения. Дихромат калия в описанных условиях получения хинона можно заменить более растворимой солью $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а также двуокисью марганца.

3. Реакции *p*-бензохинона.

3.1. Несколько кристалликов сульфита натрия растворите в 1 см^3 воды, и раствор подкислите разбавленной серной кислотой до появления явного запаха сернистого ангидрида. Часть этой жидкости очень медленно, по каплям, при сильном встряхивании добавьте к $2\text{--}3\text{ см}^3$ насыщенного водного раствора хинона до исчезновения первоначального выделяющегося осадка.

Сернистый ангидрид, сероводород, водород в момент выделения и другие восстановители приводят к образованию гидрохинона, который в начале опыта дает с избытком хинона осадок хингидрона.

При дальнейшем восстановлении хингидрон растворяется нацело, переходя в гидрохинон.



3.2. К полученному в предыдущем опыте бесцветному раствору добавьте немного водного раствора хинона и отметьте наблюдаемые изменения.

При непосредственном смешении хинона и гидрохинона образуется осадок хингидрона.

3.3. К $1\text{--}2\text{ см}^3$ раствора хинона добавьте немного раствора йодида калия, а затем $1\text{--}2$ капли разбавленной серной кислоты. Будучи сильным окислителем, хинон быстро выделяет йод из йодида калия в кислой среде. Эта реакция применяется для количественного определения хинона.

3.4. К $1\text{--}2\text{ см}^3$ раствора хинона добавьте равный объем разбавленного раствора щелочи. Жидкость сразу бурлит. Через несколько минут подкисляют смесь. Выделяются коричневые хлопья.

В щелочном растворе из хинона быстро образуются высокомолекулярные аморфные продукты кислотного характера, весьма близкие по свойствам к гуминовым кислотам почв.

Контрольные вопросы

1. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при синтезе и анализе *p*-бензохинона?
2. Приведите примеры названий фенолов и хинонов по тривиальной номенклатуре и системе ИЮПАК.
3. Укажите особенности строения молекул хинона, гидрохинона, хингидрона.
4. Напишите реакции получения хинона и хингидрона.
5. Охарактеризуйте химические свойства фенолов и хинонов. Приведите уравнения реакций, укажите условия.
6. Перечислите реактивы, используемые при синтезе и анализе хинона.
7. Укажите условия проведения синтеза хинона.
8. Укажите переход окраски в условиях синтеза хинона и объясните его с точки зрения теории цветности.
9. Что характеризует реакция с бисульфитом натрия в кислой среде?
10. Приведите уравнение реакции восстановления хинона йодидом калия в кислой среде.
11. Перечислите аналитические эффекты реакций, протекающих в данной лабораторной работе.
12. Укажите тип реакции, протекающей при добавлении щелочи к раствору хинона.
13. В каких биологически активных веществах могут встречаться хиноны?
14. Напишите уравнения реакции получения фенола из: а) бензолсульфонокислоты; б) хлорбензола; в) кумола; г) бензолдиазохлорида.
15. Укажите область применения фенолов и их производных.

Лабораторная работа 9

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АМИНОВ

Цель работы:

1. Ознакомить студентов с методиками проведения качественных реакций на амины.
2. Закрепить знания по химическим свойствам алифатических и ароматических аминов.
3. Выработать навыки обращения с химической посудой и реактивами.

Реактивы: сульфаниловая кислота, 2 М водный и 1,5 %-ный спиртовой раствор щелочи, 10 и 30 %-ные растворы NaNO_2 , 1 М и концентрированный раствор HCl , щелочной раствор β -нафтола, 5 %-ный раствор Na_2CO_3 , эфир, концентрированный раствор гексацианоферрата (II) калия, хлорид метиламмония, ледяная уксусная кислота, диметиланилин, этиловый спирт, хлороформ, 1 %-ный раствор нитропруссиды натрия, спиртовой раствор йодистого метила, уксусный альдегид.

Посуда и приборы: пробирки с пробками, ледяная баня, спиртовка, фильтровальная бумага.

Общие положения

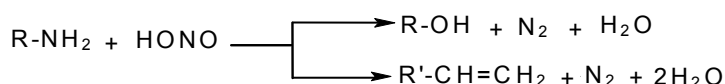
Качественное определение аминов базируется главным образом на их основности, а также на подвижности атомов водорода, связанных с азотом. Для аминов ароматического ряда может использоваться реакционная способность водорода в положении ароматического кольца.

Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак. Напротив, ароматические амины являются значительно более слабыми основаниями, чем аммиак.

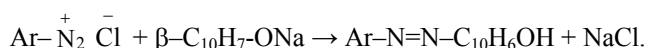
Повышенная основность алифатических аминов сравнительно с аммиаком обусловлена положительным индукционным эффектом алкильных радикалов, благодаря которому электронная плотность у атома азота увеличивается. Меньшая основность ароматических аминов по сравнению с аммиаком объясняется эффектом сопряжения свободной электронной пары атома азота с π -электронами ароматического кольца.

Весьма характерной реакцией аминов является действие азотистой кислоты. Пользуясь этой реакцией, можно не только различить, но и разделить первичные, вторичные и третичные амины.

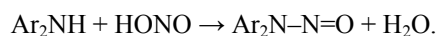
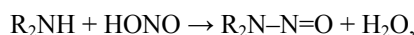
Азотистая кислота, взаимодействуя с алифатическими первичными аминами, образует спирт (или непредельный углеводород):



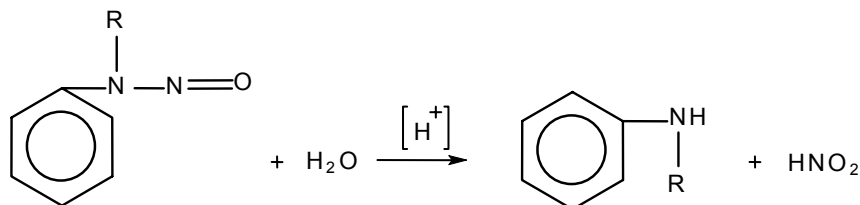
Ароматические первичные амины при действии азотистой кислоты в кислом растворе образуют соли диазония, которые дают ярко-окрашенные азокрасители, например, с β -нафтолом:



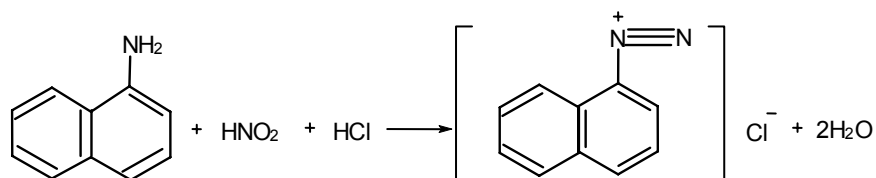
Вторичные амины, как алифатические, так и ароматические, при действии азотистой кислоты образуют N-нитрозоамины:



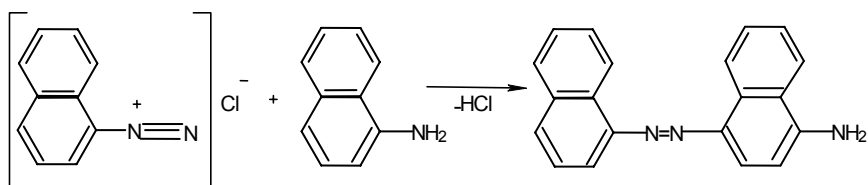
При кипячении с минеральными кислотами нитрозоамины гидролизуются и регенерируют исходный амин, например, при действии спиртового раствора соляной кислоты:



