

**КАСЫМ ТЫНЫСТАНОВ АТЫНДАГЫ
ЫСЫК-КӨЛ МАМЛЕКЕТТИК УНИВЕРСИТЕТИ**

**Табият таануу факультети
Факультет естествознания**

**Химия кафедрасы
Кафедра химии**

Г.А. Жумабаева, С.А. Буйлашова

Органикалык химия

**Педагогикалык багытта, күндүзгү бөлүмдө окуган студенттер
үчүн органикалык химиядан лабораториялык практикум
боюнча кыскача усулдук колдонмо**

Органическая химия

**Краткое руководство для лабораторного практикума
по органической химии для студентов дневной формы обучения
педагогических специальностей**

Каракол - 2009

УДК 547
ББК 24.2
Ж 88

К.Тыныстанов атындагы ЫМУнун
Окуу-методикалык кеңешинин (2009-ж.,
25-март, № 7 протоколу), Окумуштуулар
кеңешинин (2009-ж., 30-март, №7
протоколу) чечими менен басууга
сунуш кылынды.

Рецензент: химия илим.канд., профессор Адылов С.А.

Жумабаева Г.А., Буйлашова С.А.

Ж 88 ОРГАНИКАЛЫК ХИМИЯ: Кыскача усул. колдонмо (органикалык химия б-ча күндүзгү бөлүмдө окуган студ. үчүн лабораториялык практикум). /К.Тыныстанов ат. ЫМУ. –Каракол: 2009. -192 б. Текст кыргызча, орусча тилинде.

ISBN 978-9967-431-90-4

Методикалык көрсөтмө студенттердин өз алдынча иштерин уюштурууга арналган. Көрсөтмөдө органикалык химия боюнча практикалык иштерге арналып, органикалык бирикмелердин ар түрдүү класстарына тиешелүү бир канча препараттардын синтездеринин методикасы келтирилип жана бир эле учурда органикалык бирикмелердин негизги класстары боюнча негизги түшүнүктөр келтирилген.

Практикумдун программасы семестр боюнча теориялык курсун окуу менен бирдикте аткарыла турган бардык лабораториялык иштерди камтыйт. Бардык иштердин методикалары кеңири жазылган. Студенттердин органикалык химиянынын негиздерин билүүсү семинардык сабактарда текшерилип, кээ бир бөлүмдөр боюнча текшерүү иштери жүргүзүлөт. Ар бир ишти аткаруунун алдында коллоквиумду тапшыруу каралган.

Методические указания предназначены для организации самостоятельной работы студентов. В руководстве к практическим работам по органической химии дано описание синтезов ряда препаратов, относящихся к различным классам органических соединений; параллельно с этим рассмотрены основные понятия классов органических соединений.

Программа практикума охватывает лабораторные работы, которые необходимо выполнить в течение семестра наряду с изучением теоретического курса. Описаны методики выполнения работ. Знание основ органической химии проверяется на семинарах, по отдельным разделам проводятся контрольные работы. Перед выполнением каждой работы предусматривается сдача коллоквиума.

Ж 1705000000-09
ISBN 978-9967-431-90-4

УДК 547
ББК 24.2
© Жумабаева Г.А., Буйлашова С.А., 2009.
@ К.Тыныстанов ат. ЫМУ, 2009.

МАЗМУНУ

Органикалык химия лабораториясында иштөө эрежелери.....	5
КИРИШҮҮ.....	7
1 Органикалык бирикмелердин синтези.....	9
2 Органикалык бирикмелерди алуу жана тазалоо.....	19
3 Органикалык бирикмелерди идентификациялоо.....	26
4 Органикалык заттардын сапаттык элементтик анализи.....	29
ОРГАНИКАЛЫК БИРИКМЕЛЕРДИН НЕГИЗГИ КЛАС- СТАРЫН АЛУУ ЖАНА АЛАРДЫН КАСИЕТТЕРИ.....	33
5 Чектүү углеводороддор (алкандар).....	33
6 Этилен углеводороддору (олефиндер).....	35
7 Ацетилен углеводороддору (алкиндер).....	38
8 Ароматтык углеводороддор (арендер).....	40
9 Каныккан көмүртек атомундагы нуклеофилдик орун алмашуу реакциясы.....	48
10 Спирттер, көп атомдуу спирттер.....	54
11 Фенолдор.....	60
12 Альдегиддер.....	64
13 Кетондор.....	70
14 Карбон кислоталары.....	74
15 Татаал эфирлер.....	79
16 Липиддер. Майлар.....	82
17 Углеводдор.....	84
18 Аминдер, анилиндер.....	88
19 Аминокислоталар.....	94
20 Диазо бирикмелер.....	96

СОДЕРЖАНИЕ

Основные правила работы в лаборатории органической химии.....	98
Введение.....	101
1 Синтез органических соединений.....	102
2 Выделение и очистка органических веществ.....	112
3 Идентификация органических соединений.....	119
4 Качественный элементный анализ органических веществ.....	121
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	125
5 Предельные углеводороды (алканы).....	125
6 Этиленовые углеводороды (олефины).....	127
7 Ацетиленовые углеводороды (алкины).....	130
8 Ароматические углеводороды (арены).....	133
9 Реакции нуклеофильного замещения при насыщенном атоме угле- рода.....	140
10 Спирты, многоатомные спирты.....	146
11 Фенолы.....	152
12 Альдегиды.....	156
13 Кетоны.....	162
14 Карбоновые кислоты.....	166
15 Сложные эфиры.....	170
16 Липиды. Жиры.....	174
17 Углеводы.....	176
18 Амины, анилины.....	179
19 Аминокислоты.....	186
20 Диазосоединения.....	188
Сунушталуучу адабияттар.....	192
Рекомендуемая литература.....	192

ОРГАНИКАЛЫК ХИМИЯ ЛАБОРАТОРИЯСЫНДА ИШТӨӨНҮН НЕГИЗГИ ЭРЕЖЕЛЕРИ

1. Лабораторияда иштөө учурунда ар дайым тынчтыкты, тазалыкты жана иретүүлүктү сактоо.

2. Лабораторияда мугалимсиз же лаборантсыз иштөөгө уруксаат берилбейт. Лабораторияда бөтөн (башка) адамдардын болушуна тыюу салынат.

3. Лабораторияда тамактанууга, суу ичүүгө жана тамеки тартууга тыюу салынат.

4. Иштөө учурунда бетти кол менен кармоого болбойт, себеби көпчүлүк органикалык заттар терини кытыштырып же болбосо ачыштырат, көзгө чачыраган учурда көздүн былжыр челине катуу зыян келтирип, сезгенишине алып келиши мүмкүн

5. Пробиркадагы (же колбадагы) суюктуктарды же катуу заттарды ысытууда анын оозун өзүңөргө же жаныңарда иштеп жаткандарга багыттабагыла, ысытып жаткан идиштин үстүнөн кароого болбойт, себеби ысытып жаткан учурда көпчүлүк суюктуктар чачырап кетиши мүмкүн.

6. Пробиркаларды жана башка айнек идиштерди ысытууда этияттык керек, ачык отто же кум мончосунда пробиркаларды жана идиштерди ысытууда аларды алдын ала кургактап алуу керек.

7. Химиялык лабораториядагы заттардын даамын татып көрүүгө болбойт. Жытын аныктоо үчүн реактив салынган идиштин оозун ачып, кол менен алардын бууларын өзүбүздү көздөй жаңсоо керек.

8. Реакциядан калган химиялык реактивдердин калдыктары атайын соруучу шкафта турган идишке куюлат.

9. Металл түрүндөгү натрий менен иштөө өзгөчө кылдаттыкты талап кылат. Натрий менен иштөөдө кокустук болбош үчүн, сууга тийгизбөөгө аракет кылуу керек, сууга тийген учурда катуу жарылуу болуп, өрт чыгышы мүмкүн. Натрийдн кол менен эмес атайын пинцет менен алуу керек.

10. Күйүүчү жана бат күйүүчү суюктуктарды ачык отто ысытууга жана ачык отко жакын кармоого болбойт. Бул заттарды электр, суу жана буу мончолорунда ысытып жана буулантып айдоого болот.

11. Өрт чыккан учурда биринчи бардык электр жабдууларын, газды тез өчүрүп, күйүүгө жөндөмдүү заттардын бардыгын өрттөн алыс алып, өрттү кум менен себелеп же болбосо, кийизден, жүндөн же асбесттен жасалган одеялдарды өрттүн үстүнө таштап өчүрүү керек. Чоң чыккан өрттү көмүр кислоталуу өрт өчүргүчтөр менен өчүрүп, өрт өчүрүүчүлөөргө чалуу керек.

12. Эгерде кийим күйсө, күйүп жаткан адамга суу чачып, тезинен жерге жаткырып, үстүнө кийизден же жүндөн жасалган одеялды өрт өчмөйүнчө таштоо керек. Өрттү жерде тоголонуу менен да өчүрүүгө болот.

13. Термикалык күйүүдө 0,5% калийдин перманганатынын эритмесин же этил спиртин кебезге малып күйгөн жерге басуу керек, андан кийин күйүктөргө колдонуулучу мазды сүйкөө талап кылынат.

14. Эгерде тери кислота менен күйсө, күйгөн жерди 10-15 мүнөт аккан сууга жууп, андан кийин калийдин гидрокарбонатынын 3%-түү (NaHCO_3) эритмеси менен чайкоо керек. Эгерде кислота көзгө зыян келтирсе суу менен көпкө чейин чайкап, андан кийин 2-3% түү калийдин гидрокарбонатынын эритмеси менен чайкап, врачка жөнөтүү керек.

15. Жегичтер менен күйгөндө, күйгөн жерди аккан суу менен жакшылап жууп, андан кийин 1%-түү уксус кислотасынын эритмеси менен жууш керек. Эгерде жегичтер көзгө чачыраган болсо, көп өлчөмдөгү суу менен чайкап, бор кислотасынын 0,5-түү эритмеси менен жууш керек дагы, тезинен врачка кайрылуу керек.

16. Терини дүүлүктүрүүчү органикалык заттар териге тийсе аларды тезинен тиешелүү эриткичтердин (ацетон, спирт) көп өлчөмү менен чайкоо керек.

17. Эгерде иштеп жаткан учурда айнектин сыныктары териге кирсе, көрүнгөн айнектерди алып, 3%-түү иоддун эритмеси менен тазалап, бинт менен таңуу керек. Эгерде кан көпкө чейин токтобосо же артерия кесилген болсо, кесилген жерден өйдө кылып катуу таңып, врачка жөнөтүү керек.

Киришүү

«Органикалык синтез» өзүнө органикалык синтезге мүнөздүү болгон операциялардын жардамы менен керектүү продуктыларды пайда кылуу иш аракеттеринин ырааттуулугун камтыйт. Органикалык бирикмелердин синтези төмөнкү негизги стадиялардан турат:

1. **синтез** – реагенттин ылдамдыгынын айкалышын жана ирээтин, алардын өз ара аракеттенишине шарт түзүүсүн, реакциянын жүрүшүнүн температуралык режимин ж.б. өзүнө камтыйт. Бул процесстердин негизинде реакциялык масса пайда болот.

2. **продуктунун бөлүнүшү** – алынуучу, максат кылынган заттын кошумча (же жардамчы) заттардан бөлүнүшү, калган реагенттерден, эриткичтен, негизги аралашмаларды тазалоо жана продуктыны тазалоо үчүн сырьё түрүндө алуу. Бөлүнүп алынган продуктуну чийки деп аташат.;

3. **продуктыны тазалоо** – максат кылынган продуктынын таза түрүндө алуу. Тазалоо ыкмалары алынуучу заттын агрегаттык абалына жана анын физикалык- химиялык, касиеттерине жараша аныкталат.

4. **алынган затты идентификациялоо (анализдөө)** - заттардын түзүлүшүн аналитикалык методдор менен белгилөө жана ага мүнөздүү константаларды (кайноо, балкып эрүү температуралары, тыгыздык, сынуу бурчтарын көрсөткүчтөр ж.б.) аныктоо.

Справкалык маалыматтарга таянып мурдараак синтезделинип алынган бирикмелерге алынган продуктынын кээ бир физико-химиялык касиеттерин салыштырууга болот.

Ар бир лаборатордук иштин алдында студент коллоквиум тапшырууга милдеттүү. Коллоквиум өзүнө төмөнкүлөрдүү камтыйт:

а) программага ылайык жүргүзүлүп жаткан реакциянын теориялык негизин;

б) аткарылуучу иштин методдорунун теориялык негиздерин колдонууну;

в) синтезде колдонулуучу баштапкы заттардын жана алынган продуктылардын негизги физикалык касиеттерин билүү;

г) синтездин методикасын жазуу жана колдонулуучу приборлордун схемаларын

д) коопсуздук эрежелеринин суроолорун

Синтездин планы

Иштин планы 4 этаптан турат:

1. Баштапкы реагенттерди даярдоо жана приборду чогултуу.

2. Реакцияны жүргүзүү.

3. Алынган затты кошо жүрүүчү заттардан тазалоо.

4. Заттарды тазалоо.

Ар бир бөлүктө аткарылуучу иштердин бардыгынын операциялары пункттар боюнча жазылган. Ар бир иштин этаптарында керектелүүчү заттардын саны көрсөтүлгөн. Негизги иштөөнүн коопсуздук эрежелерине (жеңил күйүүчү, күйүктүү пайда кылуучу, уулуу заттар ж.б. заттар менен иштөө эрежелери) көбүрөөк көңүл бурулган.

Прибордун сүрөттөлүшүн планга киргизбей, барактын (же дептердин) сол жагына колбанын көлөмүн белгиле менен, муздаткычтын түрлөрүнүн жана мончолордун схемаларынын сүрөтүн тартып көрсөтүшөт.

Пландын аягында методика боюнча алынуучу заттын санын жана ал заттын константаларын көрсөтүшөт.

Иштин аягында студент төмөнкү схема менен толтурулган отчету бериш керек:

1. Химиялык реакциянын теңдемесинин жана механизмдин схемалары.
2. Баштапкы заттар

Аталышы	М.с.	Тыгыздыгы	Т.эр., °C	Т.кай., °C	Саны			Эригичтиги
					мл	г	моль	

3. Акыркы алынган продуктынын касиеттерин

Аталышы	М.с.	Тыгыздыгы	Т.эр., °C	Т.кай., °C	Сырткы көрүнүшү	эригичтиги

4. Таблицада келтирилген синтездин жыйынтыктары

Аталышы	Т.эр., °C	Т.кай., °C	Сырткы көрүнүшү	Чыгышы %	
				Теориялык г	Практикалык г

Отчетто реакция боюнча затты теориялык чыгышынын эсептөөлөрү келтирилиши керек.

№1. Лабораториялык иш

Тема: Органикалык бирикмелердин синтези

Максаты: Студенттердин өз алдынча иштөөсүн уюштурууну үйрөтүү. Органикалык синтезге операциялардын жардамы менен реагенттерден керектүү продуктыларды алууга, иш аракеттерди ырааттуулукта аткарууга жана синтездин негизги операцияларына үйрөтүү.

Жабдуулар:

Химиялык идиштер: Реакциялык идиштер: стакандар, колбалар, аралаштыргычтар, мончолор, муздаткычтар.

Теориялык бөлүгү

Синтездин негизги операциялары болуп, ысытуу, муздатуу, аралаштыруу, эритүү ж.б. эсептелет. Синтезди жүргүзүүдө кандайдыр бир идишти колдонуу максаттуурак, себеби анда синтездин жүрүшүн жөнгө салып турууга болот. Мындан тышкары идиштен реакциялык массаны бөлүнүп алынган стадиясында иштетүүгө болот. Ошол себептен реакция жүрүүчү идиштердин негизги түрлөрү менен таанышуу керек.

1.1. Реакция жүрүүчү идиш

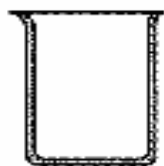
Реакция жүргүзүү үчүн атайын идишти колдонушат. Реакция жүргүзүү үчүн реагенттерди салып, синтезди жүргүзүүгө ыңгайлуу идиштер колдонулат. Ал үчүн төмөнкүдөй шарттарды сактоо керек.

а) идиштин көлөмү салынып жаткан ингредиенттерге караганда чоңураак болуш керек. Реакциялык идиштин толтурулуу коэффициентин (ϕ) 0,5-0,7, ал эми аралаштыруу менен реакция жүргөн учурда ϕ 0,4-0,5 ке барабар;

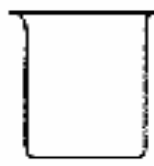
б) химиялык идиштер реакциянын температуралык режимдерине туура келген, реакциялык масса менен өз ара аракеттенишпеген материалдан жасалышы керек;

в) реакциялык идиш синтез жүргүзүүдө башка колдонуулучу кошумча жабдуулар (приборлор) менен жеңил биригиши керек.

Колдонууга жеңил жана жөнөкөй реакциялык идиштер болуп фарфордон (сүр. 1,а) жана температурага чыдамдуу айнектен жасалган (сүр.1,б) химиялык стакандар эсептелет. Айнектен жасалган стакандар фарфорго караганда морт келет, бирок жылуулукту жакшы өткөрөт жана реакциянын жүрүшүн байкоого болот.