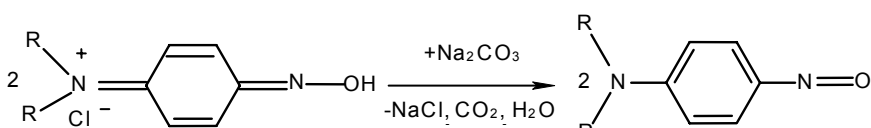
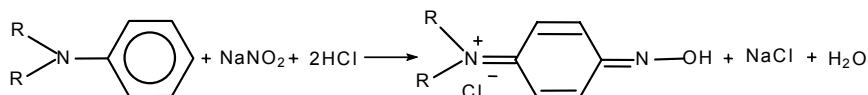
Если реакцию вести в присутствии α -нафтиламина, то образующаяся при гидролизе азотистая кислота вступает с ним в реакцию диазотирования:



Диазосоединение α -нафтиламина с образованием азокрасителя:

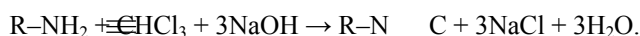


Алифатические и чисто ароматические третичные амины не реагируют с азотистой кислотой. Жирноароматические третичные амины при обработке HNO_2 образуют С-нитрозосоединения:



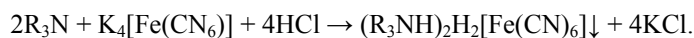
Кроме общего реагента для всех видов аминов – азотистой кислоты, существуют специфические реакции для отдельных видов аминов.

Так, первичные алифатические и ароматические амины при взаимодействии с хлороформом и щелочью образуют изонитрилы, обладающие сильным, неприятным запахом:

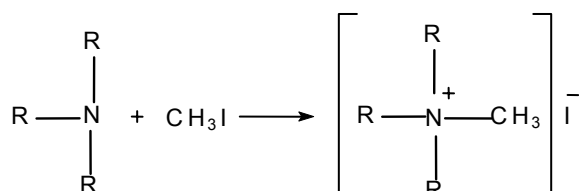


Вторичные алифатические амины при взаимодействии с уксусным альдегидом и нитропруссидом натрия дают соединения, окрашенные в сине-фиолетовый цвет.

Для всех третичных аминов характерна реакция с комплексными солями и в том числе с ферроцианидом (II) калия. Кислый ферроцианид алкиламмония выпадает в осадок:



При взаимодействии в эквимольных соотношениях со спиртовым раствором йодистого метила третичные амины образуют легкокристаллизующиеся соли алкил- и ариламмония:



Методика выполнения работы

1. Реакция с азотистой кислотой.

1.1. Приготовьте раствор 0,2 г сульфаниловой кислоты в 0,5 см³ 2 М раствора едкого натра (при нагревании) и каплю полученного раствора нанесите на фильтровальную бумагу. На образовавшееся пятно нанесите каплю 10 %-ного раствора NaNO_2 , каплю 1 М соляной кислоты, а затем каплю раствора β -нафтола в 2 М растворе NaOH . Сразу же появляется оранжевое окрашивание.

1.2. В пробирке растворите 0,1 г хлорида метиламмония в 1 см³ воды и прилейте 1 см³ 10 %-ного раствора NaNO_2 . После подкисления раствора ледяной уксусной кислотой начинают выделяться пузырьки молекулярного азота.

1.3. В пробирку с подобранной пробкой поместите 1-2 капли диметиланилина и добавьте 2-4 капли концентрированной соляной кислоты. Содержимое пробирки охладите холодной водой или льдом. Затем добавьте 3-6 капель 30 %-ного раствора NaNO_2 . После прибавления каждой капли пробирку закройте пробкой, сильно встряхните и охладите холодной водой. Смесь окрашивается в желто-бурый цвет вследствие образования солянокислой соли п-нитрозодиметиланилина. Для выделения свободного

п-нитрозодиметиланилина в пробирку постепенно добавляйте по каплям 5 %-ный раствор соды до образования зеленой окраски, а затем 2 см³ эфира и встряхните.

Эфирный слой приобретает изумрудно-зеленую окраску п-нитрозодиметиланилина.

2. Изонитрильная проба (тяга!).

1-2 капли исследуемого вещества растворите в спирте, добавьте 1 см³ 15 %-ного спиртового раствора гидроксида натрия и 2-3 капли хлороформа. Смесь нагрейте до кипения. Появление сильного неприятного запаха изонитрила указывает на наличие первичного амина.

3. Реакция с нитропруссидом натрия.

2-3 капли исследуемого вещества смешайте с 2-3 каплями свежеприготовленного 1 %-ного раствора нитропрусида натрия, содержащего 10 % (по объему) уксусного альдегида. К смеси прибавьте 4-5 капель 5 %-ного раствора карбоната натрия. Появление сине-фиолетовой окраски раствора свидетельствует о присутствии вторичного алифатического амина.

4. Реакция с кислым ферроцианидом калия.

К двум каплям исследуемого третичного амина прилейте 2 см³ воды и тщательно взболтайте. К смеси добавьте 1-2 см³ концентрированного раствора ферроцианида (II) калия и несколько капель соляной кислоты.

5. Реакция с йодистым метилом.

Смешайте в равных количествах третичный амин и спиртовой раствор йодистого метила. Наблюдается выпадение кристаллов.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте правила техники безопасности при проведении экспериментов.
2. Приведите уравнения качественных реакций для алифатических и ароматических аминов.
3. Укажите различия в действии азотистой кислоты на первичные, вторичные и третичные алифатические амины.
4. Укажите различия в действии азотистой кислоты на первичные, вторичные и третичные ароматические амины.
5. Приведите примеры обнаружения аминов действием нитропрусида натрия, гексацианоферрата (II) калия и смеси хлороформа и спиртового раствора щелочи.
6. Охарактеризуйте изменение основных свойств аминов алифатического и ароматического ряда в сравнении с аммиаком.
7. Охарактеризуйте химические свойства алифатических и ароматических аминов.
8. Укажите способы получения алифатических и ароматических аминов.
9. Перечислите продукты восстановления нитробензола в кислой, нейтральной и щелочной среде.
10. Укажите область применения алифатических и ароматических аминов.
11. Сформулируйте правила образования названий алифатических и ароматических аминов.
12. Укажите условия проведения реакций электрофильного замещения в кольце для анилина.
13. Какие реакционные центры имеют алифатические и ароматические амины? Ответ проиллюстрируйте уравнениями химических реакций.
14. Укажите аналитические эффекты качественных реакций на амины.

Лабораторная работа 10

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Цель работы:

1. Ознакомить студентов со способом получения фурфурола.
2. Закрепить знания по способам получения и химическим свойствам гетероциклических соединений.
3. Выработать навыки обращения с химической посудой и реактивами.
4. Закрепить навыки написания окислительно-восстановительных реакций с участием органических соединений.

Реактивы: природные материалы, содержащие пентозаны (отруби, вишневый клей, древесные опилки, скорлупа арахиса, измельченные кукурузные початки, подсолнечная лузга), концентрированная и разбавленная соляная кислота (1:1), раствор хлорида железа (III), анилин, ледяная уксусная кислота, аммиачный раствор гидроксида серебра, фуксинсернистая кислота, фенилгидразин солянокислый, разбавленная щелочь, ацетат натрия.

Посуда и приборы: пробирки, изогнутая газоотводная трубка, водяная баня, спиртовка, обратный воздушный холодильник, фильтровальная бумага, часовое стекло.