а



б



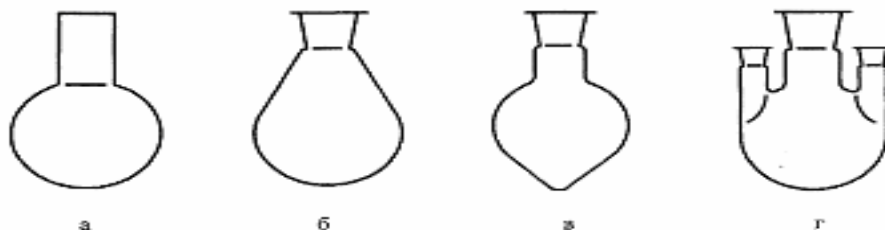
в

сүр.1

Стакандардын жөнөкөй түзүлүшү аларды жөнөкөй гана синтездерде колдонууга мүмкүнчүлүк берип, башка функцияларына катуу чек коет. Себеби стакандарда төмөнкү температураларда кайноочу жана күйүүгө жөндөмдүү эриткичтерди ысытууда колдонууга болбойт. Бул учурда негизинен жалпак түптүү тубусуна кошумча жабдууларды кошуп же тубустун оозун тыгын менен бекитип коюуга боло турган же Эрленмейердин колбасы (сүр. 2, в) колдонулат.

Эрленмейердин колбалары колдонууга ыңгайлуу болсо дагы, жарылуунун алдын алуу үчүн вакуум менен иштөөдө тыюу салынат. Себеби суспензиядагы чөкмөлөр аралаштырууда жана кайнатууда колбанын бооруна жабышып, реакциянын нормалдуу жүрүшүнө тоскоол болот.

Көп сандагы реакциялык операцияларды жүргүзүүгө реакциялык идиштердин ичинен көбүрөөк ыңгайлуусу жана синтездерде көп колдонуулучу реакциялык идиш болуп, сфера түрүндөгү же ага жакыныраак тегерек түптүү (сүр. 2,а), о.э. алмурут түрүндөгү (сүр. 2,б) же түбү учтуу колбалар колдонулат.



сүр.2

Колбалар көпчүлүк учурда термикалык жактан туруктуу айнектерден жасалат. О.э. болоттон, жезден жана полиэтиленден да жасалган колбалар кездешет. Колбалар жасалуучу материалдарды реакциялардын шартына ылайык тандашат.

Реакциянын жүрүшүндө көптөгөн операцияларды (реагенттерди кошуу, аралаштыруу, газдарды өткөрүү, температураны текшерип туруу ж.б.) талап кылуучу татаал синтездер, атайын бир нече моюндуу(сүр. 2,г) колбаларды (төрттөн ашпаган) талап кылат. Эгерде кандайдыр бир себептерден улам көп моюндуу колбалар керектеле турган болсо, ордуна көп моюндуу насадкалар колдонулат.

1.2. Аралаштыруу

Органикалык синтезде аралаштыруу негизинен реакциялык массанын фазалык жана термикалык бир тектүүлүгүн камсыз кылуу үчүн колдонулат. Гетерогендик системаларда (катуу зат – суюктук, суюктук-суюктук же суюктук - газ) реагенттерди фазанын бети аркылуу ташуу жай жүрөт, демек реакциянын ылдамдыгы да азаят. Бул учурда реакциялык массаны аралаштыруу менен фазалар арасында контакт болуп, реакциянын ылдам-

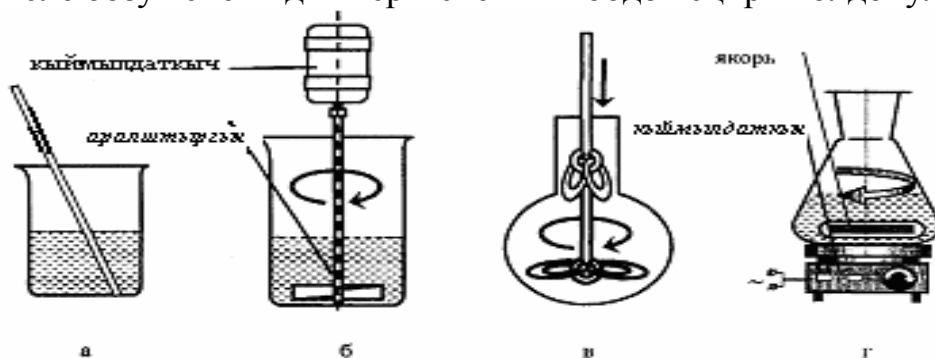
дыгы да жогорулайт. Кээ бир учурларда процесс жүрүп жаткан мезгилде реакциялык массага реагентти кошууга туура келет, бул учурда кошулуп жаткан реагент реакциянын концентрациясынын көбөйүшүнө жана реакциянын жыйынтыгынын өзгөрүшүнө алып келет. Аралаштыруу, реагентти реакциялык массага тез жана текши кошууга жардам берет.

Органикалык синтезде дайыма белгилүү бир гана жерди ысытууну пайдаланышат (же муздатат), мындай ысытуу күтүүсүз температуралык секирүүлөргө алып келет. Бул учурда реакциялык массаны аралаштыруу менен аралашманын бардык көлөмүндө термикалык бир тектүүлүгүнө жетүүгө болот.

Аралаштыруунун эң жөнөкөй түрү реакциялык массаны кайнатууда байкалат. Чөйрөнүн илээшкектүүлүгү өтө чоң болбогон учурда, интесивдүү кайнатуу менен канагатандыраарлык аралаштырууга жетүүгө болот. Аралашмага кайнатуунун алдында кайнатуучу заттарды (борпоң кирпичтин бөлүкчөлөрүн же болбосо бир учу туюкталган айнек капиллярларын) салуу керек.

Суюктуктар менен газдардын ортосундагы реакцияларды жүргүзүүдө жакшы аралаштыруу өтүүчү газдын катуу агымы менен камсыздалат. Бул жолду реакциялык масса аркылуу абанын же инерттүү газдардын тогун өткөрүүдө колдонушат. Бул метод аппаратуралык жагынан жабдылышы жөнөкөй болуп, өзгөчө реакциялык массага газ түрүндөгү реагентти (аммиак, көмүр кычкыл газ ж.б.) кошууда же абаны үйлөтүү менен кереги жок газ түрүндөгү продуктыларды жок кылууда колдонулат. Лабораториялык практикада көбүрөөк универсалдуу каражат болуп айнек аралаштыргычтары эсептелет, бирок полиэтиленден, тефлондон жана металлдардан жасалган аралаштыргычтарды да колдонушат. Аралаштыргычтардын формалары аралаштыруунуну эффективдүүлүгүнө жана реакциялык идиштердин конструкциялык өзгөчөлүктөрүнө жараша ар түрдүү болот.

Жөнөкөй аралаштыргычтар болуп айнек түтүкчөлөрү (сүр. 3,а) эсептелет, бирок алардын эффективдүүлүгү өтө жогору эмес. Көбүрөөк эффективдүү болуп пропеллердик аралаштыргычтар (сүр. 3,б) эсептелет, ошондой эле оозу кенен идиштер менен иштөөдө кеңири колдонулат.



сүр. 3

Оозу кууш идиштерге зымдан жасалган аралаштыргычтарды (сүр. 3,в) колдонушат, бирок алардын эффективдүүлүгү төмөн. Абдан күчтүү жана иштөөдө ыңгайлуу болуп, тефлондон жасалган аралаштыргычтар эсептелет.

Лабораториялык синтездерде көпчүлүк учурда магниттелген аралаштыргычтар колдонулат (сүр. 3,г), өзгөчө жабык идиштерде аралаштырууда колдонулат. Айнек, полиэтилен же тефлон катмарлары менен капталган металлдан жасалган якорь күчтүү дайыма магнитти кыймылга келтирүү менен иштейт. Бул типтеги аралаштыргычтар өтө ыңгайлуу, бирок алардын күчү илээшкек реакциялык массада жетпей, көп учурда токтоп калат.

Аралаштырууну эң жөнөкөй учурда таякчанын жардамы астында кол менен жүргүзүүгө болот, бирок көп убакытка созулган реакциялар үчүн аралаштыргычтары бар электр кыймылдаткычтарын колдонушат. Айлануунун тездигин лабораториялык автотрансформаторлордун жардамы менен жөнгө салышат.

Электр кыймылдаткычтарынын бардык мүмкүнчүлүктөрүнө карабастан алар, жерге туташтырылган эмес, ошол себептен күйүп кетүүлөр болушу мүмкүн (мисалы, жеңил күйүүчү суюктуктар менен иштөөдө). Кыймылдаткыч катары көбүнчө суунун же газдын агымы менен иштөөчү түтүктөр колдонулат.

1.3. Жылуулук алмашуу (ысытуу, муздатуу жана конденсация)

Ысытуу жана муздатуу негизинен органикалык синтезде көбүрөөк колдонуулучу операцияларга кирет. Температура химиялык реакциянын ылдамдыгына жана реакциянын чыгышына таасир берет. Температураны жогорулатуу жана төмөндөтүү менен заттардын агрегаттык өзгөөрүүсүнө (балкып эрүү, буулануу, возгонка, конденсация ж.б.) жетишүүгө болот.

Жылуулук өткөрүчтүк негизинен жылуулук алмашуу, конвекция жана нурдануунун жардамы менен жүрөт. Жылуулук өткөргүчтүктү - жылуулук энергиясы менен кыймылсыз бөлүкчөлөрдүн ортосундагы алмашуу деп эсептөөгө болот, мисалы, колбанын айнектеринин капталы же кыймылсыз газ катмары. Конвекция бул - суюктуктардын жана газдардын кыймылынын жана аралашуусунун негизинде жылуулукту өткөрүү, о.э. кыймылсыз тегиздиктин жана агындын энергия алмашуусу. Нурлануу деп толкун узундугу 1-300 мкм диапазондогу нурдун жылуулукту өткөрүүсү аталат. Жылуулук өткөргүчтүктүн механизми боюнча өткөрүүлүчү жылуулуктун саны (Q), ар түрдүү факторлордон көз каранды:

$$Q = \lambda F(\Delta t / \delta),$$

λ – материалдын жылуулук өткөргүчтүгүнүн коэффициенти;

F – жылуулук алмашуу тегиздигинин аянты;

Δt – жылуулук өтүүчү катмардын калыңдыгы (же каптал);

Демек, жылуулук алмашуунун кыймылдатуучу күчү болуп, температуралардын айырмасы эсептелет, б.а. Δt канчалык чоң болсо, жылуулук

өткөргүчтүк ошончолук чоң болот. Жогоруда көрсөтүлгөн катыштан көрүнүп тургандай берилүүчү жылуулуктун саны (Q) материалдын жылуулук өткөрүмдүүлүгүнөн көз каранды болгон жылуулук өткөрүмдүүлүк коэффициентинин (λ) өсүшү менен жогорулайт. Аба үчүн $\lambda = 5.8 \cdot 10^{-5}$, суу үчүн $- 1.4 \cdot 10^{-3}$, айнек үчүн $- 2.0 \cdot 10^{-3}$, жез үчүн $- 0.92$ кал\с·см·град.

Кыймылсыз катуу тегиздик менен суюктуктун жана газдын агымдарынын ортосундагы жылуулук алмашуу табийгый агымдардын кыймылынын (табийгый конвекция) жана ошондой эле механикалык аралаштыруунун (аргасыз конвекция) негизинде ишке ашат.

Жылуулук өткөрүүгө ысытууда, муздатууда жана ошондой эле буулардын конденсациясына көптөгөн факторлор таасир этет. Бул операциялар жылуулук өткөрүү режимин, жылуулук алып жүрүүчүлөрдүн жаратылышын жана анын агымдарын, прибордун конструкцияларын туура тандодо ж.б. жакшы ишке ашат.

1.3. Ысытуу

Спиртовка же газ горелкасында түздөн түз ысытууда термикалык жактан туруктуу материалдардан (металл, термикалык туруктуу же кварц айнектери) жасалган идиштер гана колдонулат. Ысытуу- идиштин бетин үзгүлтүксүз бир калыпта горелка менен жылытуу аркылуу жүргүзүлөт

Электр плиталарын колдонуу (өзгөчө жабык түрдөгү) түздөн түз ысытуунун коркунучсуз варианты болуп эсептелет. Бирок ал жеңил күйүүчү суюктуктарды ысытууда колдонулбайт. Түздөн түз ысытуунун ыңгайлуулугу болуп, жылуулук булактарынан тез сууруп алуу эсептелет.

Температуралык режимди жөнгө салып туруу үчүн ар түрдүү мончолор колдонулат.

Мончолордун эң эле жөнөкөй түрү болуп аба мончосу эсептелет (сүр. 4, а).

Аба, жылуулукту начар өткөрөт, ошол себептен аба мончосунун жана реакциялык массанын температурасын жөнгө салып туруу өтө оор. Негизинен реакциялык массаны 100°C да ысытууга мүмкүн болуучу буу мончосу көбүрөөк колдонулат. Органикалык синтездерде көбүрөөк пайдаланылган кум мончосун (майда кум менен толтурулган металл чашкасын) температуранын бардык диапозондорунда ысытууга болот. Бирок, бул учурда да температураны жөнгө салып туруу оңой эмес, себеби жергиликтүү ысып кетүүлөрдүн негизинде күтүлбөгөн жана керексиз натыйжаларга алып келиши мүмкүн.

Жергиликтүү ысып кетүүлөрдөн кутулуу үчүн суюктук мончолору пайдаланылат. Көбүрөөк колдонулганы $20-100^{\circ}\text{C}$ жеңил ысытууга мүмкүн болгон суу мончосу. Температураны жөнгө салуу негизинен терморегулятор менен туташтырылган контакттык термометрлерди колдонууда ишке ашат (сүр. 4,б). Суу (жана буу) мончолорун колдонууда реакциялык масса-

Төмөнкү температурага кургак муздун (катуу CO_2) ацетондогу (-80°C), этанолдогу (-75°C), эфирдеги (-99°C) ж.б. эритмелерин колдонууда жетүүгө болот. Мындай муздатуучу мончолор үчүн мончолордун жылуулугун сактоосун камсыз кылуучу, түбү эки каттуу жана жылуулукту сактоочу атайын идиштер (сүр. 5,а) же вакуумдалган Дьюардын идиштери (сүр. 5,б) колдонулат.

Суюк азоттун эритмеси дагы жакшы муздатуучу мончолорду берет. Суюк азоттун ($T_{\text{б.э.}} = -196^\circ\text{C}$) өзү өзгөчө шарттарда гана колдонулат.

Кургак муз, суюк азот жана алардын негизинде жасалган мончолорду колдонууда үшүккө чалдыкпоо үчүн этияттыкты сактоо керек.

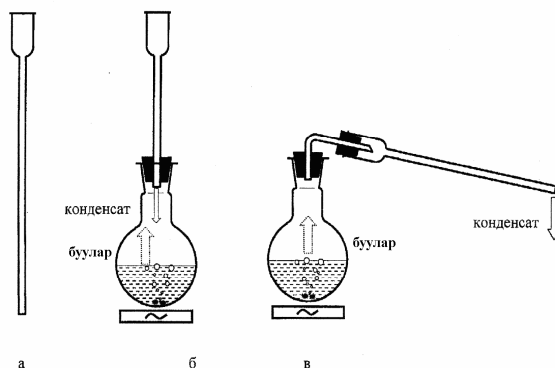


Сүр. 5

1.3.3. Конденсация

Реакцияга кирген аралашмаларды ысытууда учуучу заттардын буулануусу жүрөт, аларды кайрадан баштапкы калыбына келтирип же тескерисинче реакциянын жүрүү зонасынан четтетүү керек. Мындай багытта учуп кеткен суюктуктарды конденсациялоого арналган муздаткычтарды колдонушат.

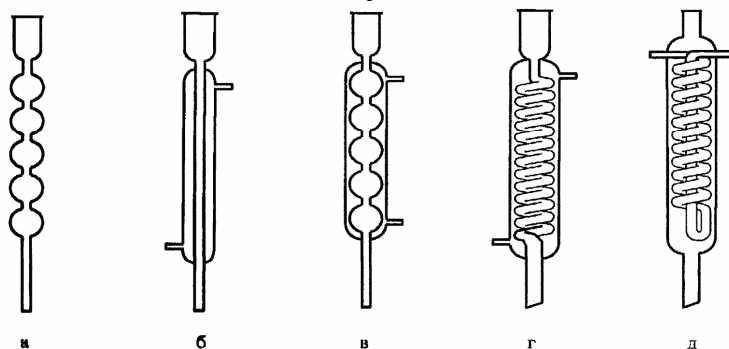
Эң жөнөкөй муздаткыч болуп температурага туруктуу келген айнектен жасалган кадимки түтүктү элестеткен аба муздаткычы эсептелет (сүр. 6,а). Ал конденсатты реакциялык массага кайтарып келүү үчүн колдонулуп, тескери муздаткыч (сүр. 6,б), же бууларды бөлүп чыгаруу үчүн колдонулуп, төмөндөөчү (же ылдый кетүүчү) деп аталат (сүр. 6,в).



сүр.6

Буунун жана конденсаттын агымдары мындай түз түтүктөрдө ламинардуу (тегиздикке параллелдүү), жылуулук алмашуу жылуулук өткөрүү

механизми менен гана ишке ашырылып эффективдүүлүгү төмөн болот. Ушул себептен түз муздаткычтар тескери муздаткыч катары шарик түрүндөгү муздаткычтарга караганда көбүрөөк колдонулат (сүр. 7,а). Шар түрүндөгү муздаткычтарда буунун жана конденсаттын агымдары турбуленттүү (баш аламан) болуп, натыйжада жылуулук өткөрүмдүүлүктүн механизми көбүрөөк таасир берүүчү – конвективдүү муздаткычка алмашат. Аба – кургак муздаттуучу агент болгондуктан, аба муздаткычтарын жогорку температурада кайноочу ($T_{\text{кай}} > 150^{\circ}\text{C}$) суюктуктар менен иштөөдө гана колдонулат.



сүр.7

Түз түзүлүшкө ээ болгон муздаткычтын бири болуп Либихтин муздаткычы (сүр.7,б) эсептелет. Кайноо температурасы 150°C тан төмөн болгон заттарга муздатуучу агент катарында агын суу колдонулат. Либихтин муздаткычы төмөн кетүүчү муздаткыч катары кенири колдонулат, бирок тескери муздаткыч катары колдонуу эффективдүү эмес, ушул себептен кайноо температурасы 100°C тан жогору кайнаган суюктуктар үчүн гана колдонулат. Ылдый кетүүчү эң жакшы муздаткыч болуп, жылуулук алмашуу бети чоң, оролгон (сүр 7,г) (змеевиковый) муздаткыч эсептелет. Либихтин муздаткычына салыштырмалуу жакшы муздаткыч болуп, шар түрүндөгү суу муздаткычы эсептелет (сүр. 7,в). Тескери муздаткычтын дагы бир түрү - Димроттун муздаткычы (сүр. 7,д). Мында муздаткычтын ичинде жайланышкан ички муздатуунун оригиналдуу түзүлүшү сунушталган.

Буулардын толук конденсацияланышына жетүү оңой маселелерден эмес, бул маселени чечүү үчүн түзүлүшү жөнөкөй эмес муздаткычтардын ар түрдүү конструкциялары жасалган. Муздаткыч канчалык эффективдүү болсо, анын жасалышы да кыйыныраак жана баасы да кымбатыраак деген эреже бар. Ошондуктан көпчүлүк максатта көбүрөөк жөнөкөй түзүлүштөгү түз агуучу жана шар сымал муздаткычтарды колдонушат.

Суу менен муздай турган муздаткычтарды колдонууда, анын көйнөгүнүн сырткы бетинде атмосфералык ным конденсацияланып, колбанын ичине кирип кетиши мүмкүн экенин эстен чыгарбоо керек. Ошондуктан муздаткычтын көйнөгүнөн ылдый чыпкалоочу кагаздан жең жасап кийгизишет.

1.4. Температураны өлчөө жана жөнгө салуу

Жогоруда белгиленгендей, синтез учурунда процесстин термикалык режимин жөнгө салып туруу зарыл. Реакциялык массаны температурасын байкоо үчүн көпчүлүк учурда термометрлерди колдонушат. Лабораториялык шарттарда негизинен -39°C тан (сымаптын кристаллдашуу температурасы) төмөн болбогон жана 350°C тан ($T_{\text{б.э.}} = 357^{\circ}\text{C}$) ашпаган температураларды өлчөөдө сымап термометрлери колдонулат.

-70 тен $+70^{\circ}\text{C}$ ка чейин диапозонду өлчөөдө этанол менен толтурулган термометрлер колдонулат. Спирттин сынуу бурчу, айнектин сынуу бурчу менен бирдей болгондуктан, суюктукту кызыл же көк түскө боешот. 350°C тан ашкан температураны өлчөөдө көпчүлүк учурда каршылык же биметаллдык термометрлерди колдонушат, бирок мындай ысытуу органикалык синтезде көп кездешпейт.

Көпчүлүк учурда реакциялык массаны туруктуу температурада узак убакытка чейин кармап турууга туура келет. Реостат же трансформаторду иштетип, ысытуучу мончого жылуулуктун киришин чектөө менен керектүү режимди кармоого болот. Бирок атайын контакттык термометрлерди колдонууда, температураны жөнгө салуу өтө оңой болот. Жылыткыч жана контакттык термометр терморегуляторго туташтырылат (сүр.4,б). Мончодо керектүү температуранын чегине жеткенде ысытууну токтотуп, муздап калган учурда кайра ысытышат.

Төмөнкү температураны жөнгө салуу көпчүлүк учурда татаал. Реагенттерди кошуу ылдамдыгынын натыйжасында экзотермикалык реакцияларды жөнгө салуу менен ишке ашырууга болот. Бул учурда жылыткычтын ролун химиялык реакциянын өзү аткарат.

1.5. Органикалык синтез үчүн прибор

Органикалык бирикмелердин синтезин ишке ашыруучу прибордун түзүлүшү реакциянын продуктысын алууга алып келүүчү ирээттүү операцияларга жана анын мүнөзүнө көз каранды. Ар бир операцияны ишке ашырууда аспаптардын белгилүү бир түрү колдонулат жана реакциялык идишке ар түрдүү тетиктер бириктирилет, мисалы: муздаткычтар, термометрлер, аралаштыргычтар ж.б. жабдууларды бири-бири менен бириктирүүдө тыгындар же шлифтер колдонулат. Көбүнчө резинадан жасалган же сырты капталган тыгындар колдонулат.

Азыркы мезгилдеги лабораторияларда резинадан жасалган же сырты капталган тыгындар аз колдонулуп, алардын ордуна шлифтелген тыгындар кеңири колдонулат.

Синтез жүрүүчү аспаптарды чогултуу, адатта лапка деп аталуучу бекиткичтердин жардамы менен ишке ашат. Лапкалар штативке муфтанын жардамы менен байланыштырылып, муфтанын ачык жагын дайыма өйдө каратып бекитүү керек. Айнек идиштердин сынуусун алдын алуу үчүн лапкалардын кармоочу бөлүктөрү резина менен капталышы керек.

Реакция жүрүүчү аспаптарды чогултууда сынууга (же бузулууга) алып келүүчү чыңалуу жана деформациялардын болбошуна көз салуу керек.



сүр.8

Ошондуктан аспаптарды анча бекем эмес жана колбалар айлангандай кылып кармагычка бекитүү керек. 8 Сүрөттө органикалык синтезде колдонуулучу муздаткычтан жана тегерек түптүү колбадан турган стандарттык аспап келтирилген.

Текшерүү суроолору

1. Синтезди жүргүзүү үчүн кандай операциялар негизги болуп эсептелет?
2. Органикалык синтезде колдонуулучу реакциялык идиштердин кандай түрлөрү белгилүү?
3. Органикалык реакцияларды жүргүзүүдө кандай шарттарды аткаруу керек?
4. Эмне себептен реакциялык массаны аралаштыруу керек?
5. Эмне себептен синтезде көбүрөөк колдонуулучу операцияларга ысытуу жана муздатуу кирет?
6. Жылуулук өткүрүмдүүлүк механизми боюнча берилүүчү жылуулуктун саны (Q) кандай факторлордон көз каранды?
7. Кыймылсыз катуу беттин тегиздигинин жана суюктуктун же газдын ортосундагы жылуулук алмашуу кандай агымдардын жана жолдордун негизинде ишке ашат?
8. Ысытуу, муздатуу жана буунун конденсациясы учурунда жылуулук өткүрүүгө кандай факторлор таасир этет?
9. Эмне себептен түз ысытууда үстү жабык электр жылыткычтарын колдонуу коркунучсуз?
10. Температуралык режимди жөнгө салып турууда кандай мончолор колдонулат?
11. Кандай мончолордун жардамы менен жергиликтүү ысып кетүүдөн сактанууга болот?
12. 200-259°C ка чейин реакциялык массаны ысытууда мончолордун кандай түрлөрү колдонулат?
13. Реакциялык идишти муздатуу жолдору эмнеден көз каранды?
14. Реакциялык массаны 0°C га чейин кантип муздатууга болот?

15. Муздаткычтар кандай максатта жана алардын кандай түрлөрү колдонулат?

16. Органикалык синтезди жүргүзүүчү аспаптардын түзүлүшү эмнеден көз каранды?

№2. Лабораториялык иш

Тема: Органикалык бирикмелерди заттарды тазалоо жана бөлүп алуу

Максаты: Студенттерди реакциялык массаны чала продуктунун бөлүнүү стадиясында иштетүүгө үйрөтүү

Жабдылышы:

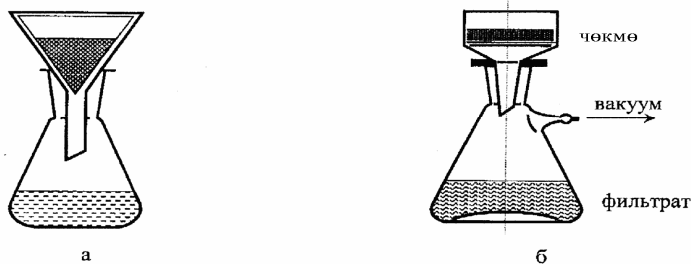
Химиялык идиштер: Бюнзендин колбасы, бөлүүчү куйгуч, колбалар, бөлүүчү бөлүгү бар муздаткыч (аллонжу менен) жана кабыл алгыч.

Теориялык бөлүгү

Синтез бүткөн учурда реакциянын продуктыларын эриткичтерден, реакцияга кирбей калган реагенттерден жана кошумча заттардан бөлүп алуу керек. Химиялык заттарды тазалоо жолдору ар түрдүү болуп, аларды туура пайдалануу алынуучу продуктунун тазалыгына абдан таасир берет. Тазалоо методдорун тандоо көп факторлордон көз каранды, мисалы: заттын агрегаттык абалынан, ар кандай эриткичтерде эригичтигинен, химиялык касиеттеринен ж.б. Органикалык синтезде газ түрүндөгү продуктылар салыштырмалуу аз санда кездешет.

2.1.1. Чыпкалоо жана сордуруп алуу

Эгерде реакциянын кристаллдык продуктусу реакциялык массада эрибесе же тескерисинче, баалуу эритмеден эрибеген аралашмаларды бөлүп алууда чыпкалоо методу колдонулат. Жөнөкөй чыпкалоо куйгучтун жана чыпкалоочу кагаздын (чыпкалоочу кагазды төрткө бүктөп, конус түрүнө келтирип куйгучка киргизиш керек, сүр. 9,а) жардамы менен ишке ашат. Суюктуктун чыпка аркылуу өтүшү чыпкаланып жаткан аралашманын салмагынын таасири аркылуу гана жүрөт, ошол себептен чыпкалоо ылдамдыгы аз, жана чөкмөнүн пайда болушу практика жүзүндө мүмкүн эмес.



сүр. 9

Кристалл түрүндөгү реакциянын продуктыларын бөлүп алуу негизинен соруп алуу аркылуу жүргүзүлөт. Ал үчүн Бюхнердин куйгучунан жана Бюнзендин колбасынан турган атайын аспап (сүр.9,б) колдонулат.

Бюнзендин колбасынын көлөмү чыпкалануучу суюктуктун көлөмүнөн

чоң болушу керек. Чыпкалоо үчүн колдонулган колбалардын боору калың болгондуктан аларды ысытууда же муздатууда туруксуз болуп идиштин сынышына алып келет.

2.1.2. Экстракция

Экстракция - бул максат кылган продукту катую заттан же суюктуктан башка суюктуктан жардамы менен аралашпаган фазаларда ар түрдүү бөлүнгөн бирикмелерден алуу. Заттын эки фазага таркашы таркалуу коэффициенти (K) деп аталып, ар бир фазадагы заттардын бирдей концентрацияларынын (C) катышы менен мүнөздөлөт.

$$K = C_A / C_B$$

Тендемеден көрүнүп тургандай, бирикменин эригичтиги баштапкы фазада экстракциялануучуга (C_B) караганда, экстракциялоочу эриткичте (экстрагентте, C_A) жогору. Экстрагентти негизги зат анда аралашмаларга караганда жакшы эригендей кылып тандашат.

Экстрагентти тандоодо төмөнкү принциптерге көңүл бурушат:

- а) экстрагент экстрагирлөөчү эритме менен аралашпашы керек;
- б) экстрагент экстрагирленүүчү аралашма менен химиялык жактан аракеттенишпеш керек;
- в) K коэффициентти максималдуу болушу керек;
- г) ар түрдүү бирдей шарттарда эң төмөн кайнаган эриткичти тандашат.

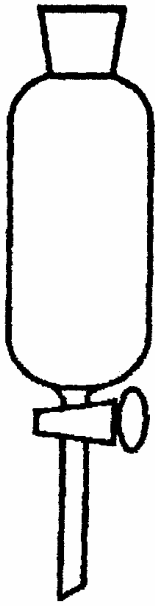
▪ Катую фазадан экстракциялоо

Экстракциянын жөнөкөй учуру катую фазаны эриткич менен аралаштырып, сордуруп алуу менен чыпкалоодон турат. Затты бөлүп алуу даражасы контакт болгон фазалар аралык тегиздиктен көз каранды болуусу бул табийгый көрүнүш. Ошондуктан процесстин эффективдүүлүгүн жогорулатуу үчүн, абдан майдаланган аралашманы (аралаштыруу менен) эриткичтин ашыкчасы менен кайра иштетет. Негизи процессти стаканда жүргүзүшөт, бирок жеңил учуучу суюктуктар менен экстракциялоону ысытууну тескери муздатычы бар колбада жүргүзүшөт (сүр. 8). Бир жолку экстракция $K=100$ болгондо жетиштүү болот. Таркалуу коэффициенти аз маанилеринде эриткичтин жаңы порциялары менен операцияны кайталоо керек.

Суюктуктардан экстракциялоо.

Эритмелерден бирикмелерди дискреттүү экстракциялоо негизинен бөлүүчү куйгучта ишке ашат (сүр. 10) жана силкинүү деп аталат. Экстрагирленүүчү суюктукту аппарата экстрагент менен аралаштырышат, эриткичтин көлөмүнөн анын көлөмү 0,2-0,3 мл болуш керек.

Куйгучту толтуруу коэффициенти (ϕ) 0,4-төн ашпашы керек.



сүр. 10

Бөлүүчү куйгучту тыгын менен бекитип, оң кол менен тыгынын жана моюнун кармап, сол кол менен кранды эркин жылдырууга мүмкүн болгондой кармайт. Куйгучту куйуучу түтүкчөсүн өйдө кылып жылдырып, акырындан **кранды** ачат. Кранды бекитип, куйгучту бир нече жолу силкинтип, кранды кайрадан басымды теңдегени ачат. Куйгучту штативке бекитип, фазаларга бөлүнүшүн күтүп, тыгынды алып салышат. Ылдыйкы фазасын колбага кран аркылуу, жогорку фазасын куйгучтун оозу аркылуу алышат. Негизи операцияны продуктуну толук алуу үчүн бир нече жолу кайталашат. Суюктук – суюк системасын экстракциялоодо катмардын кайсынысы экстрагент жана кайсынысы экстрагирлөөчү экенин унутпоо керек.

2.1.3. Тузду чөктүрүү

Эгерде максат кылынган продукт сууда эресе, анын эригичтигин башка көбүрөөк эриген бирикме менен төмөндөтүүгө болот. Негизинен бул учурда органикалык туздарды (сульфаттарды, хлориддерди жана калийдин, натрийдин, аммонийдин фосфаттарын) колдонушат. Методдун маңызы сууда көбүрөөк эриген туз каныккан учурда эриткичтен азыраак эриген затты сүрүп чыгарып, анын сольваттык катмарын тартып алышында. Тузду чөктүрүүдө тузду заттын эритмесине порошок түрүндө кошушат жана каныккан эритме пайда болгончо аралаштырышат (туздун эришинин токтошу).

2.1.4. Буулантуу

Эгерде катуу зат жетишерлик учуучу эриткичте эресе ($T_{\text{кайн}} 150^{\circ}\text{C}$ чейин) жана экстракциялоо методу эффективдүү эмес болсо, көбүнчө эритменин концентрацияланышы үчүн эриткичти буулантууну колдонушат. Методдун колдонулган жөнөкөй варианты болуп суулуу эритмелерде - чашкада, кээ бир учурларда стаканда кайнатуу менен буулантуу эсептелет. Процессти кайнатууда продукту кристаллдашканга чейин жүргүзүшөт. Жеңил учуучу же жеңил күйүүчү эриткичтерди (мисалы, эфирди) буулантуу керек болсо, 11 сүрөттө келтирилген буулантып айдоонун приборун колдонушат. Негизи эриткичти толугу менен буулантпай, ботко сымал масса пайда болгонго чейин буулантышат, андан кийин суспензияны муздатышып, продуктуну чыпкалоо менен бөлүп алышат. Эгерде аралашманы толугу менен буулантып салышса, алынган калдыкты аралашманы

экстрагирлөөчү жана негизги заттарды эритпеген кошумча эриткич менен иштетишет.

2.2. Реакциялык массадагы суюк заттарды бөлүп алуу

Суюк заттарды бөлүп алуу жолдору негизинен реакциялык массанын фазалык абалына көз каранды. Эгерде реакциялык масса суспензия болсо, анда суюк затты чөкмөдөн бөлүп алат. Суюк аралашмалардан продуктуна алардын өз ара эригичтигине жараша ар кандай ыкмалар менен бөлүп алат. Суюк заттардын өз ара эригичтигинин үч учурун бөлүүгө болот:

1. Суюктуктар бири - бири менен өз ара бардык катышта аралашат.
2. Суюктуктар бири – биринде белгилүү көлөмдө эришет.
3. Суюктуктар өз ара эришпейт.