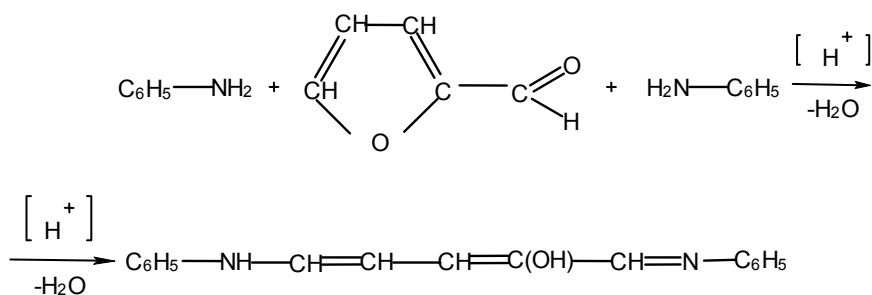
Общие положения

Гетероциклическими называют соединения с замкнутой цепью, включающие не только атомы углерода, но и атомы других элементов (гетероатомы). Обычно гетероатомами являются азот, кислород, сера. Гетероциклические соединения подразделяются в зависимости от величины цикла, а также от числа и вида гетероатомов в молекуле. Наиболее устойчивы пяти- и шестичленные гетероциклы.

Гетероциклические соединения широко распространены в природе в виде витаминов, алкалоидов, пигментов и других составных частей животных и растительных клеток. Кроме важной биологической роли, гетероциклы имеют широкое промышленное использование в производстве красителей и лекарственных веществ.

Источниками получения гетероциклических соединений служат летучая часть продуктов коксования угля и отходы сельского хозяйства.

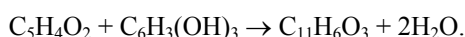
В частности, во многих растениях содержатся полисахариды – пентозаны, имеющие общую формулу (C₅H₈O₄)_n. При нагре-



Эта цветная реакция позволяет обнаружить образование именно фурфурола, а следовательно, наличие пентоз или пентозанов в исходном материале.

2.5. В 1-2 см³ раствора фурфурола внесите 3–5 капель соляной кислоты и несколько кристалликов флороглюцина. При нагревании смесь окрашивается в темно-зеленый цвет, при последующем разбавлении водой выделяется темный осадок.

Конденсация фурфурола с флороглюцином идет по схеме:



Окрашенный продукт конденсации очень малорастворим в воде; это используется в одном из методов количественного (весового) определения фурфурола и образующих его веществ – пентозанов или камедей.

Контрольные вопросы

1. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении фурфурола и исследовании его свойств?
2. Сформулируйте правила образования названий гетероциклических соединений по международной номенклатуре. Приведите примеры.
3. Укажите особенности строения молекул: а) фурана, тиофена, пиррола; б) пиридина. Сформулируйте признаки ароматичности этих соединений.
4. Приведите уравнения реакций получения пяти- и шестичленных гетероциклических соединений.
5. Охарактеризуйте химические свойства пятичленных гетероциклов: а) реакции замещения; б) присоединения; в) раскрытия кольца.
6. Охарактеризуйте химические свойства пиридина: а) способность к электрофильному замещению; б) способность к нуклеофильному замещению; в) реакции пиридина как третичного амина; г) возможность раскрытия пиридинового кольца.
7. Укажите область применения гетероциклических соединений.
8. Укажите природные материалы – источники пентозанов.
9. Какими реакциями можно подтвердить наличие альдегидной группы в фурфуроле?
10. Перечислите аналитические эффекты реакций, характеризующих свойства фурфурола.

Лабораторная работа 11

ОБРАЗОВАНИЕ ФТАЛЕИНОВ

Цель работы:

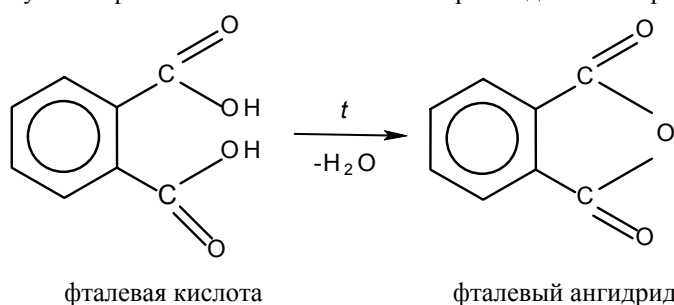
1. Научить синтезировать соединения трифенилметанового ряда.
2. Рассмотреть свойства этих соединений.
3. Закрепить знания основных положений "Теории цветности" органических соединений.

Реактивы: фталевый ангидрид или о-фталевая кислота, фенол, резорцин, α- и β-нафтолы, концентрированная и разбавленная серная кислота, раствор щелочи, фенолфталеин (1 % спиртовой раствор), бромная вода (насыщенная).

Посуда и приборы: пробирки, фарфоровая ступка с пестиком, спиртовка.

Общие положения

Получение фталевой кислоты обычно сопровождается ее превращением в ангидрид:

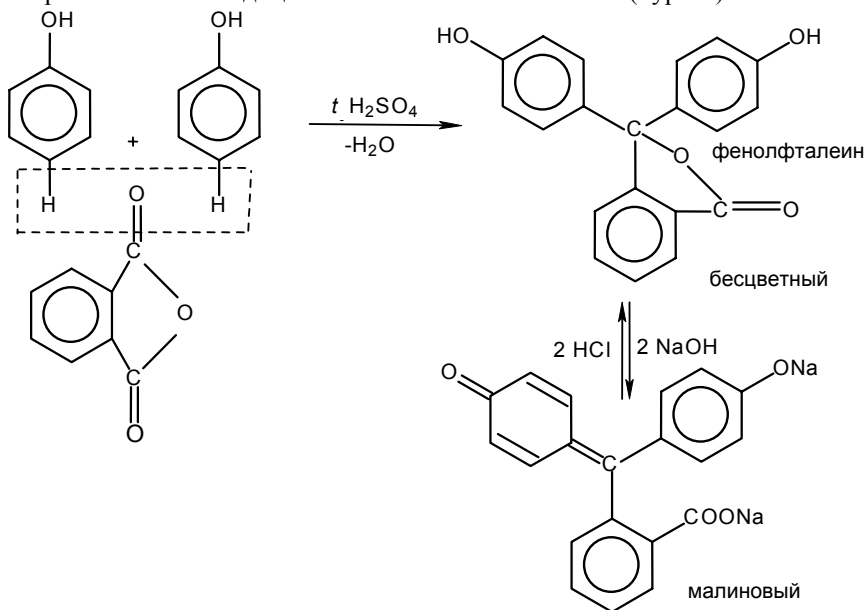


Фталевый ангидрид также можно получить при перегонке фталевой кислоты с уксусным ангидридом.

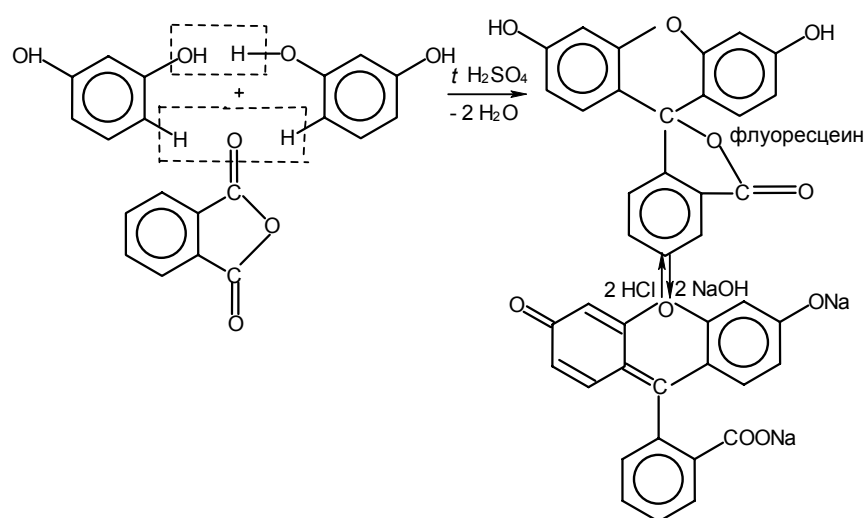
Около половины производимого в промышленности фталевого ангидрида используется для получения метилового, этилового и высших алкильных эфиров фталевой кислоты, которые применяют как пластификаторы для синтетических полимеров, особенно поливинилхлорида.

Значительное количество фталевого ангидрида используется для производства полиэфирных смол, простейшей из которых является глифтал. Также фталевый ангидрид служит исходным веществом для производства ряда красителей и индикаторов.

Конденсацией фталевого ангидрида с фенолом получают фенолфталеин, известный как кислотно-основный индикатор и применяемый в медицине в качестве слабительного (пурген):

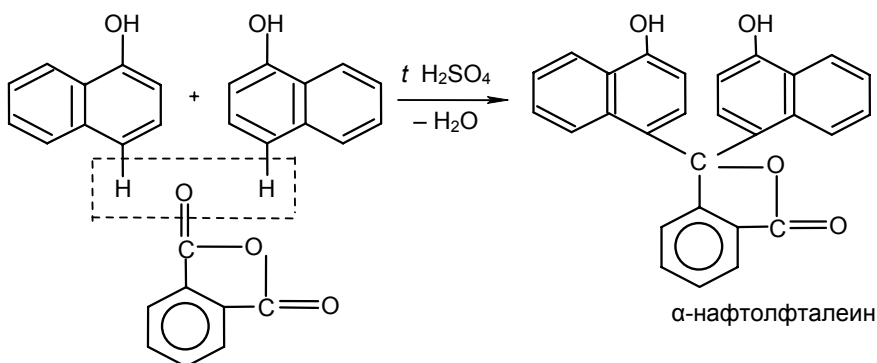


При конденсации фталевого ангидрида с резорцином образуется флуоресцеин:



Интенсивная желто-зеленая флуоресценция отчетливо заметна даже в очень разбавленных водных растворах натриевой соли флуоресцеина.

Нафтолы также конденсируются с фталевым ангидридом:



α-нафтолфталеин в щелочном растворе имеет сине-фиолетовый цвет;
β-нафтолфталеин дает сине-зеленую флуоресценцию.

При конденсации фталевого ангидрида с различными фенолами, имеющими незамещенный атом водорода в положении, образуются производные трифенилметана. Конденсация сопровождается отщеплением одной или двух молекул воды за счет кислорода одной из карбоксильных групп ангидрида и подвижных атомов водорода бензольных колец двух молекул фенолов.

Введение водоотнимающих средств, например, концентрированной серной кислоты, значительно облегчает эту конденсацию.

Образующиеся фталейны в нейтральном и кислом растворах бесцветны (фенолфталейны) или окрашены (флуоресцеин), но в щелочном растворе они обязательно окрашены, что обусловлено появлением хиноидной структуры образующейся соли этих соединений.

Хиноидная структура называется хромофорной группой, для нее характерно наличие сопряженной системы связей. Заместители $-NH_2$, $-OH$ в фенильных радикалах называются ауксохромами. Они придают определенный оттенок, усиливают окраску, они же придают способность веществу фиксироваться на окрашиваемом материале. Именно такие органические вещества, содержащие ауксохромы и хромофоры, – красители. Существуют нитро- и нитрозокрасители, азокрасители, ди- и трифенилметановые и другие типы красителей.

Методика выполнения работы

1. Образование фталейнов.

Опыт проводят одновременно с различными фенолами. Поместите в сухую пробирку 0,05...0,1 г растертого в порошок фталевого ангидрида (или фталевой кислоты) и примерно вдвое большее количество исследуемого твердого фенола. Смешайте оба вещества и смочите смесь 5–8 каплями концентрированной серной кислоты.

Пробирку осторожно нагрейте на спиртовке либо до получения красного плава, либо до момента, когда из расплавленной смеси начнут выделяться пузырьки. Содержимое пробирки вылейте в стакан с водой или, дав пробирке немного остыть, в нее прилейте 5...7 см³ воды и встряхните.

Определите рН среды полученной смеси и цвет раствора. Затем добавьте по каплям раствор щелочи до изменения окраски реакционного раствора, отмечая цвет при щелочной реакции среды.

Если получаете флуоресцеин, то его охладите на воздухе (водой нельзя), а затем в пробирку прилейте 5 см³ раствора щелочи. Отметив цвет раствора, 1 см³ вылейте его в стакан с водой.

2. Щелочные соли фенолфталейна.

К 2-3 см³ воды добавьте две капли спиртового раствора фенолфталейна, образуется слабая муть. При введении одной капли разбавленного раствора щелочи муть исчезает и жидкость окрашивается в малиновый цвет. Если прибавить еще 0,5...1,0 см³ раствора щелочи, то смесь постепенно снова обесцвечивается.

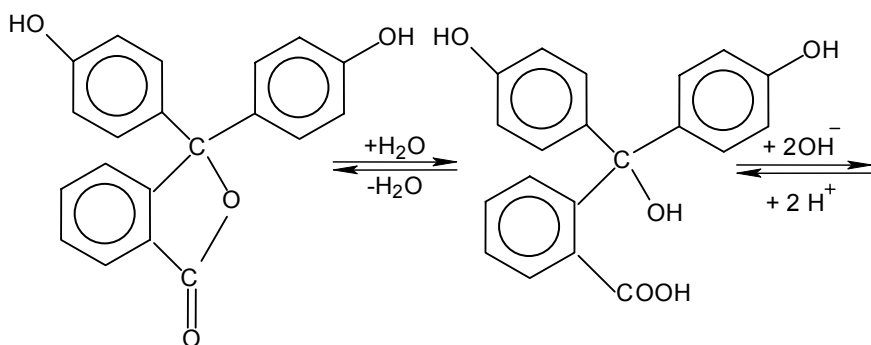
К полученной бесцветной сильнощелочной жидкости добавьте по каплям серную кислоту. Раствор окрашивается в малиновый цвет и затем вновь обесцвечивается.

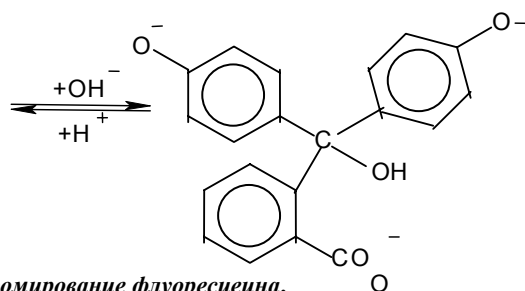
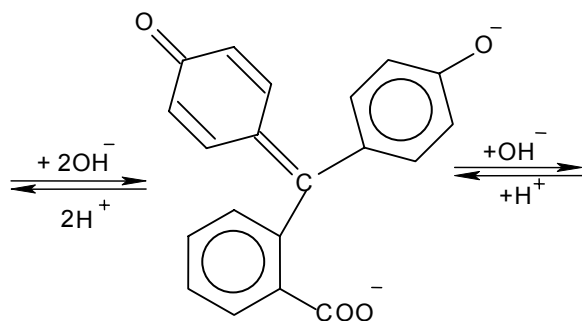
Бензоидная форма молекулы фенолфталейна в щелочном растворе легко гидролизует. Образующаяся п, п'-диокситрифенилкарбинол

о-карбоновая кислота дает соль, при этом в растворе появляется двухзарядный анион хиноидной структуры.