2.2.1. Буулантып айдоо

Буулантып айдоо реакциянын продуктусу жакшы эриген жана экстракциялоо менен бөлүп алууга болбогон суюк аралашмаларды бөлүүдө колдонулат. Бул метод суюктуктун жана анын бууларынын курамын айырмалоого негизделген. Эки суюктуктун алдындагы буунун басымы (p) алардын молекулалык концентрациясы менен аныкталат. Бул көз карандылык Раулдун законуна баш ийет:

$$p = p_1 n_1 + p_2 n_2$$

мында p_1 жана p_2 – компоненттердин парциалдык басымы;

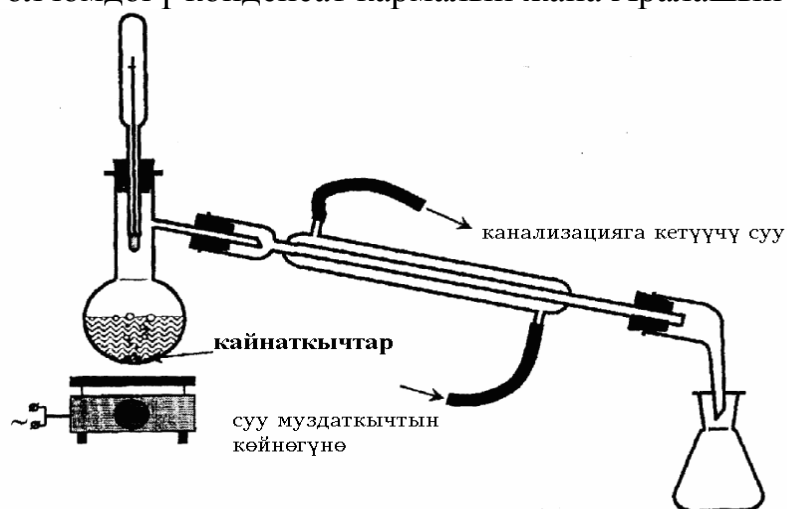
n_1 жана n_2 – алардын массалык үлүшү.

Кадимки (жөнөкөй) буулантып айдоодо, суюктукту буу абалына өткөрүп, прибордун башка бөлүгүндө конденсациялашат. Буулантып айдоону суюктуктарды учуу айырмачылыктарына жараша бөлүп алууда колдонушат. Ошентип, суюктуктардын кайноо температураларынын айырмасы 100°C дан ашкан суюктуктарды бөлүгө болот. Кайноо температураларынын айырмалары аз болгон учурда кайра буулантып айдоону же ректификациялоону колдонушат.

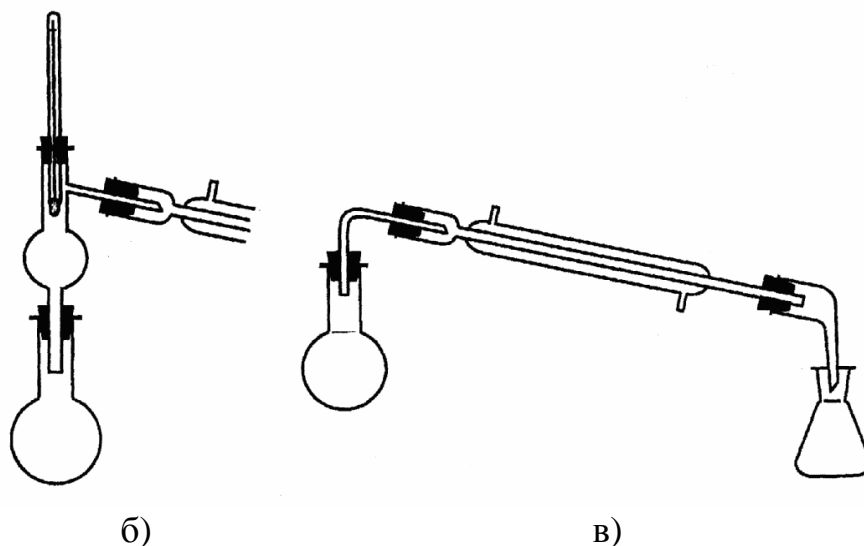
Жөнөкөй буулантып айдоонун стандарттык прибору, буулантып айдоочу колбадан, аллонжу бар муздаткычтан жана кабыл алгычтан турат (сүр. 11,а) буулантып айдоочу колба катарында капталында бөлүүчү түтүкчөсү бар Вюрцтун колбасы колдонулат. Буулантып айдоодо Вюрцтун насадкасы бар колбаны колдонууга болот (сүр.11,б) эгерде буунун температурасын аныктоого муктаждык болбосо, кадимки ийилген бөлгүчтү пайдаланышат (сүр. 11,в).

Колбанын бөлүүчү бөлүгүнө же насадкасына ылдый кетүүчү (1.3.3. главаны кара) бөлүнүүчү буулар үчүн муздаткычты туташтырышат. Көбүнчө бул учурда түз муздаткычтар (сүр. 6,7б) колдонулат, анткени аларда конденсат кармалбайт. Либихтин муздаткычы 150°C дан ашпаган температурада кайнаган гана суюктуктар үчүн колдонуларын эстен чыгарбоо керек. Жогорку температурада кайнаган суюктуктарды буулантып айдоодо түтүкчө менен муздаткычтын бириккен жеринде ички чыңалууга

жана айнектин сынышына алып келет, ушул себептен бул учурда түз буу муздаткычтын пайдаланышат. Шар түрүндөгү ж.б. татаал түзүлүштөгү муздаткычтарды ылдый кетүүчү муздаткыч катарында колдонушпайт, себеби аларда көп өлчөмдөгү конденсат кармалып жана Аралашып кетет.

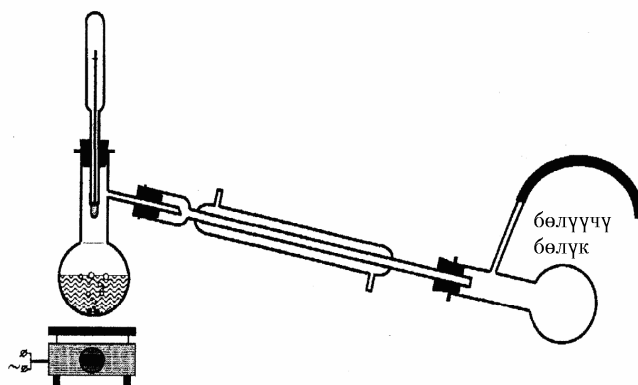


сүр. 11 а



сүр. 11 б, в

Муздаткычка кабыл алгычты бириктирүүдө **аллонжду** (ийилген түтүкчөнү) колдонушат, ал фракцияларды өз учурунда бөлүп алууда, конденсаттын кабыл алгычка түз түшүшүндө мүмкүнчүлүктөрү чоң болуп, прибор менен иштөөдө ыңгайлуу. Кабыл алгыч катары көпчүлүк учурда Эрленмейердин колбасы колдонулуп, учуучу суюктуктарды буулантып айдоодо аны суу менен же муздуу суу менен муздатып турат. Жеңил күйүүчү суюктуктарды (ЛВЖ) буулантып айдоодо кабыл алгычты муздаткычка же аллонжго жылчыксыз туташтыруу жана буунун бөлүнүүсүн камсыз кылуу керек. Бул учурда, кабыл алгыч катары бөлүүчү түтүкчөсүнө резина шлангы туташтырылган Вюрцтун колбасы колдонулуп, шланг аркылуу буулар коркунучсуз орунга бөлүнөт (сүр. 12). Мындай прибор мисалы, диэтил эфири буулантып айдоо үчүн колдонулат.



Сүр.12

Буулантып айдоо процесси төмөнкүдөй жүрөт. Вюрцтун колбасына суюктукту ($\varphi = 0,66$) куюп, бир калыпта кайноону жана коркунучтуу ысып кетүүлөрдөн сактоону камсыз кылуу үчүн, бир нече «кайнаткычтарды» салышат. Колбаны жылыткычтан өтө өйдө болбогондой кылып орнотушат. Ошол эле учурда колбаны жылыткычтын үстүндө түздөн – түз ысытууга болбойт, себеби колба жарылып кетиши мүмкүн. Колбаны прибор толугу менен чогулган гана учурда ысытууга болот. Конденсаттын (же дистиллятын) түшүү ылдамдыгы секундасына 2 тамчыдан ашпоосу керек. Жеңил күйүүчү суюктуктарды буулантып айдоодо колбаны эфирдин бууларынын жарылып кетишинен сактануу максатында, электр жылыткычтарынын түздөн түз катышуусу жок ысык суу мончосунда ысытуу керек. Эфирдин оор бууларын бөлүүдө кабыл алуучу колбага полго чейин түшүрүлгөн түтүкчө туташтырылган. Бөлүнгөн буулардын температурасын сымап шариги Вюрцтун колбасынын бөлүүчү бөлүгүнөн 4-6 мм ылдый орнотулган термометр аркылуу аныкташат.

Таза зат $1-2^{\circ}\text{C}$ тегерегинде ($5-8^{\circ}\text{C}$ тегереги деле болот) буулантып айдалып, заттардын аралашмасы температуранын кеңири интервалында буулантып айдалат.

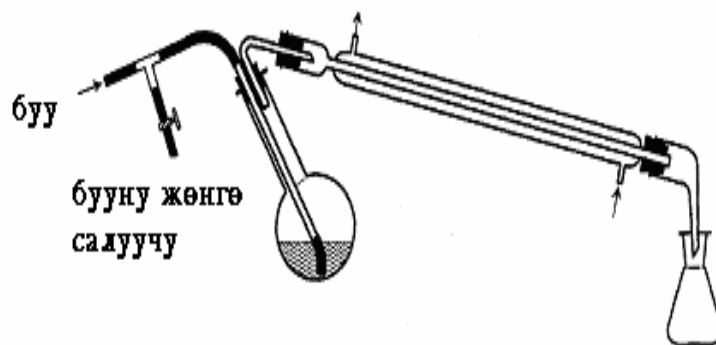
Коопсуздук эрежеси боюнча суюктуктарды толугу менен буулантып айдоого тыюу салынат. Буулантып айдоону колбанын ичиндеги калдык колбанын көлөмүнөн 5% тен аз эмес калган учурда токтотушат.

Суу буусу менен буулантып айдоо

Суу буусу менен буулантып айдоону, суюктуктар эрибеген же бири-бири менен бир аз аралашпаган учурда колдонушат. Бул учурда Раулдун закону колдонулбай, башка законго баш ийет:

$$p = p_1 + p_2$$

Аралашманын жалпы бууларынын серпилгичтиги (p), таза түрүндө алынган компоненттин бууларынын серпилгичтигинен чоң жана кайноо башталгандагы $p_{\text{крит}}$ чоңдугу кичине азыраак температурада башталат. Аралашма 100°C дан төмөнкү температурада буулантып айдалат. Ошондуктан метод жөнөкөй буулантып айдоодо ажырап кетүүчү суюктуктарды бөлүүдө колдонулат.



Сүр.13

13- Сүрөттө көрсөтүлгөн суу буусу менен буулантып айдоонун прибору, буунун генераторунан, буу өткөрүүчү түтүктөн, буулантып айдоочу колбадан, муздаткычтан, аллонж жана кабыл алгычтан турат. Прибордун жөнөкөй буулантып айдоо прибору (сүр.11,а) менен көп окшош жактары бар. Буу генератору (буу пайда кылуучу) – көлөмү чоң жалпак түптүү колбаны элестет, ушул эле максатта металлдан жасалган колбаларды жана атайын конструкциядагы буу пайда кылуучуларды колдонушат. Колба бөлүүчү түтүкчө жана колбанын түбүнө чейин жетүүчү сактоочу түтүкчө менен жабдылышы керек. Сактоочу түтүкчө колбадагы басымды жөнгө салуу үчүн колдонулат. Буу бөлүүчү түтүкчө реакциялык массага берүүдө бууну жөнгө салуу жана прибордун басымын бир калыпта кармоо үчүн кармагыч менен бекитилген түтүкчө менен жабдылышы керек. Буу бөлүчү буулантылып жаткан суюктукта буунун бирдей таркалышы үчүн колбанын түбүнө чейин жетиши керек.

Буулантып айдоону сууда эрибеген продуктунун май сыяктуу бөлүкчөлөр болуп бөлүнүшү токтогонго чейин улантышат. Эгерде аз эриген эритме суюлтулган эритмени пайда кылса, буулантып айдоонун бүтүшүн дистилляттагы органикалык бирикмелердин башка заттар менен сапаттык реакциялары болбогонунан билишет.

Буулантып айдоону токтотууда буу пайда кылуучу колбаны алып салып, андан кийин реакциялык массанын буу генераторуна кирип кетишинен сактоо иретинде аны өчүрүшөт. Жогоруда көрсөтүлгөн бирикмелерди бөлүү методдору заттарды алуудагы акыркы стадия болуп эсептелбейт. Синтездин узак процесси продуктуну тазалоо менен токтойт.

Катуу органикалык заттарды тазалоо. Кайра кристаллдаштыруу

Катуу заттарды тазалоодо көбүрөөк колдонулган метод болуп кайра кристаллдаштыруу эсептелет. Кайра кристаллдаштырууда эреже боюнча, затты эритип, кристаллдаштыруу үчүн эритмени даярдап (түссүздөндүрүп, эрибеген бөлүкчөлөрүн бөлүп), алынган кристаллдарды чыпкалап жана таза эриткич менен чайкоо керек.

Кристаллдаштыруу үчүн эритмени төмөнкү принциптерге таянып тандашат. Заттар кадимки шартта (же муздатууда) эриткичте чектелген түрдө жана ысытууда жакшы эриши керек.

Кайра кристаллдаштыруу катуу заттарды тазалоонун жалгыз жолу эмес. Жеке кристаллдык бирикмелерди алууда сублимациялоону, балкып эриген аралашмалардан кристаллдаштырууну жана хроматографияны колдонушат, бирок бул методдор кайра кристаллдаштырууга салыштырмалуу бир кыйла кыйыныраак.

Суюк бирикмелерди тазалоонун негизги методу болуп буулантып айдоо эсептелет.

Текшерүү суроолору

1. Химиялык бирикмелерди тазалоонун кандай жолдору белгилүү?
2. Тазалоо методдорун тандоо кандай факторлордон көз каранды?
3. Реакциянын кристаллдык продуктуларын бөлүп алуу кандай жолдор менен ишке ашат?
4. Экстракция деген эмне жана эмне үчүн колдонулат?
5. Таркалуу коэффициенти (K) деген эмне жана кандай катыштар менен мүнөздөлөт?
6. Экстрагентти тандоодо кайсы принциптерге таянышат?
7. Суюк жана катуу фазалардан экстракциялоонун мааниси эмнеде?
8. Кайсы учурларда тузду чөктүрүүнү пайдаланышат жана анын мааниси эмнеде?
9. Кайсы учурда реакциялык массаны буулантууну жүргүзүшөт?
10. Суюктуктарды бөлүү жолдорун тандоо эмнеден көз каранды?
11. Суюктуктардын өз ара эригичтигинин кандай учурларын бөлүүгө болот?
12. Органикалык синтезде буулантып айдоону кандай максатта колдонушат?
13. Кайсы учурларда суунун буусу менен буулантып айдоону колдонушат?
14. Катуу заттарды тазалоодо методдордун ичинен кайсынысы көбүрөөк колдонулат?
15. Кайра кристаллдаштыруу методу эмнеге негизделген жана эриткичтерди тандоодо кандай негизги принциптерге таянышат?

№3. Лабораториялык иш

Тема: Органикалык бирикмелерди идентификациялоо

Максаты: Студенттерди синтезделген жана тазаланган продуктыларды идентификациялоого, б.а. структурасын табууга үйрөтүү.

Жабдылышы:

Химиялык идиштер: Бюнзендин колбасы, бөлүүчү куйгуч, колбалары, бөлүүчү бөлүгү бар (аллонжу бар) муздаткыч жана кабыл алгыч.

Теориялык бөлүгү

Синтезделген жана тазаланган продуктуну сөзсүз түрдө идентификациялап, б.а. алардын структурасын аныктоо керек. Бул үчүн көбүнчө физикалык мүнөздөмөлөр: балкып эрүү жана кайноо температурасы, тыгыздык, сынуу бурчунун көрсөткүчтөрү, о.э. ИК-, УКК, ЯМР-спектрлеринин электромагниттик нурларын жутулуу жөндөмдүүлүктөрү колдонулат. Көпчүлүк учурда затты экинчи жолку тазалоодон кийин физикалык мүнөздөмөлөрү өзгөрбөсө затты таза деп эсептешет.

Мурунураак синтезделген бирикмелерди кийинки алынган физикалык мүнөздөмөлөрүн химиялык адабияттардагы маалыматтар менен салыштыруу жетиштүү. Заттардын көбүрөөк маанилүү физикалык мүнөздөмөлөрү болуп балкып эрүү жана кайноо температуралары эсептелип, аларды аныктоо эң жөнөкөй болот.

Ар бир органикалык бирикме туруктуу физикалык касиеттер менен мүнөздөлөт да көпчүлүк учурда басым менен температурадан көз каранды болот. Бул физикалык касиеттердин ичинен жеңил аныкталганы, балкып эрүү жана кайноо температуралары, сынуу бурчунун көрсөткүчтөрү жана тыгыздык, ошондуктан химиялык адабияттарда, окуу куралдарында, маалымат китепчелеринде жана атайын таблицаларда кээ бир бирикмелер үчүн бул физикалык мүнөздөмөлөр келтирилген.

Берилген заттын таза экенин аныктоонун жөнөкөй жолу, анын физикалык көрсөткүчтөрүн аныктап, адабияттардагы маалыматтар менен салыштыруу. Көпчүлүк учурда кристаллдык заттын тазалыгын аныктоо үчүн анын балкып эрүү температурасын аныктоо, ал эми суюктуктардын тыгыздыгын, кайноо температурасын жана сынуу бурчун аныктоо жетиштүү.

Таза зат белгилүү бир температурада чукул балкып эрийт. Заттагы аралашмалар таза зат менен анда санда гана катуу эритмелерди пайда кылат, алар текши эмес таркалышынын негизинде заттын балкып эриши тез болбой, температуралардын ар түрдүү интервалында (бир нече градуска чейин) жана таза заттын учурундагыга караганда, толук балкып эрүү төмөнкү температурада жүрөт. Жыйынтыктарды салыштырууда сөзсүз кайра кристалдаштыруу жүргөн эриткичти көрсөтүү керек. Затты жетишерлик таза деп, кайра тазалоодон кийин, алардын константалары өзгөрбөсө эсептөөгө болот.

Тажрыйбалык бөлүгү

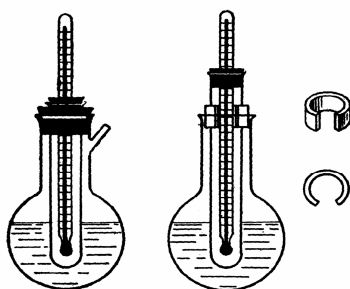
3.1. Балкып эрүү температурасын аныктоо

Балкып эрүү температурасы деп, катуу фазанын суюк фазага өткөн температуралардын диапозону аталат. Заттардын аралашмалары, жеке бирикмелерге салыштырганда төмөнкү температурада балкып эриши белгилүү, ошондуктан алынган температуранын маалыматта берилген

температурадан четтеши алынган продуктунун тазалыгынын негизги мүнөздөмөсү болуп эсептелет.

Балкып эрүү температурасын аныктоо үчүн Тиленин приборун колдонушат. Термометрди жылуулук берүүчү чөйрөгө салышат, жылуулук берүүчү чөйрө катары диалкилфталат, силикон же парафин майы, кээ бир учурда күкүрт кислотасы да колдонулат. Затты диаметри 1мм болгон капиллярга салышат.

Үлгүнү даярдоо төмөнкүдөй жүрөт. Узундугу 6-8 мм болгон капиллярдын бир жагын айнек тамчысы пайда болгонго чейин спиртовканын жалыны менен ширетишет. Андан кийин заттын кичине бөлүгүн, таза катуу тегиздикке коюшат. Капиллярдын ширетилбеген жагы менен заттын катмарын койгулоо менен ичине шыкайт. Андан кийин капиллярдын ачык жагын өйдө каратып, айнек түтүкчөсүнө салынган капиллярды бир нече жолу катуу тегиздикке койгулашат. Бул учурда, капиллярдын ичине чогулган зат капиллярдын түбүнө шыкалат. Капиллярдагы заттын бийиктиги 4-6 мм ден ашпашы керек. Ушундан кийин балкып эрүү температурасын аныктоого үлгү даяр болот (сүр. 14).



Сүр. 14. Балкып эрүү температурасын аныктоочу прибор.

Даярдалган капиллярды балкып эрүү температурасын аныктоо үчүн, прибордун капталындагы бөлүгүнө заттын үлгүсү термометрдин шариги менен бир деңгээлде тургандай кылып киргизишет. Приборду спиртовканынын жалынында, температуранын ылдамдыгы мүнөтүнө 4-6 °С дан ашпагандай ысытып, катуу фазанын суюк фазага айлануу температурасынын интервалын белгилешет.

3.2. Кайноо температурасын аныктоо

Тазаланган суюк заттын кайноо температурасын буулантып айдоо учурунда аныкташат (2.2.1. главаны кара). Буулантып айдалып жаткан заттын кайноо температурасынын интервалы кичине (5°С-дан ашпаган) болсо, анын тазалыгынын жакшы көрсөткүчү болуп эсептелет.

Текшерүү суроолору

1. Синтезделген органикалык заттарды идентификациялоо үчүн кандай физикалык мүнөздөмөлөр колдонулат?

2. Органикалык заттын электромагниттик нурланууга жутулуу жөндөмдүүлүгү кандай маалыматтарды берет?
3. Кайсы учурда зат таза деп эсептелет?
4. Мурунураак синтезделген бирикмелердин кайсы физикалык мүнөздөмөлөрүн салыштыруу жетиштүү?
5. Жаңы синтезделген бирикменин түзүлүшүн аныктоодо эмне себептен көбүнчө кайноо жана балкып эрүү температураларын пайдаланышат?
6. Балкып эрүү температурасы деген эмне?
7. Балкып эрүү температурасын аныктоодо кайсы прибор колдонулат?
8. Үлгүнүн балкып эрүү температурасын аныктоо даярдыгы кандай жүрөт?
9. Тазаланган суюктуктун кайноо температурасын кантип аныкташат?
10. Заттын кайноо температурасынын кандай интервалы анын тазалыгынын жакшы көрсөткүчү болот?

№4. Лабораториялык иш

Темасы: Органикалык заттардын сапаттык элементтик анализи

Максаты: Студенттерге берилген бирикмелердеги элементтерди аныктоого үйрөтүү

Жабдылышы: Саат айнектери, газ бөлүүчү түтүкчөсү бар пробирка, спиртовка, реактивдер.

Химиялык идиштер: Саат айнектери, газ бөлүүчү түтүкчөсү бар пробирка.

Химиялык реактивдер: Глюкоза, жездин оксидинин порошогу, акиташ же барит суусу, металл түрүндөгү натрий, дистирленген суу, коргошундун нитраты, натрийдин нитропруссидинин эритмеси, жез купоросу, туз жана азот кислоталары, жез зымы.

Теориялык бөлүгү

Сапаттык элементтик анализ органикалык заттарды идентификациялоонун бир методу болуп саналат. Негизги максаты болуп тигил же бул бирикмени пайда кылган элементтерди аныктоо эсептелет. Алар: көмүртек, суутек, кычкылтек, азот, күкүрт жана галогендер.

Органикалык химияда атомдор бири-бири менен коваленттик байланыш менен байланышкандыктан, ал молекулаларды иондук бирикмелерди же жөнөкөй заттарды пайда кылуу менен бузуу керек. Пайда болгон иондук бирикмелерди же жөнөкөй заттарды, белгилүү болгон аналитикалык реакциялардын жардамы менен оңой эле аныктоого болот. Ал үчүн органикалык затты металл түрүндөгү натрий менен кычкылдандырат же болбосо балкытып эритет.

Органикалык бирикмени толугу менен атмосферада катализатордун катышуусунда (мисалы, ванадийдин оксиди V_2O_5) таза кычкылтек менен күйгүзүү баалуу аналитикалык метод болуп эсептелет. Бирикменин накта массасын күйгүзгөндө, пайда болгон оксиддерди тартып, өлчөгөндөн кий-

ин анын эмпирикалык формуласын эсептөөгө болот. Мындай анализ менен катышкан кычкылтектин санын аныктоого мүмкүн болбогондуктан, аны массалардын айырмасы боюнча аныкташат. Кычкылтектин бар болуусун спектралдык методдор менен текшерүүгө болот.

Бирикменин эмпирикалык формуласынан так молекулярдык формуласына өтүү үчүн, анын жакындаштырылган молекулярдык массасын аныктоо жетиштүү. Төмөндө келтирилген маселеде молекулярдык масса Растанын методу менен белгиленген. Растанын методу таза затка (эриткичке) кандайдыр бир аралашманы (эритилген заттарды) кошууда, анын балкып эрүү (тоңуу) температурасынын төмөндөшүнө негизделген. Төмөнкү келтирилген теңдемени жакындаштырылган молекулярдык массаны тоңуу точкасынын төмөндөшү боюнча эсептөөдө колдонулат. Ал ар бир эриткичке тиешелүү криоскопиялык константаларды камтыйт. Константа канчалык чоң болсо, эриген заттын белгилүү молун кошууда эриткичтин тоңуу точкасы ошончолук төмөндөйт. Демек, чоң криоскопиялык константаларга ээ болгон эриткичтерди колдонууда молекулярдык массаны аныктоо тагыраак болот. Бул максатта кеңири колдонулган эриткич болуп, камфора эсептелет, анын криоскопиялык константасы 39,7.

$$\text{эриген заттын молекулярдык массасы} = K_f \frac{1000w_2}{\Delta T w_1}$$

K_f – эриткичтин криоскопиялык константасы (балкып эрүү температурасы төмөндөгөн, ашыкчасы менен катышкан таза зат); w_2 – аралашмадагы эриген заттын саны (г); w_1 – аралашмадагы эритменин саны (г); ΔT – (таза эриткичтин балкып эрүү температурасы) – (аралашманын балкып эрүү температурасы).

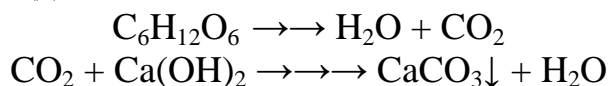
Тажрыйбалык бөлүгү

4.1. Органикалык заттагы көмүртек менен суутекти аныктоо

Саат айнекчесинде (часовое стекло) бирдей көлөмдө аныкталып жаткан органикалык затты (мисалы, глюкозаны) жана жездин оксидинин порошогун аралаштырат. Аралашманы кургак пробиркага салып, оозун газ чыгуучу түтүкчө менен бекитет. Пробирканы штативке тигинен бекитип, газ чыгуучу түтүкчөнүн учун башка бир нече миллилитр акиташ суусу же барит суусу бар пробиркага түтүкчө кичине суюктукка малынып тургандай салат. Аралашманы адегенде бир аздан ысытып, андан кийин күчөтүп ысытат.

Пробирканын боорунда суунун тамчыларынын жана чөкмө катары көмүр кычкыл кальцийдин чөгүшү менен көмүр кычкыл газынын пайда болушун байкашат.

Реакциянын теңдемеси:

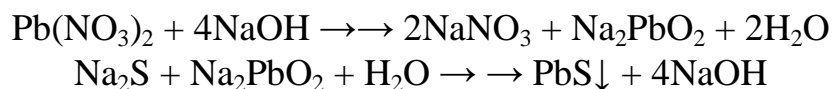


4.2. Азотту, күкүрттү жана галогендерди аныктоо

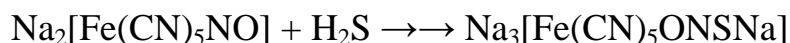
Кургак пробиркага изилденүүчү затты бир аз өлчөмдө салып, үстүнө металл түрүндөгү натрийдин кичине бөлүгүн (ширенкенин башындай) кошот. Пробирканы натрий дүрт деп күйгөнчө акырындык менен андан кийин кыпкызыл болгуча ысытат. Ысык пробирканы дистирленген суусу бар идишке салат (пробирка сынып кеткидей кылып).

Аралашманын кара түстөгү бөлүчөлөрүн пестик менен майдалап, пробиркага куюштуруп кайнагыча ысытат. Андан кийин чыпкалайт. Алынган фильтраты күкүрттү, азотту жана галогендерди аныктоо үчүн колдонот. Колдонулуучу суюктук түссүз болушу керек, эгерде сары же күрөң түстө болсо баштапкы заттын толук реакцияга кирбегендигин көрсөтөт. Бул учурда тажрыйбаны кайра башынан жасоого туура келет.

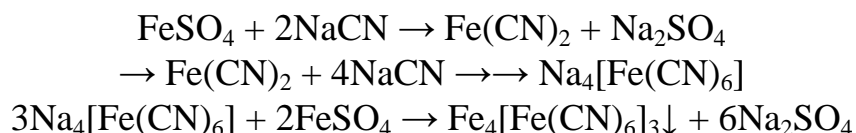
Күкүрттү ачуу А. 1 Мл коргошундун нитратынын аралашмасына баштапкы пайда болгон чөкмө эригиче жегич натрдын аралашмасын тамчылатып куят жана бир нече тамчы жогоруда алынган жегич суюктугун кошот. Кара-күрөң түстүн же кара түстөгү коргошундун сульфидинин чөкмөсүнүн пайда болушу, аныкталып жаткан заттын составында күкүрттүн бар экендигин көрсөтөт.



Б. 1 мл жегичтин аралашмасына 1-2 тамчы натрийдин нитропруссидинин аралашмасын кошот. Күкүрттү бар аралашма ачык-көгүш түскө ээ болот.



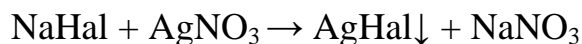
Азотту ачуу. Бир нече миллилитр жегич суюктугуна темир купоросунун кристаллын кошуп, аралашманы 1-2мин ысытат. Муздатып 3-5мин коюп, туз кислотасы менен кычкылдандырат. Көк түстөгү чөкмөнүн пайда болушу (берлин лазури), баштапкы затта азот бар экендигин көрсөтөт. Эгерде азот аз болсо, кычкылдандыруудан кийин эритме жашыл түстө болот.



Галогендерди алуу А. Бир нече миллилитр жегич суюктугун концентирленген азот кислотасы менен кычкылдандырып, андан кийинки реакцияларга тоскоол кылбоо үчүн күкүрттүү суутекти жана синил кислотасын реакциядан бөлүү үчүн аралашманы кайнатат (тяганын алдында). Музда-

ган суюктукка бир нече тамчы күмүштүн нитратынын аралашмасын кошот.

Аморфтуу түрдөгү күмүштүн галогенидинин чөкмөсүнүн пайда болушу, галогендин бар экендигин көрсөтөт.



Б. Галогендерге Бейльштейндин пробасы.

Жез зымын горелканын түссүз жалынында өңү өзгөрөгөнгө чейин ысытышат. Карарган зымды муздатып, органикалык бирикмеге салып, кайра зымды жалынга кактайт. Галогендер бар учурда жалын жашыл түскө өтөт.

Жалындын өңү жогорку температурада жездин галогениддеринин пайда болуусу менен түшүндүрүлөт.

Кээ бир составында галогендер жок органикалык бирикмелер (пиридиндин, мочевианын туундулары ж.б.) жездин цианидинин пайда болушунун негизинде Бейльштейндин пробасына оң реакция беришет. Ошондуктан галогендерди жогоруда көрсөтүлгөн күмүштүн нитраты менен болгон реакция аркылуу аныктоого болот.

Текшерүү суроолору:

1. Органикалык бирикмелердин сапаттык элементтик анализи эмне үчүн колдонулат?

2. Кандай тажрыйбалык жол менен органикалык бирикмелерде төмөнкү заттарды аныктоого болот?

а) көмүртек, суутек.

б) азот, күкүрт жана галогендер.

3. Органикалык бирикмелердин структураларынын көп түрдүүлүгү.

4. Органикалык заттардын химиялык түзүлүш теорияларынын негизги жоболору.

6. Эмне себептен органикалык бирикмени атмосферада катализатордун катышуусунда (мисалы, ванадийдин оксиди V_2O_5) таза кычкылтек менен күйгүзүүдө, катышкан кычкылтектин санын аныктоого болбойт?

7. Белгилүү болгон кайсы методдордун жардамы менен органикалык бирикмелерде кычкылтектин бар экенин аныктоого болот?

8. Растанын методу эмнеге негизделген (молекулярдык массаны аныктоодо)?

9. Эриген заттын молекулярдык массасы кайсы формула менен эсептелет?

10. Бирикменин 0,1824 г күйгүзгөндө 1,2681 г көмүртектин кош оксиди жана 0,1090 г суу алынган. Бирикменин молекулярдык формуласын тапкыла. Бул бирикменин 25 г 100 г сууда эриткенде, таза суунун тоңуу чекитине салыштырганда тоңуу чекити $2,2^\circ\text{C}$ га төмөндөйт.

ОРГАНИКАЛЫК БИРИКМЕЛЕРДИН НЕГИЗГИ КЛАССТАРЫНЫН АЛЫНЫШЫ ЖАНА КАСИЕТТЕРИ

№5. Лабораториялык иш

Тема: Чектүү углеводороддор (алкандар)

Максаты: Студенттерге алкандардын номенклатураларын, изомерия жана кээ бирлеринин түзүлүшүн үйрөтүү. Алкандарды алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

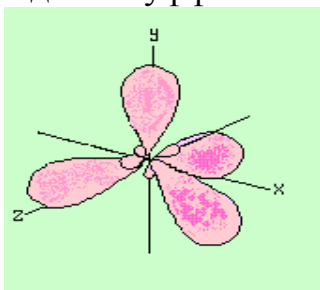
Химиялык идиштер: Пробиркалар, фарфор чынысы, штатив, газ бөлүүчү түтүкчө, спиртовка, айнек түтүкчөлөрү.

Химиялык реактивдер: Натрийдин ацетаты, натрон акиташы (NaOH жана Ca(OH)₂ аралашмасы), бром суусу жана калийдин перманганаты.

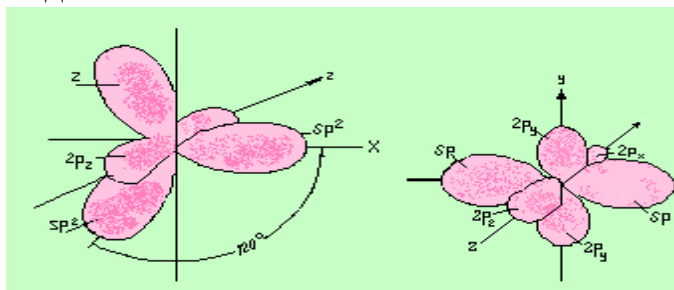
Теориялык бөлүгү

Молекуладагы көмүртектин атомдору бири-бири менен өз ара жөнөкөй, ал эми калган валенттүүлүктөрү суутектин атомдору менен байланышкан бирикмелер каныккан же чектүү углеводороддор деп аталат. Алардын жалпы формуласы C_nH_{2n+2}, n-молекуладагы көмүртектин саны. Алкандарда көмүртектин атомдору sp³ гибриддешкен абалында болот. Валенттик бурчтары 109° ка барабар.