При избытке щелочи ионизируется и нейтрализуется второй фенольный гидроксил, чем исключается возможность образования хиноидной структуры. Поэтому трехзарядный анион трехзамещенной соли фенолфталейна бесцветен.

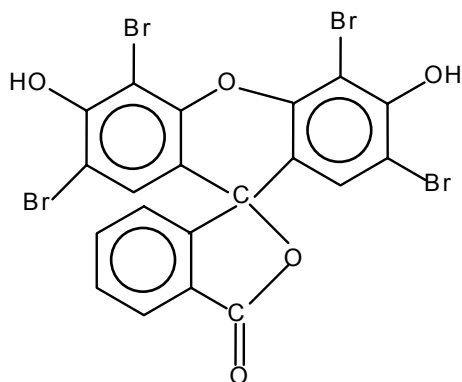
При постоянном подкислении эти превращения идут в обратной последовательности:





3. Бромирование флуоресцеина.

К 2 см³ щелочного раствора флуоресцеина, полученного в опыте 1, прилейте насыщенный раствор бромной воды и перемешайте. Бромирование флуоресцеина, как и фенолов, протекает очень легко, при этом образуется тетрабромфлуоресцеин, или эозин:



Эозин еще менее растворим в воде, чем флуоресцеин, и выпадает в виде оранжевого осадка.

В пробирку с осадком прилейте несколько капель щелочи, которая переводит эозин в легко растворимую ярко-красную моносодриевую соль хиноидной структуры.

Соли эозина часто применяют для изготовления красных чернил.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте правила техники безопасности при выполнении синтеза
2. Приведите уравнения реакций получения фталеинов в бесцветной и окрашенной формах.
3. Сформулируйте основные положения "Теории цветности".
4. Укажите условия протекания реакций синтеза фенолфталеина, нафтолфталеинов, флуоресцеина и эозина.
5. Укажите область возможного применения фенолфталеина, эозина.
6. Почему фенолфталеин обесцвечивается как в избытке щелочи, так и в кислой среде?
7. Охарактеризуйте химические свойства фенолов.
8. Охарактеризуйте способы получения и химические свойства многоядерных соединений с изолированными и конденсированными кольцами.

Лабораторная работа 12

ПОЛУЧЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Цель работы:

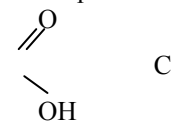
1. Ознакомить студентов с получением муравьиной кислоты из щавелевой кислоты.
2. Провести сравнительный анализ одноосновных, двухосновных, предельных и непредельных карбоновых кислот и выявить связь между их свойствами и строением.
3. Привить навыки работы с химической посудой, реактивами и приборами.

Реактивы: органические кислоты (уксусная, стеариновая, янтарная, молочная, винная, фумаровая, лимонная, масляная, муравьиная), раствор щелочи (конц. и разб.), соляная кислота (разб.), серная кислота (разб. и конц.), ацетат натрия (кр.), бикарбонат натрия (кр.), раствор перманганата натрия и перманганата калия, глицерин, известковая или баритовая вода, формиат натрия (кр.), раствор хлорида кальция (10 %), этиловый спирт, диэтиловый эфир, раствор нитрата серебра (1 %), раствор аммиака (5 %), раствор хлорида железа (III) (3 %), металлический магний, окись меди (II) (кр), окись ртути (II) (желт. кр.).

Посуда и приборы: пробирки, стеклянная палочка, универсальная индикаторная бумага, спиртовка, широкая пробирка с пробкой, в которую вставлена изогнутая стеклянная трубка, штатив, стаканы, пробирка с гибкой отводной трубкой, фильтровальная бумага.

Общие положения

Органические карбоновые кислоты характеризуются наличием карбоксильной группы



По числу этих групп различают

одно-, двух-, трех- и многоосновные кислоты.

Органические кислоты могут быть предельными (насыщенными) и непредельными (ненасыщенными).

Известен ряд общих способов получения кислот, например окислением первичных спиртов, альдегидов, синтез на основе реактивов Гриньяра, гидролиз нитрилов и другие. Получение муравьиной кислоты и солей щавелевой кислоты можно провести специфическими способами.

Низшие карбоновые одноосновные кислоты с числом атомов углерода до трех – легкоподвижные бесцветные жидкости с характерным острым запахом; они смешиваются с водой во всех соотношениях. Кислоты с числом атомов углерода от четырех до девяти – маслянистые жидкости с неприятным запахом. Растворимость в воде сильно уменьшается с ростом молекулярных масс. Кислоты с десятью и более углеродными атомами – твердые вещества, нерастворимые в воде, но они хорошо растворяются в неполярных и слабополярных растворителях.

С увеличением числа гидрофильных групп – карбоксильных, гидроксильных – в молекуле кислоты растворимость кислот в воде обычно возрастает.

Химические свойства карбоновых кислот определяются взаимным влиянием атомов в карбоксильной группе. Ярко выражен кислотный характер карбоновых кислот. Константы диссоциации органических кислот, характеризующие их относительную силу, весьма различны и в большей степени зависят от состава и строения молекулы кислоты. Уксусная кислота и ее последующие гомологи имеют константы диссоциации порядка $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5}$, т.е. являются весьма слабыми, муравьиная кислота значительно сильнее ($K_{\text{дис}} = 1,8 \times 10^{-4}$). Увеличение основности кислоты и введение гидроксильных групп способствует усилению диссоциации, т.е. увеличению силы кислоты.

Органические кислоты способны образовывать соли с металлами и их оксидами и гидроксидами. В водных растворах соли карбоновых кислот частично гидролизуются.

Одноосновные предельные кислоты нормального строения, за исключением муравьиной кислоты, устойчивы по отношению к окислителям. Недостаточно чистая уксусная кислота может содержать окисляющиеся примеси и несколько изменять окраску KMnO_4 . Муравьиная кислота, являющаяся по своему строению также и альдегидом, легко окисляется с образованием двуокиси углерода и воды.

Щавелевая кислота, легко переходящая в муравьиную с отщеплением CO_2 , также легко окисляется перманганатом калия в кислой среде. При этом первые порции KMnO_4 при комнатной температуре реагируют медленно, в дальнейшем же накапливающиеся в растворе ионы двухвалентного марганца каталитически ускоряют окисление. Малоновая кислота также легко окисляется; другие гомологи двухосновных кислот более устойчивы к окислителям.

Для окислителей с увеличением числа гидроксильных групп в молекуле кислоты способность ее к окислению резко повышается. Однако, например, молочная кислота и особенно винная и лимонная кислоты окисляются перманганатом калия при комнатной температуре медленнее, чем муравьиная и щавелевая. И здесь ионы двухвалентного марганца, накапливаясь в смеси, катализируют окисление. Оксикислоты при действии KMnO_4 образуют кетокислоты, двуокись углерода и другие продукты.

Ненасыщенные кислоты обычно очень легко окисляются KMnO_4 вплоть до расщепления кислоты по месту двойной связи.

Окисление кислот перманганатом калия легче проходит в кислой среде, чем в щелочной. Например, щавелевая кислота устойчива по отношению к щелочному раствору KMnO_4 .

Дикарбоновые кислоты с карбоксильными группами у одного и того же атома углерода при нагревании сравнительно легко переходят в монокарбоновые кислоты (реакция декарбоксилирования):



При более отдаленном взаимном положении карбоксильных групп нагревание таких двухосновных кислот обычно ведет к отщеплению воды и образованию циклических ангидридов.

Одноосновные карбоновые кислоты также декарбоксилируются, но при более высоких температурах:



При этом образуются углеводороды.

Методика выполнения работы

1. Растворимость карбоновых кислот и их солей.

Несколько капель или кристалликов (0,05 – 0,1 г) каждой из исследуемых кислот взболтайте с 1-2 см³ воды в пробирке; если кислота не растворяется при обычной температуре, смесь нагрейте. Для всех параллельных проб следует брать примерно одинаковые количества кислоты и воды.

Охладив нагретые смеси, отметьте, выделяются ли снова кристаллы кислоты, растворившейся лишь при нагревании.

Полученные водные растворы кислот используйте для дальнейших опытов.

Пробы, содержащие осадок малорастворимой кислоты, взболтайте, затем часть суспензии отлейте в другие пробирки и добавьте по 2-3 капли разбавленного раствора щелочи; при встряхивании кристаллы кислоты растворяются.

Опыт повторите, но в качестве растворителя используйте этиловый спирт и диэтиловый эфир.

2. Сравнение силы карбоновых и минеральных кислот.

На полоску индикаторной бумаги нанесите по капле раствора органических и соляной кислот и по шкале определите рН этих растворов.

3. Вытеснение кислот из их солей другими кислотами.

Для получения раствора янтарнокислого натрия (сукцината) смешайте 1 г янтарной кислоты с 3 см³ воды и добавьте каплями при встряхивании концентрированный раствор едкого натра до растворения кислоты.

В отдельные пробирки поместите небольшие количества каждой из солей уксусной, угольной и янтарной кислот и добавьте по несколько капель раствора исследуемой органической кислоты, а также, для сравнения, разбавленной серной кислоты.

Вытеснение угольной кислоты обнаруживается по выделению двуокси углерода, уксусной кислоты – по запаху при кипячении смеси, а янтарной кислоты – по образованию мути или осадка (сразу или при стоянии в течение 5 – 10 мин).

4. Различие в окисляемости органических кислот.

Приготовьте водные растворы различных органических кислот (например, муравьиной, уксусной, щавелевой, винной, фумаровой), смешивая 0,05-0,1 г кислоты и 1-2 см³ воды. К каждому из полученных растворов добавьте по 1 см³ разбавленной серной кислоты и раствор перманганата калия по каплям. Различия в ходе окисления отчетливо обнаруживаются по изменению окраски раствора сразу же или при стоянии в течение нескольких минут.

5. Окисление муравьиной кислоты.

5.1. В пробирку с газоотводной трубкой налейте 0,5-1 см³ муравьиной кислоты, 1 см³ разбавленной серной кислоты и 1-2 см³ раствора перманганата калия. Конец газоотводной трубки погрузите в другую пробирку (почти до дна), содержащую 1-2 см³ известковой (или баритовой) воды, и осторожно нагрейте смесь до начала кипения.

Окрашенная KMnO₄ жидкость в первой пробирке быстро обесцвечивается, а во второй пробирке появляется осадок или муть (образуется карбонат кальция или бария).

Реакция окисления муравьиной кислоты, являющейся одновременно и альдегидом, протекает очень легко и выражается уравнением:



5.2. Обнаружить муравьиновую кислоту и ее соли в растворе можно при помощи реакции "серебряного зеркала".

Для приготовления аммиачного раствора гидроксида серебра к 2-3 см³ 1 %-ного раствора нитрата серебра добавьте 1-2 капли 10 %-ного раствора гидроксида натрия. Образовавшийся осадок оксида серебра растворите, добавляя по каплям 5 %-ного раствора аммиака. К полученному прозрачному раствору прилейте 0,5 см³ формиата натрия. Пробирку с реакционной смесью нагрейте на горячей водяной бане (70...80 °С). Через неко-

Муравьиная кислота и часть воды отгоняются, и процесс возобновляется. Таким образом, небольшое количество глицерина способствует превращению в муравьиную кислоту значительных количеств щавелевой кислоты.

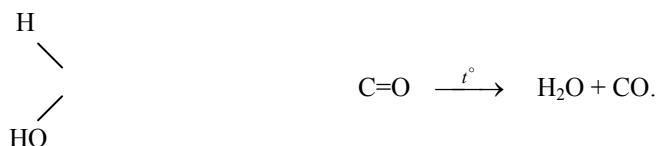
Одновременно образуются некоторые побочные продукты реакции, в частности аллиловый спирт $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$ (температура кипения 97°C).

8. Разложение муравьиной кислоты концентрированной серной кислотой.

В пробирке с гибкой газоотводной трубкой осторожно смешайте 1 см^3 концентрированной серной кислоты и $0,5\text{ см}^3$ муравьиной кислоты или 1 г ее соли. Выделяющуюся при комнатной температуре или при слабом нагревании окись углерода соберите над водой в пробирке и сожгите; пламя окиси углерода имеет характерный голубой цвет.

Если реакция не прекратилась, зажгите газ у отверстия газоотводной трубки во избежание скопления окиси углерода в помещении.

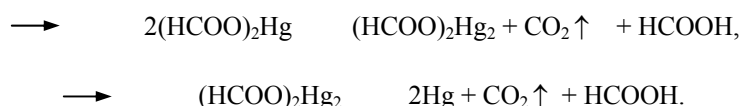
Окись углерода образуется в результате отщепления молекулы воды от молекулы муравьиной кислоты:



Серная кислота связывает образующуюся воду, т.е. из сферы реакции уходит и второй ее продукт.

9. Разложение муравьинокислой ртути.

В пробирку с 2 см^3 воды добавьте несколько капель муравьиной кислоты и немного окиси ртути (II). При взбалтывании окись ртути растворяется. Полученный прозрачный раствор нагрейте при частом взбалтывании в кипящей водяной бане или на горелке. Наблюдается энергичное выделение двуокиси углерода, и через несколько секунд выпадает объемистый белый осадок формиата ртути (I). При дальнейшем нагревании осадок сереет вследствие выделения металлической ртути. В растворе после нагревания снова появляется свободная муравьиная кислота (проверяют лакмусом):



Реакция с окисью ртути часто применяется для идентификации муравьиной кислоты.

10. Образование щавелевокислой соли из муравьинокислой соли.

Около 1 г формиата натрия сильно нагрейте горелкой в сухой пробирке. Приближая к отверстию пробирки пламя горелки, наблюдается вспышка выделяющегося газа, сопровождающаяся резким звуком, характерным для вспышки смеси водорода и воздуха. После нескольких минут нагревания дайте пробирке остыть, добавьте в нее $3\text{--}4\text{ см}^3$ воды, встряхните, слегка нагрейте для ускорения растворения соли и отфильтруйте полученный раствор.

В другой пробирке растворите в воде немного исходного формиата натрия.

К обоим растворам добавьте по несколько капель раствора хлорида кальция. Белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте и хорошо растворимый в соляной кислоте, образуется лишь в одном из растворов.

При нагревании до $400\text{--}450^\circ\text{C}$ формиат натрия отщепляет водород и превращается в щавелевокислый натрий (оксалат):



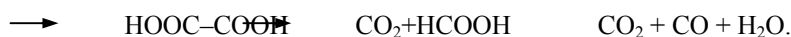
Образование соли щавелевой кислоты легко обнаруживается при действии хлорида кальция, так как оксалат кальция $(\text{COO})_2\text{Ca}$, в отличие от формиата кальция $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$, нерастворим в воде.