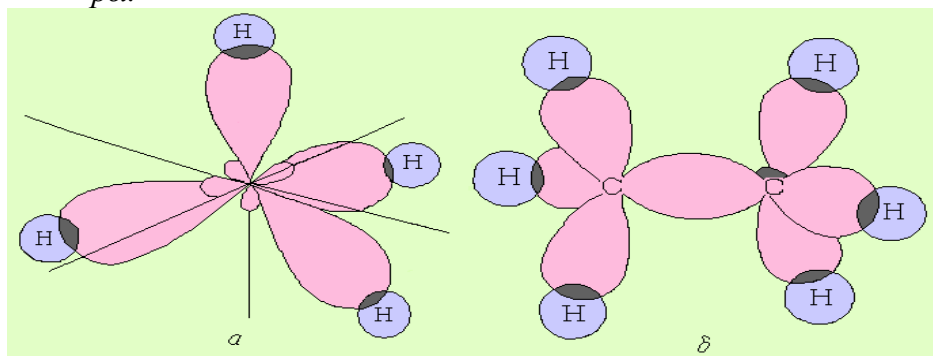
Номенклатура. Органикалык бирикмелердин ар кандай номенклатуралары колдонулат. Эл аралык системалык номенклатуранын негизинде нормалдуу түзүлүштөгү (тармакташпаган) углеводороддордун аттары: метан, этан, пропан ж.б., башкача айтканда чектүү углеводороддордун аттары –ан деген суффикс менен мүнөздөлөт.



Сүр. 15 sp³-Гибриддешүү абалындагы көмүртектин атомунун электрондук булуттары.



Сүр. 16. p-Гибриддешүү абалындагы көмүртектин атомунун электрондук булуттары.



Сүр. 17. Метан (а) жана этандын (б) σ- байланыштарынын моделдери.

Тармакташкан углеводороддорду атоо үчүн адегенде молекуланын структуралык формуласынан көмүртектин атомдорунун эң узун чынжырчасы тандалып алынып, ар бир көмүртектин атомуна цифра коюлат. Тармактануу чынжырчанын кайсы жагына жакын болсо номер ошол жактан башталат. Канчанчы көмүртектен тармактануу кетсе, цифра менен ал кандай радикал экендиги көрсөтүлүп (метил, этил ж.б. кичинесинен баштап), андан кийин эң узун чынжырчадагы нормалдуу углеводороддордун аты аталат.

Тажрыйбалык бөлүгү.

5.1. Натрон акиташын даярдоо (ишти коргоочу көз айнектин жардамы менен иштөө керек)

30 г Натрийдин гидроксидин NaOH (эки салмактык бөлүгү) суунун бир салмактык бөлүгү менен ысытылбаган темир идиште эритишет. Алынган эритмеге бир салмактык бөлүктө кальцийдин оксидинин жаңы майдаланган порошогун салышат. Идишти горелкаганын үстүнө коюп, аралашманы аралаштыруу менен кургатып, ошол эле колбада оозун резина тыгыны менен жылчыксыз бекитип сактап коюшат.

5.2. Суусуз натрийдин уксус кычкылын даярдоо

Кристалл түрүндөгү натрийдин уксус кычкылынын темир идиште күчсүз жалын менен Эриген масса кайра катып алганга чейин ысытышат. Алынган балкыманы колбада резина тыгын менен бекитип, сакташат.

5.3. Метандын пайда болушу жана касиети

Кургак пробиркага абдан майдаланган натрийдин ацетаты менен натрон акиташынын аралашмасынын бир нече граммын салат. Пробирканы штативке тигинен бекитип, газ бөлүүчү түтүктү туташтырып, пробиркадагы аралашманы биринчи акырындан андан кийин катуудан ысытып башташат. Газ бөлүүчү түтүкчөнү бром суусу жана калийдин перманганаты бар пробиркаларга салып, метандын көбүкөчөлөрүн жиберүүдө бул пробиркалардагы эритмелердин түстөрү өзгөрөрүн байкашат, б.а. метанды бромирлөө жана кычкылдануу реакциялары жүргөнүн байкашат.

Метандын натрийдин ацетатынан жана натрон акиташынан пайда болушу (NaOH жана Ca(OH)₂ аралашмасы) төмөнкү схема менен жүрөт:



Текшерүү суроолору

1. Кандай углеводороддор чектүү деп аталат? Жалпы формуласы, гибридизациясынын тиби, химиялык байланыштары, молекулаларынын электрондук түзүлүшү, изомерия жана номенклатурасы.
2. Конформация, жана алардын салыштырма энергиясы. Энантиомерия.
3. Алкандарда байланыштардын ажыроосунун кандай типтери белгилүү?
4. Изомер деген эмне? Алардын бири-биринен айырмасы.
5. Алкандарга реакциялардын кайсы тиби мүнөздүү? Тиешелүү реакцияларды жазгыла.

6. Көмүртек чынжырчаларынын узундугуна жана тармактанышына жараша алкандардын физикалык касиеттери кандай өзгөрөт?

7. Метанды көмүртектин оксидинин (IV) аралашмасынан кантип тазалоого болот?

8. Метандан элементардык көмүртекти алуу, метандын кайсы касиетине негизделген?

9. Бир валенттүү метандын радикалы метандын молекуласынан эмнеси менен айырмаланат?

10. Алкандарды синтездөөнүн кандай методдору белгилүү? Реакцияларын жазгыла

11. Алкандарды галогендөө реакциясы практикада кайда колдонулат?

12. Кадимки шартта 1л метан күйгөндө канча көлөм аба керектелет?

13. Аба боюнча тыгыздыгы 21 болгон газ түрүндөгү углеводородду күйгүзгөндө 16,5г көмүртектин оксиди (IV) жана 6,75г суу алынган. Углеводороддун формуласын аныктагыла.

14. 80 г NaOH кармаган натрийдин гидроксидинин эритмеси аркылуу 11,2 л этанды өткөрүүдө кандай туз жана заттын кандай саны алынат

15. Көлөмү 1 м³ болгон, 95% метаны бар жаратылыш газын күйгүзүүдө кычкылтектин канча көлөмү (н.ш.) керектелет?

№6. Лабораториялык иш

Тема: Этилен углеводороддору (олефиндер)

Максаты: Студенттерге алкендердин номенклатурасын, изомериясын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Алкендерди алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

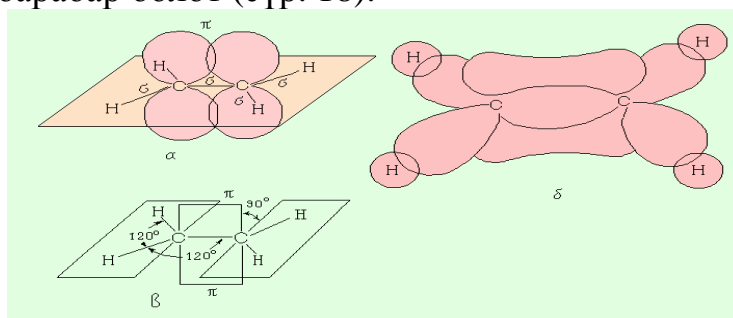
Жабдылышы:

Химиялык идиштер: Пробиркалар, «кайнатуучулар», штатив, газ бөлүүчү түтүкчө, спиртовка, айнек түтүкчөлөрү.

Химиялык реактивдер: Этил спирти, концентрирленген күкүрт кислотасы, бром суусу жана калийдин перманганаты.

Теориялык бөлүгү

Молекулада эки суутектин атому кем болуп, C-C атомдорунун ортосунда бир кош байланышы бар углеводороддор этилен катарындагы углеводороддор деп аталат. Алардын жалпы формуласы C_nH_{2n}. Алкендерде көмүртектин атомдору sp² гибриддешкен абалында болуп, валенттик бурчтары 120° ка барабар болот (сүр. 18).

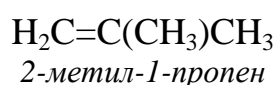
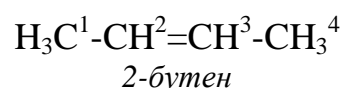
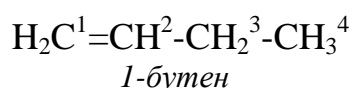


Сүр. 18. Этилендин түзүлүшү:

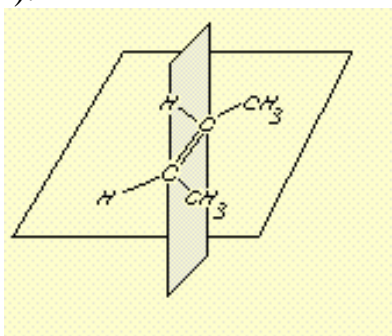
σ, π-байланыштар; p жана s-электрондук булуттар.

Номенклатура. Этилен катарындагы углеводороддордун аттары алкандардын «ан» мүчөсүн «ен» же «илен» мүчөсүнө орун алмаштыруудан пайда болот. Мисалы: этан C_2H_6 - этилен C_2H_4 , пропан C_3H_8 - пропилен C_3H_6 ж.б.

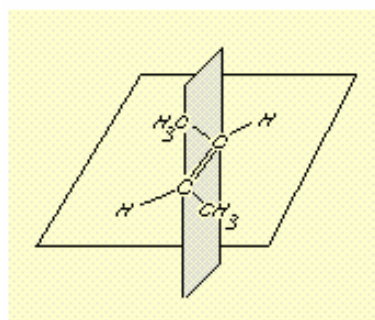
Систематикалык номенклатура боюнча этилен углеводороддорунун аттары тиешелүү чектүү углеводороддордун аттарынан алынып алкандардын «ан» мүчөсү «ен» мүчөсү менен алмашып, кош байланыш турган көмүртектин атомунун номери көрсөтүлөт. Негизги көмүртек – көмүртек чынжырчасында кош байланыш кайсы четки көмүртек атомуна жакын болсо, номер коюу ошол жактан башталат. Мисалы:



Бул бирикмелер бири-бирине изомер болуп саналат. Этилен углеводороддорунда структуралык изомерия көмүртектин атомдорунун тармакташуусунан гана эмес, кош байланыштын жайланышына жараша да пайда болот. Мындан тышкары этилен углеводороддору үчүн мейкиндик (геометриялык) изомерлери да мүнөздүү. Мисалы, этилендин *цис* – жана *транс*- изомерлери (сүр.19,20). Геометриялык изомерлерди белгилөө үчүн тамгалар менен белгилөө да сунушталган, *цис*- изомер үчүн *Z* (нем. Zusammen - чогуу) жана *транс* – изомер үчүн (нем. Entgegtn – карама - каршы).



Сүр. 19. Этилендин *цис*-изомери



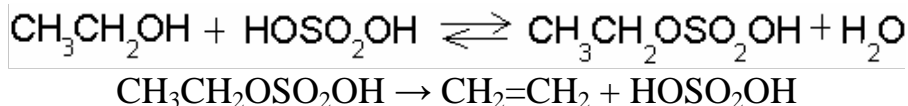
Сүр. 20. Этилендин *транс*-изомери

Тажрыйбалык бөлүгү

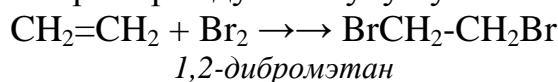
6.1. Этиленди алуу жана анын касиеттери

Пробиркага 1 мл этил спиртин жана акырындык менен 4 мл концентрацияланган күкүрт кислотасын куят. Ысып жаткан аралашмага кайнатуучу таштарды салып, газ бөлүүчү түтүгү бар тыгын менен бекитет жана пробирканы бир калыпта газ бөлүнгөнгө чейин ысытат. Бул учурда реакциялык аралашма кара түскө ээ болот. Газ бөлүүчү түтүктү бром суусу жана калийдин перманганаты бар пробиркаларга салып, этилендин кычкылданышын жана бромдолгонун байкайт.

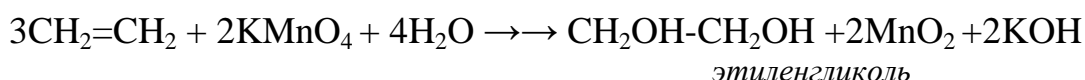
Алынышы:



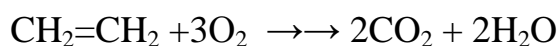
Этилендин касиеттери. Бромдун кошулушу:



KMnO₄ менен кычкылданышы – Вагнердин реакциясы:



Күйүү:



Текшерүү суроолору

1. Кандай углеводороддор этилен углеводороддору деп аталат? Жалпы формуласы, гибриддешүү тиби, байланыштары жана электрондук түзүлүшү.

2. Алкендердин физикалык касиеттери жана спектралдык мүнөздөмөлөрү.

3. Кайсы бөлүкчөлөр этилендин молекуласында π-байланышты пайда кылат?

4. Эмне себептен π σ-байланыштын тегерегиндеги айланууларга салыштырганда, σ -байланыштын тегерегинде көмүртектин атомунун айлануусу эркин болбойт?

5. Гомологдор бири- биринен эмнеси менен айырмаланат?

6. Бутен-1 жана бутен -2 айырмасы эмнеде?

7. Алкендерге мүнөздүү болгон реакциялар (молекулада π π- байланышынын бардыгы менен шартталган) реакциялардын кайсы типтерине тиешелүү?

8. Пентен-2 нин мейкиндик изомерлери эмнеге шартталган?

9. Кош байланыштын пайда болуу жолдору. Кош байланыштын электрондук түзүлүшү.

10. Алкендердин кандай химиялык айлануулары белгилүү? Реакцияларын жазгыла.

11. Алкендерде кандай изомерлердин түрлөрү бар?

12. Составы C₅H₁₀ болгон бардык изомерлердин структуралык формулаларын жазып аттарын атагыла.

13. Ысытылган алюминий оксиди бар түтүкчөнүн үстүнөн 100г таза этил спиртин өткөрүп, 33,6л углеводород алышкан. Канча спирт реакцияга кирген (масса боюнча % менен).

№7. Лабораториялык иш

Тема: Ацетилен углеводороддору (алкиндер)

Максаты: Студенттерге алкиндердин номенклатурасын, изомерия жана түзүлүшүн үйрөтүү. Алкиндерди алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө

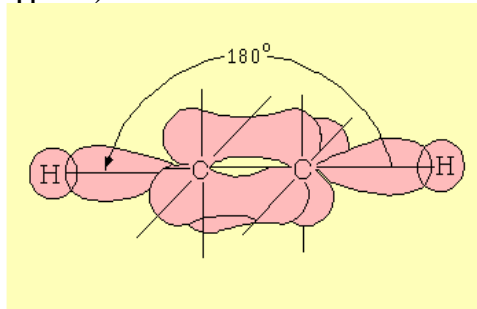
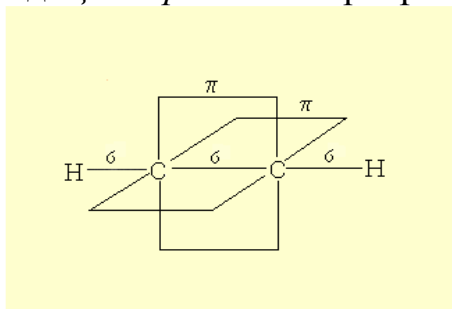
Химиялык идиштер: Пробиркалар, «кайнаткычтар», штатив, газ бөлүүчү түтүкчө, спиртовка, айнек түтүкчөлөрү.

Химиялык реактивдер: Кальцийдин карбиди, суу, бром суусу, калийдин перманганаты, күмүштүн гидроксидинин аммиактагы эритмеси, жездин оксидинин аммиактагы эритмеси, чыпкалоочу кагаз, куйгуч, стакан жана асбест торчосу.

Теориялык бөлүгү

Ацетилен – жалпы формуласы C_nH_{2n-2} болгон ацетилен катарындагы углеводороддордун гомологиялык катарынын биринчи өкүлү.

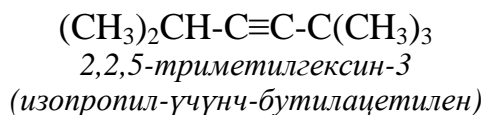
Ацетилендин молекуласында этиленге салыштырмалуу дагы эки суутектин атому кем болуп, көмүртек-көмүртек атомдорунун ортосунда үчтүк $HC\equiv CH$ байланыш пайда болот. Ацетилендин валенттик бурчтары 180° ка барабар жана молекуласы түз сызыктуу конформацияга ээ болуп, молекуласында *цис-транс*-изомер мүмкүн эмес (сүр.21).



Сүр. 21. Ацетилендин түзүлүшү

Номенклатура. ИЮПАКтын номенклатурасы боюнча алкиндерди атоодо, алардын аттары чектүү углеводороддордун аттарынан алынып алкандардын «ан» мүчөсү «ин» мүчөсү менен орун алмашат.

Үчтүк байланыштын чынжырчада жайланышын жана орун алмашуучу топторду көрсөтүүдө алкендердегидей эле көмүртек чынжырчаларына номер коюлат:



Жөнөкөй алкиндердин атын атоодо көбүнчө рационалдык номенклатура колдонулат. Бул номенклатура боюнча ацетилендин скелетин ($-C\equiv C-$) бөлүп алып, андан кийин анын молекуласындагы суутектин атомдору менен орун алмашкан радикалдардын аттарын атап (кичинесинен баштап), аягына ацетилен деген сөз кошулат.

Тажрыйбалык бөлүгү

7.1. Ацетилендин алынышы жана касиети

Бул ишти аткарууда, ацетилен аба менен күйгүзүүдө жарылууга жөндөмдүү болгон аралашманы пайда кылаарын унутпоо керек.

Кургак пробирканын түбүнө кальцийдин карбидинин кичине бөлүгүн салат. Акырындык менен суу куюп, газ бөлүүчү түтүгү бар тыгын менен жаап, бөлүнүп чыккан газды: 1) бром суусу; 2) калийдин перманганатынын эритмеси; 3) күмүштүн гидрооксидинин аммиактагы эритмеси; 4) жездин оксидинин (I) аммиактагы эритмеси аркылуу өткөрөт. Пробиркаларда жүргөн өзгөрүүлөргө байкоо жүргүзөт. Күмүштүн жана жездин ацетилениддеринин жарылгычтык касиеттерин аныктоо үчүн, аларды чыпкалап, кургатып андан кийин акырындык менен асбест торчосунда ысытат. Ацетилендин күйүшүн байкоо үчүн газ бөлүүчү түтүкчөнүн оозун күйгүзөт. Ацетилен жаркырак жалын түрүндө күйөт.