Муравьинокислые соли других металлов при нагревании подвергаются иным превращениям; так, формиат цинка в этих условиях дает карбонат цинка и формальдегид.

11. Разложение щавелевой кислоты при нагревании.

Около $1\text{--}2\text{ г}$ щавелевой кислоты нагрейте в пробирке с газоотводной трубкой, оттянутый конец которой опущен в другую пробирку, содержащую $1\text{--}2\text{ см}^3$ известковой (или баритовой) воды. Когда начинается непрерывное выделение пузырьков газа, образующего в известковой воде осадок, трубку выньте из жидкости и подождите у ее отверстия выделяющийся газ. Содержащаяся в нем окись углерода сгорает характерным голубым пламенем.

Кристаллическая щавелевая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании сначала теряет кристаллизационную воду. При температуре 100°C кислота частично возгоняется, образуя раздражающий туман, затем от нее отщепляется CO_2 и образуется муравьиная кислота, в свою очередь распадающаяся на воду и окись углерода:



Такой же распад происходит в присутствии концентрированной серной кислоты при более низкой температуре.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте правила образования названий алифатических карбоновых кислот по международной системе. Приведите примеры.
2. Укажите особенности строения молекул следующих кислот: муравьиной, щавелевой, молочной, лимонной, винной, фумаровой.
3. Напишите уравнения реакций получения муравьиной кислоты.
4. Охарактеризуйте реакционные центры алифатических карбоновых кислот.
5. Приведите примеры уравнений реакций, характеризующих кислотные свойства карбоновых кислот.
6. Составьте ряд растворимости карбоновых кислот.
7. Расположите рассмотренные карбоновые кислоты по возрастанию их силы.
9. Приведите примеры реакций декарбоксилирования.
10. Предложите реакцию, при помощи которой можно обнаружить муравьиную кислоту.
11. С помощью какой реакции можно удалить Fe^{3+} из раствора?
12. Укажите возможные области применения алифатических карбоновых кислот, их производных.
13. Предложите схему получения уксусной кислоты из неорганических реактивов.

Лабораторная работа 13

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Цель работы:

1. Ознакомить студентов с методикой проведения реакций diazotирования и азосочетания.
2. Ознакомить с побочными процессами, прохождением которых возможно при проведении синтеза.
3. Рассмотреть взаимосвязь строения азосоединений и их окраски, а также способности быть красителями.
4. Закрепить знания основных положений теории цветности.

Реактивы: анилин, диметиланилин, сульфаниловая кислота (кр.), нитрит натрия (кр. и 30 %-ный раствор), ацетат натрия (насыщ. раствор), фенол (кр.), β -нафтол (кр.), уксусная кислота (конц.), соляная кислота (конц.), серная кислота (2М и конц.), гидроксид натрия (2М и конц.), раствор хлорида железа (III).

Посуда и приборы: пробирки, плоскодонные колбы, химические стаканы, колба Бунзена, воронка Бюхнера, стеклянные палочки, термометр от 0 до 50 °С, спиртовка, кристаллизаторы, лед, универсальная индикаторная бумага, йодкрахмальная бумага, белая шелковая, шерстяная и хлопчатобумажная ткань.

Общие положения

Реакция diazotирования – образование diazosоединений при взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой. Образующиеся в результате реакции соли diaзония являются аналогом соли четырехзамещенного аммония. Соли diaзония с сильными кислотами бесцветны, обычно хорошо растворимы в воде, в водном растворе почти не гидролизуются (в отличие от солей слабых оснований, какими являются исходные ароматические амины), растворы их имеют нейтральную реакцию.

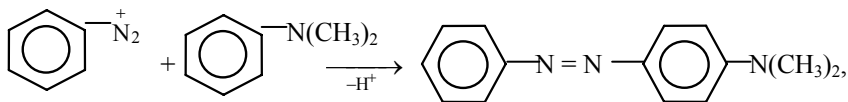
При diazotировании необходимо тщательно охлаждать реакционную смесь, чтобы замедлить распад азотистой кислоты и удаление ее из сферы реакции, а также разложение diazosоединения водой. Азотистая кислота взаимодействует с амином не моментально, поэтому diazotирование необходимо проводить медленно, во избежание накопления свободной азотистой кислоты и протекания побочных реакций.

Diazotирование первичных ароматических аминов является важнейшим промышленным процессом, так как многообразие превращений diazosоединений используется для получения самых разнообразных органических продуктов, в частности, красителей. В основе получения азокрасителей лежит реакция азосочетания, т.е. реакция взаимодействия ароматических аминов или фенолов с солями diaзония без выделения азота.

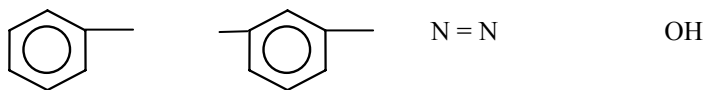
Сочетание с фенолами обычно проводят в щелочной среде, так как фенолят-анион является более сильной электронодонорной группой по сравнению с гидроксильной. Сочетание с аминами проводят в слабокислой среде (уничтожают избыток минеральной кислоты добавлением уксуснокислой соли). В сильнокислом растворе сочетание не происходит, так как аминогруппа превращается в аммонийную и дезактивирует бензольное кольцо. Оптимальное значение pH для каждой реакции азосочетания определяется природой вступающих в нее компонентов.

Механизм реакции азосочетания – электрофильное замещение, где электрофилом служит катион соли diaзония. Вторая составляющая, так называемая азосоставляющая, содержит подвижный атом водорода при атомах углерода бензольного кольца. Один из этих атомов водорода (обычно находящийся в пара- или орто-положении к гидроксилу фенола или к аминогруппе амина) при реакции азосочетания замещается на азогруппу.

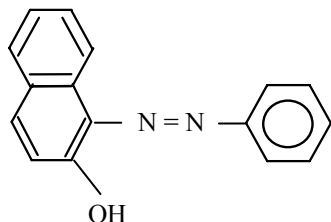
Фенилдиазоний при сочетании с диметиланилином образует *n*-диметиламиноазобензол:



фенол при таком сочетании дает *p*-оксиазобензол:



а β -нафтол образует бензолазо- β -нафтол (краситель "Судан 1"):



Все азосоединения окрашены, что обусловлено наличием в молекуле хромофорной группы атомов, в данном случае азо-группы

$Ar-N=N-Ar$. Для прочного соединения с волокном ткани необходимо наличие в молекуле азокрасителя еще и других атомных групп, либо кислотного характера ($-OH$, $-SO_2OH$), либо основного (амино-группы); соответственно этому различают кислые и основные красители. Кислотные и основные группы обычно влияют и на оттенок окраски, а при крашении дают возможность красителю образовывать прочные соединения с окрашиваемым материалом.

Шерсть и шелк – природные белковые полимеры, имеющие в своем составе амидные (основные) группы, могут связываться с кислотными группировками молекул красителя. Для более эффективного крашения добавляют кислоту (H_2SO_4).

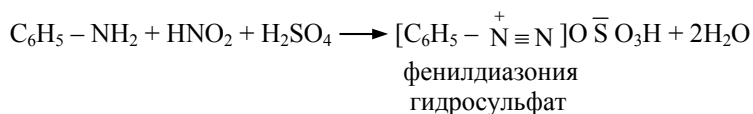
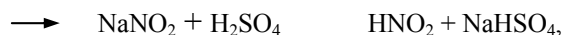
В отличие от шерсти и шелка, хлопчатобумажная ткань, состоящая из целлюлозы, не содержит групп, обладающих сродством к кислотным и основным красителям. Взаимодействие красителя и ткани происходит за счет сорбции, поэтому азокраситель обычно удерживается менее прочно на этом материале.

Методика выполнения работы

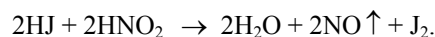
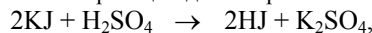
1. Реакция диазотирования (получение соли диазания)

Диазотирование анилина.

В небольшую плоскодонную колбу вносят около 10 см³ воды со льдом, приливают 2 см² анилина и перемешивают. Колбу ставят в кристаллизатор со льдом, приливают 3 см³ концентрированной серной кислоты и снова перемешивают. Выпадает белый осадок гидросульфата фениламмония. К реакционной смеси по каплям при перемешивании и охлаждении добавляют 5 см³ 30 %-ного раствора нитрита натрия (свежеприготовленного). По мере образования соли дизония осадок соли анилина растворяется, и жидкость становится прозрачной:



Окончание реакции диазотирования устанавливают по наличию в растворе избытка азотистой кислоты с помощью йодкрахмальной бумаги. Посинение индикатора свидетельствует об окончании реакции диазотирования:

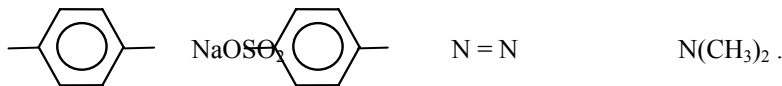


Если йодкрахмальная бумага не синее, то в реакционную смесь добавляют раствор нитрита натрия.

Диазотирование сульфаниловой кислоты.

При легком нагревании растворяют 1,5 г сульфаниловой кислоты в 5 см³ раствора едкого натра (2 М). Вследствие плохой растворимости самой кислоты в воде проводят получение натриевой соли, которая хорошо растворима. Реакция среды должна быть щелочной (по индикаторной бумаге). Полученную соль охладить льдом и добавить к нему 0,75 г нитрита натрия, 7 см³ воды и все перемешать до полного растворения.

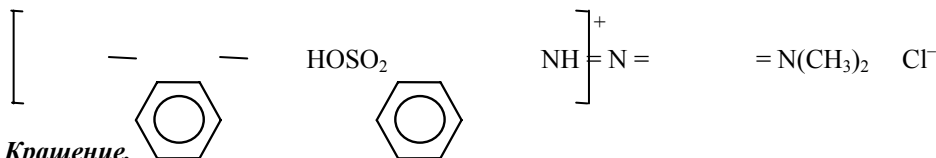
Полученный раствор влейте при помешивании в стаканчик со смесью 1,5 см³ концентрированной серной кислоты и 20 г льда или снега. Выделяется белый осадок диазобензолсульфофокислоты, имеющей структуру внутренней соли



Через 15–20 мин осадок отсасывают и сушат.

Продукт можно перекристаллизовать из нескольких миллилитров горячей воды. Отлейте немного оставшегося раствора, сильно разбавьте его водой; наблюдается изменение окраски жидкости при подкислении и последующем подщелачивании.

Метиловый оранжевый является одним из общепотребительных кислотно-щелочных цветных индикаторов. В слабокислой среде желтый цвет его щелочного или нейтрального раствора переходит в красный вследствие образования соли, имеющей хиноидное строение:



3. Крашение.

Крашение шерсти и шелка.

Разбавленный раствор метилового оранжевого разлейте в два стакана. В один из них добавьте 2М раствор серной кислоты. В оба стакана опустите по кусочку белой шерстяной или шелковой ткани. Растворы кипятите пять минут. Затем ткани выньте, промойте водой и высушите на воздухе. Окраска ткани, полученная в присутствии серной кислоты, значительно интенсивнее, чем та, что образовалась без добавления кислоты.

Крашение хлопчатобумажной ткани (ледяное крашение).

Оставшиеся из опыта 2.2 щелочные растворы фенола и нафтола разбавьте в 3–5 раз водой и погрузите в них на несколько минут полоски белой ткани.

За это время отлейте в отдельную пробирку или в стаканчик 5 – 10 см³ холодного раствора фенилдиазония, поместите в него 1–2 кусочка льда и добавьте 1–2 см³ раствора ацетата натрия. Вынув пропитанные щелочными растворами полоски материи, отожмите и высушите над плиткой. Затем ткань поместите в подготовленный раствор соли диазония. Полоски сразу окрашиваются в ярко-оранжевый цвет. Через 5–6 мин выньте окрасившиеся полоски, хорошо промойте их в воде и высушите. Отметьте, что краситель фиксировался на ткани и почти не смывается в воде при промывке.

Контрольные вопросы

1. Напишите механизм реакции диазотирования анилина.
2. Почему реакция диазотирования проводится при низких положительных температурах и в кислой среде?
3. Как установить момент окончания реакции диазотирования?
4. Приведите примеры реакций диазосоединений с выделением азота.
5. Напишите механизм реакции азосочетания.
6. Перечислите диазосоставляющие, получаемые в данной работе.
7. Приведите примеры реакций азосочетания, проводимых в данной работе.
8. Какие вещества называются красителями? Приведите примеры.
9. Какие вещества называются индикаторами? Приведите примеры.
10. Перечислите известные Вам классы красителей.
11. Что такое хромофоры? ауксохромы? Приведите примеры.
12. Изложите основные положения теории цветности
13. В какой среде проводят реакцию азосочетания с фенолами? с аминами?
14. Перечислите основные реакции, лежащие в основе получения метилоранжа.
15. Охарактеризуйте химические свойства азосоединений.
16. Укажите возможные области применения азосоединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нейланд, О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейланд. – М. : Высшая школа, 1990.
2. Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – М. : Высшая школа, 1973.
3. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. – М. : Высшая школа, 1987.
4. Некрасов, В.В. Руководство к малому практикуму по органической химии / В.В. Некрасов. – М. : Химия, 1975.
5. Иванов, В.Г. Практикум по органической химии / В.Г. Иванов, О.Н. Гева, Ю.Г. Гаверова. – М. : Academia, 2000.
6. Володина, Г.Б. Лабораторный практикум по органической химии / Г.Б. Володина, И.В. Якунина. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004.
7. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений. – М. : Высшая школа, 1989.
8. Голодников, Г.В. Практические работы по органическому синтезу / Г.В. Голодников. – Л. : Изд-во Ленинградского ун-та, 1966.
9. Лабораторные работы по органической химии. – М. : Высшая школа, 1970.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Лабораторная работа 1. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ	4
Лабораторная работа 2. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СПИРТОВ	10
Лабораторная работа 3. СИНТЕЗ БРОМЭТАНА	20
Лабораторная работа 4. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ	23
Лабораторная работа 5. СИНТЕЗ ЭТИЛАЦЕТАТА	32
Лабораторная работа 6. ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ	34
Лабораторная работа 7. СИНТЕЗ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	39
Лабораторная работа 8. ПОЛУЧЕНИЕ ХИНОНА ИЗ ГИДРОХИНОНА	41
Лабораторная работа 9. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АМИНОВ ..	46
Лабораторная работа 10. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ	51
Лабораторная работа 11. ОБРАЗОВАНИЕ ФТАЛЕИНОВ	55
Лабораторная работа 12. ПОЛУЧЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	62
Лабораторная работа 13. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ.....	71
Список литературы	78

Учебное издание

БЫКОВА Наталья Николаевна,
КУЗЬМИН Александр Петрович

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Лабораторный практикум

Редактор З.Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Рыжкова

Подписано к печати 28.05.2007
Формат 60 × 84/16. 4,65 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 349

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14