7.2. Күмүштүн гидроксидинин аммиактагы эритмесин даярдоо

Бир нече азотту кычкыл күмүштүн кристаллдарын сууда эритет. Ушул эле эритмеге 10% түү аммиактын эритмесин күмүштүн гидроксидинин чөкмөсү жок болгуча кошот.

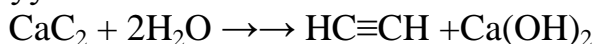
Реакциянын теңдемесин жазгыла.

7.3. Жездин чала кычкыл гидратынын аммиактагы эритмесин даярдоо

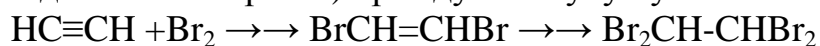
Жездин хлоридин (I) бир аз өлчөмүн резина тыгыны бар колбага салышат. Ага аммиактын күчтүү эритмесин куюп, тыгын менен бекитип силкинткиле. Көпкөк түстөгү эритме пайда болот.

Реакциянын теңдемесин жазгыла.

Ацетиленди алуу:

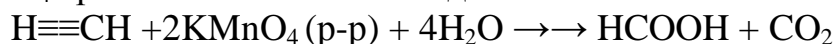


Ацетилендин касиеттери: 1) бромдун кошулушу

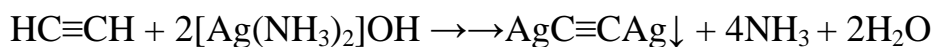


1,2-дибромэтен 1,1,2,2-тетрабромэтан

2) KMnO_4 эритмеси менен кычкылданышы

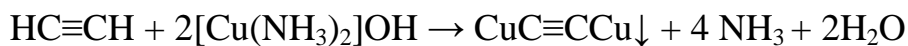


3) ацетилендин молекуласындагы суутектин атомдорунун Ag менен орун алмашышы



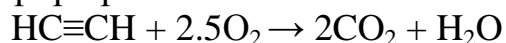
күмүштүн ацетилениди

4) ацетилендин молекуласындагы суутектин атомдорунун Cu менен орун алмашышы



жездин ацетилениди

5) Ацетилендин күйүшү



Текшерүү суроолору

1. Кандай углеводороддор ацетилен углеводороддору деп аталат? Жалпы формуласы, гибриддешүү тиби, химиялык байланыштары жана электрондук түзүлүшү

2. Алкиндердин физикалык касиеттери жана спектралдык мүнөздөмөлөрүү.

3. Молекулага үчтүк байланышты киргизүүнүн негизги жолдору. Үчтүк байланыштын электрондук түзүлүшү.

4. Ацетиленди кантип бутандан айырмалоого болот?

5. Үчтүк байланыш кош байланыштан эмнеси менен айырмаланат жана молекулалардын формасы кандай?

6. Алкиндердин химиялык айланууларынын кандай механизмдери белгилүү? Химиялык реакциялардын теңдемелерин жазгыла.

7. Алкиндер үчүн реакциялардын кайсы тиби мүнөздүү?

8. Кайсы реактивдердин жардамы менен этиленден ацетиленди айырмалоого болот?

9. Техникалык ацетиленди алууда колдонуулучу кальцийдин карбиди атайын шарттарга жооп бериш керек. 1кг кальцийдин карбидине сууну таасир кылууда 260л ацетилен бөлүнөт. Мындай карбидде кальцийдин карбиди канча (масса боюнча %).

10. 7,1кг кальцийдин карбидинен алынган ацетиленден Кучеровдун реакциясы боюнча канча ацетальдегид алынат?

11. Кайсы углеводороддордо молекуладагы байланыштарды пайда кылууда электрондук булуттардын түз сызыктуу жана капталдык гибриддик жана гибриддик эмес жабылуулар жүрөт?

12. Техникалык кальцийдин карбидинде кошундулардын канча массалык үлүшү кармалат? Эгерде массасы 20 г болгон анын үлгүсүн эритүүдө 6,3 л ацетилен бөлүнүп чыкканы белгилүү болсо (к.ш.).

13. Техникалык ацетиленди алуу үчүн кальцийдин карбиди тиешелүү талаптарга жооп бериши керек: 1 кг суу таасир эткенде 260 л ацетилен бөлүнүп чыгышы керек. Мындай карбидде кальцийдин карбидинин (массадагы проценти) мааниси кандай болот?

14. 7,1 кг кальцийдин карбидинен алынган ацетиленден Кучеровдун реакциясы боюнча канча ацетальдегид пайда болот?

15. 0,36% массалык үлүштөгү кошунду кармаган, массасы 50 г техникалык кальцийдин карбидин ашыкча алынган суу менен эритүүдө, канча литр ацетилен алынат (к.ш.)?

16. Массасы 184 г этил спиртинен көлөмү 40 л болгон бутадиенди алышкан. Анын практикалык чыгышы теориялык чыгышына салыштырмалуу кандай болот?

17. Эгерде аралашма 0,9 көлөмдүк үлүштө метандан, 0,05 көлөмдүк үлүштө этин менен азоттон турары белгилүү болсо, көлөмү 20 л (к.ш.) мындай аралашманы күйгүзүү үчүн кача көлөмдөгү аба керектелерин аныктагыла?

№8. Лабораториялык иш.

Тема: Ароматтык углеводороддор (арендер)

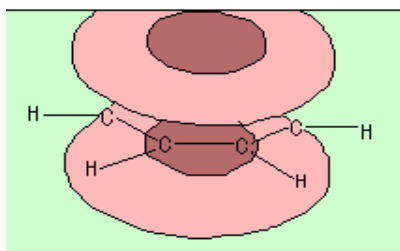
Максаты: Студенттерге арендердин номенклатурасын, изомерияларын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Арендерди алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

Химиялык идиштер: Пробиркалар, штатив, газ болүүчү түтүкчө, спиртовка, айнек түтүкчөлөрү, аралаштыргыч, термометри жана тамчылауучу куйгучу бар үч моюндуу колба, суу мончосу.

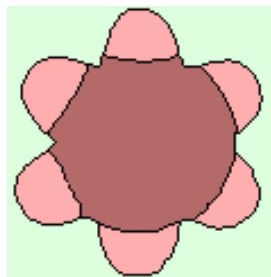
Химиялык реактивдер: Натрийдин бензоаты, лакмус кагазы, натрон акиташы (NaOH и Ca(OH)_2 аралашмасы), суу, азот жана күкүрт кислоталары, толуол, бензол, тетрахлорметандагы (CCl_4) бромдун эритмеси, темирдин тарындылары, калийдин перманганатынын эритмеси, азот кислотасы (сал. сыйым. 1,4), 2Н жегич натр, хлордуу кальций, нитробензол, күкүрт кислотасы ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$), натрийдин нитраты, этил спирти, активдештирилген көмүр.

Теориялык бөлүгү

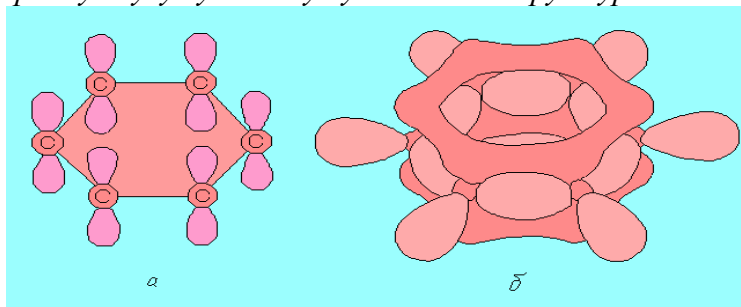
Электрондук түзүлүшү. Бензол ароматтык углеводороддордун эң жөнөкөй өкүлү болуп эсептелет. Биринчи жолу бензолго 1865-жылы Кекуле 1,3,5-циклогексатриен деген циклдүү формуланы сунуш кылган, бирок бул формуланын көптөгөн жетишпеген жактары болгон жана бензолдун көпчүлүк касиеттерин түшүндүрөө алган эмес. Мисалы, бензолдун молекуласында 3 кош байланыш болгондугуна карабастан бром суусу жана калийдин перманганатынын эритмеси менен реакцияга кирбейт. Бензолдун чыныгы түзүлүшү кванттык-механикалык эсептөөлөрдөн кийин гана түшүнүктүү болгон (сүр 22, 23,24).



Сүр. 22. Бензолдун молекуласы. Электрондук булутун чоюлушу



Сүр. 23. Бензолдун молекуласынын структуралык модели



Сүр. 24. Бензолдун σ - жана π - байданыштарынын модели. а) σ -байланыштар жана p - электрондук булуттар; б) σ -байланыштар

Бензолдун молекуласындагы бир көмүртектин атому коңшусундагы эки көмүртектин жана бир суутектин атому менен sp^2 гибриддешкен электрондук булуттар аркылуу бир тегиздикте жайланышкан үч σ - байланышты пайда кылат жана алардын ортосундагы бурчтардын аралыгы 120° ка барабар Натыйжада ар бир көмүртектин атомунда формасы көлөмдүү се-

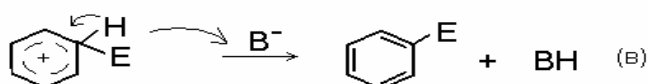
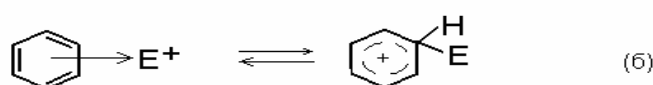
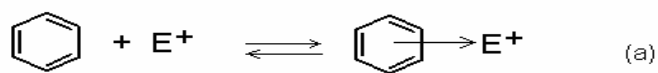
гиз же гантел сыяктуу болгон бирден р- электрондор бош калат. Мындай электрондор тегиздикте перпендикулярдуу жайланышып, алардын булуттарынын бири-бирин жабышынан алты π - байланыштар пайда болот. Бензолдун түзүлүшү циклогексатриен болсо, жөнөкөй байланыштардын аралыгы 0,154 нм, ал эми кош байланыштардыкы 0,134 нм болмок. Чындыгында кийинки жылдарда гана далилденгендей, бензолдун молекуласындагы бардык атомдор бир тегиздикте жайланышып, С-С атомдорунун аралыгы 0,139 нм, С-Н атомдоруна 0,109 нм ге барабар болуп, атомдордун ортосундагы бурчтар 120° -ту түзөт. Натыйжада көмүртек атомдорунун ортосундагы аралыктар кыскарат, бензолдун молекуласында бул аралыктар бирдей болуп, 0,14 нм ге барабар болот. Демек, бензолдун молекуласында С-С атомдордун ортосунда чыныгы жөнөкөй байланыштар да, чыныгы кош байланыштар да жок. Бензолдун молекуласы бир тегиздикте, бирдей СН – топторунан турган туруктуу алты мүчөлүү цикл.

Ароматтык шакекчедеги электрофилдик орун алмашуу реакциялары

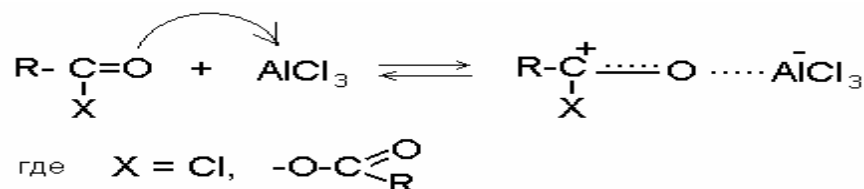
Ароматтык шакекчедеги же ядродогу электрофилдик орун алмашуу реакциялары ароматтык байланган суутектин атомун электрофилдик агент менен орун алмаштыруу болуп эсептелет.

Электрофилдик орун алмашуу реакциялары алифаттык кош байланыштарга электрофилдик кошуулу реакциясы сыяктуу эле π – комплекстин пайда болушу менен жүрөт. Мында электрофилдик агент (E^+ менен белгиленген) ароматтык ядронун бардык π - электрондук секстети менен байланышып, π – комплекс карбкатионго кайра топтоштурулат да, E^+ (электрофилдик агент) белгиленген көмүртек атому менен байланышты пайда кылат (схема б), оң заряд калган конъюгирлешкен системага делокализацияланат. Спектроскопиялык изилдөөлөр жана изотоптордун жардамы менен бул аралык продукт реалдуу түрдө пайда болоору аныкталган жана σ – комплекс менен белгиленет. Бул реакция олефиндерге электрофилдик кошулууга окшош. Бирок олефиндерге салыштырмалуу σ – комплекс негиздердин (B^- менен белгиленген) кошулушунун негизинде эмес, негиздердин σ – комплекстен протонду бөлүшү менен стабилдешет жана энергетикалык жактан ыңгайлуу ароматтык абал пайда болот.

Ароматтык шакекчедеги электрофилдик орун алмашуу реакцияларынын схемасы

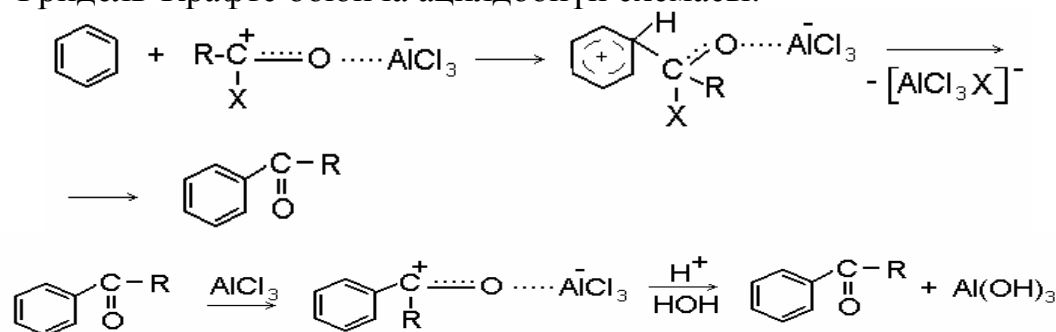


Ароматтык углеводороддорду Фридель-Крафтс боюнча ацилдөөдө электрофилдик агент катары $AlCl_3$ комплекси колдонулат. Ацилдөөчү заттар катарында көбүнчө кислоталардын хлорангидриддери жана ангидриддери колдонулат. Фридель-Крафтстын катализаторунун комплексти пайда кылышы, көбүрөөк негиздүүлүккө ээ болгон кычкылтектин атомунда жүрөт:



Ацилдөөчү куралдар сыяктуу эле, $AlCl_3$ пайда болгон карбонилдик бирикме менен реакциянын шартында туруктуу болгон комплексти пайда кылат. Ушуга байланыштуу Фридель-Крафтс реакциясында жок дегенде 1-2 моль катализатор болуш керек. Реакциянын аягында пайда болгон кетон менен хлордуу алюминийдин комплексин гидролитикалык жол менен ажыратышат (туз кислотасы).

Фридель-Крафтс боюнча ацилдөөнүн схемасы:

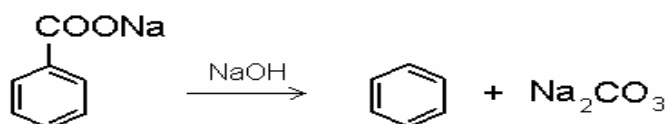


Тажрыйбалык бөлүгү

8.1. Бензолдун жана анын гомологдорунун пайда болушу жана касиеттери

8.1.1. Бензолдун пайда болушу

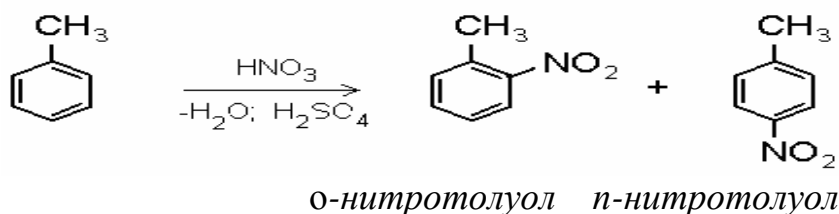
Газ бөлүүчү түтүкчөсү бар пробиркага 2г натрийдин бензоатынын жана натрон акиташынын аралашмасын салып, пробирканы акырындык менен ысытат. Газ бөлүүчү түтүкчөнүн учун үстүнкү катмарында бензол (мүнөздүү жыты бар) жайланышкан суусу бар пробиркага салат.



8.1.2. Толуолду нитрлөө

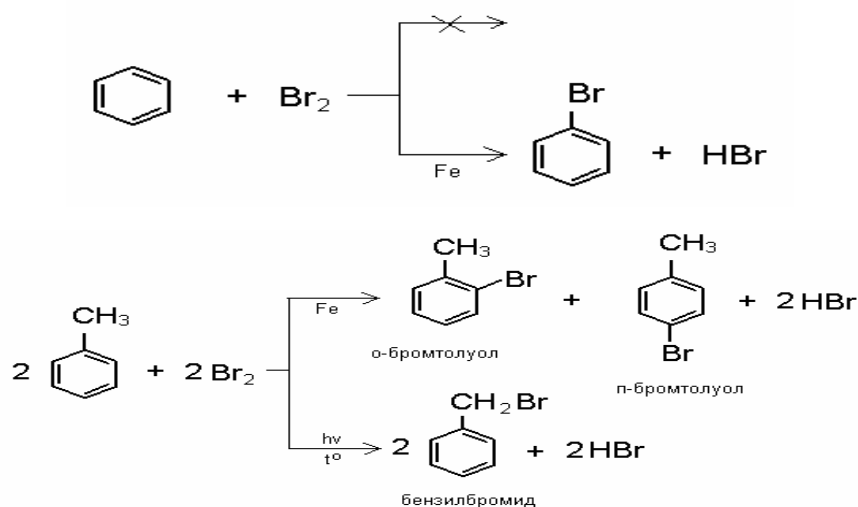
Пробиркага 2 мл азот жана 2,5 мл күкүрт кислоталарынан турган нитрлөөчү аралашманы даярдашат. Муздаган аралашмага бир нече жолу бөлүп, аралаштыруу менен 1мл толуолду кошот. Аралашманы болжол менен 10 мүнөт суу мончосунда ысытып, муздагандан кийин пробиркага суу

кошот. Пайда болгон нитротолуол пробирканын түбүнө чөкмө болуп түшөт. Нитротолуол пайда болгондо ачуу дайнектин жыты байкалат.



8.1.3. Бром менен өз ара аракеттениши

1 Колбага 4 мл бензол, экинчи колбага 4 мл толуол куюп, ар бирине 4 мл бромдун тетрахлорметандагы эритмесин кошот. Ар бир колбанын ичиндегилерди 2 бөлүккө бөлүп, бирине темирдин таарындыларын кошот.



Кадимки температурада реакциянын жүрбөгөндүгү байкалат. Акырындык менен ысытууда бензол жана бром салынган катализатору жок колбадан башка, колбалардын баарынан бромдуу суутек реакциядан бөлүнүп чыгат (лакмус кагазынын кызыл түскө ээ болушу). Ошондой эле, ар кандай шартта толуолду бромдоодо пайда болгон заттардын кескин жыттарын байкашат.

8.1.4. Нитробензол

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- бензол – 45 мл
- күкүрт кислотасы – 65 мл
- азот кислотасы (сал.с. 1.4) – 50 мл

Тяганын алдында орнотулган аралаштыргыч, термометр жана тамчылатып куйгучу бар үч моюндуу колбага күкүрт кислотасын салып, үстүнө тынымсыз аралаштыруу жана муздатуу (суу мончосу менен) менен азот кислотасын куят. Пайда болгон нитрлөөчү аралашманы 40⁰-ка чейин муздатып, тамчылатып куйгучтан реакциянын температурасы 55-60⁰С тегерегинде болгондой кылып, бензолду порцияларга бөлүп куят. Бензолдун ар бир порциясын куйгандан кийин, реакциялык массадагы температура

калыбына келиши үчүн бир аз күтүү керек. Бензолдун бардык порциясын колбага куйгандан кийин, реакциялык массаны суу мончосунда (аралаштыргычы бар) 30 мүнөттүн тегерегинде ысытат (колбанын ичиндеги температура $60-62^{\circ}\text{C}$ болуусу зарыл). Андан кийин колбаны муздатып, реакциялык массаны бөлүштүрүүчү воронкага куят. Нитробензолду кислоталардын аралашмасынан бөлүп алып, биринчи суу менен чайкап, андан кийин 2Н жегич натр менен, кайра суу менен чайкайт. Алынган нитробензолду кальцийдин хлориди менен кургатат жана, суу мончосунда нитробензол тунук болгучакты ысытып, кургак буулантып айдап, $205-210^{\circ}\text{C}$ температуранын аралыгында да кайнаган фракцияларын чогултат.

Синтезди жүргүзүүнүн методикасы боюнча суроолор

1. Эмне себептен нитрлөө учурунда температура 60°C тан ашпаш керек?
2. Нитрлөө процессинде бөлүнүп чыккан буулар эмнени түшүндүрөт?
3. Реакциялык массаны бөлүүчү куйгучка куюштурууда нитробензол кайсы катмарда жайланышат?
4. Нитробензолду кандай муздаткычтын жардамы менен буулантып айдоого болот?
5. Нитробензолду буулантып айдап бүткөнүн кантип билүүгө болот?
6. Коопсуздук эрежелери:
 - а) концентирленген азот жана күкүрт кислоталары менен иштөөдө;
 - б) ароматтык нитротуундулар менен иштөөдө.

8.1.5. м-Динитробензол

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Нитробензол – 8.3 мл
- Күкүрт кислотасы ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$) – 65 мл
- Натрий нитраты – 12.5 г
- Натрий карбонаты
- Этил спирти

Көлөмү 100 мл болгон тегерек түптүү колбада 8,3 мл нитробензол жана 25 мл концентирленген күкүрт кислотасын аралаштырышат. Реакциялык аралашмага термометрди салып, $80-90^{\circ}\text{C}$ ка чейин ысытышат. 12,5 г майдаланган натрийдин нитратын температура 130°C тан ашпагандай кылып акырындык менен кошушат. Натрийдин нитраты эрип, күкүрт кислотасы чаңдашат. Пайда болгон м-динитробензол майлуу катмар түрүндө реакциялык массадан калкып чыгат. Чөкмө толугу менен эригенче ысытууну 30 мин улантышат. Андан кийин колбаны 70°C ка чейин муздатып, ичиндегисин аралаштыруу менен 120 г майдаланган муз бар стаканга куюштурат. м-Динитробензол сары аморфтуну масса түрүндө бөлүнүп чыгат. Суулу – кислоталык катмарды чөкмөдөн декантациялоо менен бөлөт. Чөкмөгө 50 мл суу кошуп, айнек таякчасы менен аралаштырып, кайнаганга чейин ысытышат. Бул учурда м-динитробензол балкып эрийт. Сууну де-

кантациялоо менен бөлүп, *m*-динитробензолго дагы 50 мл суу жана натрийдин карбонатын чукул үелочтук реакцияга болгонго чейин кошот. Эритмени муздатып, сууну чыпкалагыч аркылуу куют, стакандын түбүндө калган *m*-динитробензолду (катуу нан түрүндөгү) дагы эки жолу ысык сууда (50 мл) балкытышат. Муздаган суулу катмарды ошол эле чыпкалагычтан өткөрөт. Чыпкадагы кристаллдарды муздак суу менен чайкап, чыпкалоочу кагазды сыгып, негизги стакандын түбүнөн алынган *m*-динитробензолдун массасына кошот.

m-Динитробензолду этил спиртинен кайра кристаллдаштыруу менен тазалашат. Чыгышы 11 г болот.

m-Динитробензол (1,3-динитробензол) – сары түстөгү кристалл түрүндөгү зат. Бензолдо эрийт. Кайноо температурасы 291-302°C; балкып эрүү температурасы 89,57°C; d_4^{30} – 1,565.

8.1.6. Сульфанил кислотасы

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Анилин – 9.1 мл
- Күкүрт кислотасы ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$) – 16.5 мл

Активдештирилген көмүр

Ишти тяганын алдында жүргүзүү керек!

Көлөмү 100 мл болгон тегерек түптүү колбага 9,1 г анилинди жана кичине порцияларга бөлүп, чайкоо менен 16,5 мл концентирленген күкүрт кислотасын кошот. Аралашма катуу ысып кетет. Колбаны аба муздаткычы менен бекитип, май мончосунда 170-180°C-ка (мончонун температурасы) чейин 1,5-2 саат ысытат. Реакциянын бүткөнүн төмөндөгүдөй аныктоого болот: пробиркага сульфо массанын үлгүсүн кичине өлчөмдөгү сууда эритип, үелочтук реакцияга чейин натрийдин гидроксидинин эритмесин кошот. Эгерде анилидин май түрүндөгү тамчылары бөлүнүп чыкпаса, реакция аягына чыккан болуп эсептелет.

Реакция бүткөндөн кийин аралашманы бир аз гана муздатып, ысык кезинде 150 мл суусу бар стаканга айнек таякчасы менен аралаштырып куют (абайлагыла!). Сульфанил кислотасынын кристаллдары чөкмөгө түшөт. Аралашманы муздак суусу бар мончодо муздатып, 20 мүнөттөн кийин сульфанил кислотасын чыпкалап, бир аз өлчөмдөгү суу менен чайкашат.

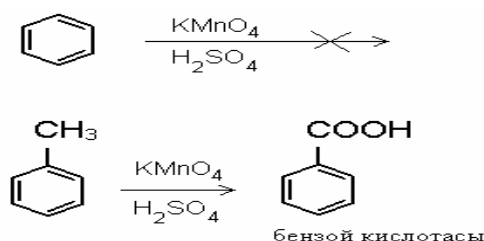
Кислотаны тазалоо үчүн стаканга куюштуруп, аз өлчөмдөгү ысык сууда эритишет. Зарыл болсо активдештирилген көмүрдү кошушат. Дагы 5 мүнөт кайнатып, бүктөлмө чыпкалагычы бар ысык чыпкалоочу куйгучтан чыпкалашат. Муздатууда чыпкаланган заттан жалтырак $p\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составдагы сульфанил кислотасынын кристаллдары бөлүнөт. Кристаллдары чыпкалап алып, бир аз өлчөмдөгү суу менен чайкап, чыпкалоочу кагаздардын ортосуна коюп кургатышат. Чыгышы 11 г болот.

Сульфанил кислотасын сактоодо, кристаллданган суу абада учуп кетет.

Сульфанил кислотасы (*n*-аминобензолсульфо-кислотасы, *n*-анилинсульфо-кислотасы) – түссүз кристалл түрүндөгү зат. Этил спиртинде, диэтил эфириинде жана сууда оңой менен эрибейт.

8.1.7. Ароматтык углеводороддордун кычкылданышы

Эки пробиркага 1 мл калийдин перманганатынын эритмесин жана 1 мл суюлтулган күкүрт кислотасын куюшат да, биринчи пробиркага бир нече тамчы бензол, экинчисине бир нече тамчы толуол кошот. Эки пробирканы тең бир нече мүнөт чайкап аралаштырышат. Мындай шартта аралашмалардын бири түсүн тез өзгөртөтөт, бул углеводород менен суунун катмарынын бетинде жакшы байкалат.



8.1.8. Ароматтык ядролордун хинондорго кычкылданышы

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Гидрохинон – 10 г
- Калийдин броматы – 5.5 г
- 5%-түү күкүрт кислотасынын эритмеси

Ишти жүргүзүүдө этияттыкты сактоо керек!

Көлөмү 200 мл болгон тегерек түптүү колбада 10 г гидрохинонду 50°C га чейин ысыган 100 мл сууга эритишет. Эритмени 20°C га чейин муздатып, акырындан аралаштыруу менен кичинеден бөлүп 5 мл 5%-түү күкүрт кислотасын (катализатор) кошот. Эгерде гидрохинон реакцияга таза түрүндө кошулбаса, күкүрт кислотасын кошкондон кийин клей сымал чөкмө пайда болот. Чөкмөдөн суюктукту бүктөлмө чыпкалагыч аркылуу чыпкалашат. Андан кийин реакциялык массага 5,5 г калийдин броматын кошуп, термометрди колбага салып, суу мончосунда 50 °C ка чейин ысытышат. Кычкылдануу реакциясы аралык продукт катарында кара түстөгү хингидрондун чөкмөсүнүн пайда болушу менен башталат. Ысытууну токтотушат, себеби реакциялык массанын температурасы өз алдынча бир аз көтөрүлөт. 10-15 мүнөттөн кийин кычкылдануу реакциясы аяктайт. Реакциялык массанын кара түсү *n*-бензохинондун ачык-сары түсүнө өзгөрөт. Реакциялык массанын түсү толугу менен өзгөрбөсө дагы 0,5 г калийдин броматын кошу керек. Реакциялык массаны бензохинон толугу менен эригичекти ысытып, андан кийин 80°C га чейин муздатышат.

Пайда болгон *n*-бензохинон 9.5 г.

Текшерүү суроолору

1. Бензолдук шакекчеде электрондук тыгыздык кандай бөлүштүрүлгөн?
2. Ароматтуулук деген эмне? Хюккелдин критерийлери.
3. Арендерди синтездөөнүн кандай методдору белгилүү? Химиялык реакцияларын жазгыла.
4. Ароматтык углеводороддордогу орун алмашуу реакцияларынын механизмдери. Химиялык реакцияларын жазгыла.
5. Кандай системалар бензоиддик эмес ароматтык системаларга тиешелүү?
6. Бензолду, толуолду жана пентенди кантип аныктоого болот?
7. Бензолдук шакекчеде көмүртектин атомдору кандай байланыштардын эсебинен бириккен?
8. Кандай реактивдерди жардамы менен бензолду жана винилбензолду аныктоого болот?
9. Бензолдун жана анын гомологдорунун түзлүшүнө кайсы маалыматтар туура келет?
10. Продуктылардын изомердик составына жана айлануулардын ылдамдыгына бензолдук шакекчедеги орун алмашуучулар кандай таасир берет?
11. Лабораторияда 25 л ацетиленден 16 г бензол алынган. Реакциянын теңдемеси боюнча пайда болуучу массанын канчасын (процент менен) түзөт?
12. 7,8 г бензолду циклогексанга чейин катализатордун катышуусунда жана ысытууда гидрирлөөдө 33,6 л суутек сарпталган. Циклогександын чыгышын % менен эсептегиле.
13. 0,2 моль толуолду нитрлөөгө 50 г 94,6%- түү азот кислотасы талап кылынган. Пайда болгон продуктунун массасы канчага барабар? 33,6 л ацетиленден (к.ш.) тыгыздыгы 0.8г/см^3 болгон бензолдун кандай көлөмүн алууга болот?
14. Массасы 117 г болгон бензолду жарыктын таасири астында хлорирлөөдө 112 л (к.ш.) хлорду пайдаланышкан. Пайда болгон продуктынын массасы канча?

№9. Лабораториялык иш

Тема: Каныккан көмүртек атомундагы нуклеофилдик орун алмашуу реакциялары

Максаты: Студенттерге чектүү углеводороддордогу нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларын үйрөнүү.

Химиялык идиштер: Көлөмү 200 мл жана 250 мл болгон тегерек түптүү колбалар, тескери муздатыгыч, форштос, куйгуч, «бусинкалар», мончо, бөлүү-чү куйгуч, маска, айнек түтүктөр.

Химиялык реактивдер: Бутил спирти, бромдуу калий, күкүрт кислотасы, суу, натрийдин сульфаты, этил спирти (95%-түү), концентирленген күкүрт кислотасы.

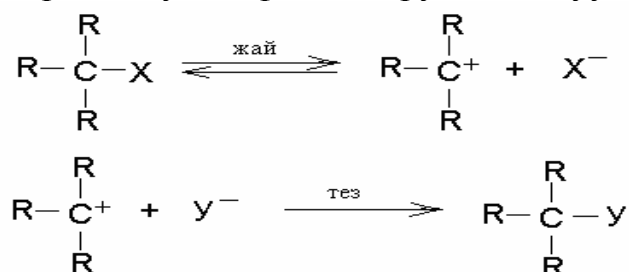
Теориялык бөлүгү

Нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларында көмүртек менен байланышкан атом же атомдордун топтору (X), реакциядан эки электрону менен нуклеофилдик реагент (Y) менен сүрүлүп чыгарылат.

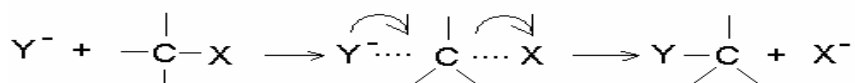
Нуклеофилдик орун алмашууда реакциянын механизминин эки учуру каралат:

- а) мономолекулярдык нуклеофилдик орун алмашуу (S_N1);
- б) бимолекулярдык нуклеофилдик орун алмашуу (S_N2).

Мономолекулярдык нуклеофилдик орун алмашуу 2 стадияда жүрөт:



Бимолекулярдык нуклеофилдик орун алмашуу – нуклеофилдик реагенттин (Y) байланышы начар, ал эми атом же атомдордун топтору (X) көмүртек атомунан толугу менен ажырай элек, өтмө абал аркылуу жүрүүчү бир стадиялуу процесс

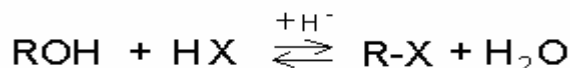


Нуклеофилдик орун алмашуу процессинин кошумча реакциялары болуп:

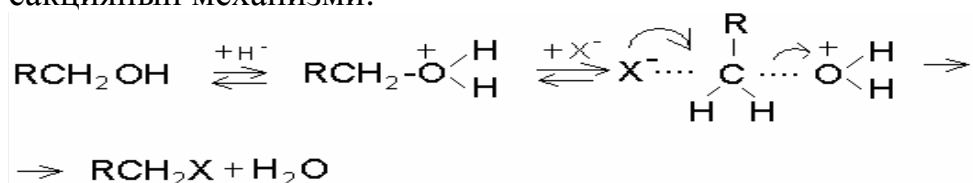
1) олефиндердин пайда болушу, 2) жөнөкөй эфирлердин пайда болушу эсептелет.

9.1. Спирттерден галоген туундулардын пайда болушу

Биринчилик спирттерде гидроксил тобунун галогендерге орун алмашуусу бимолекулярдуу. Ал кычкыл чөйрөдө оңой жүрүп, кайталанма процесс болуп саналат:



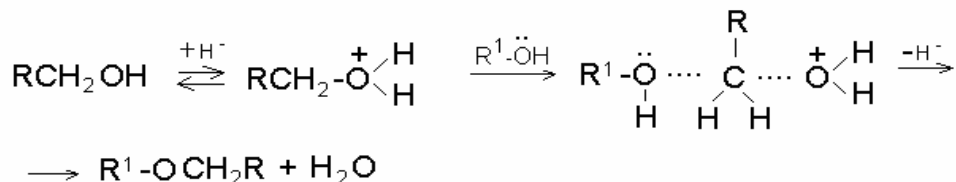
Реакциянын механизми:



9.2. Жөнөкөй эфирлердин пайда болушу

Жөнөкөй эфирлердин пайда болуу реакцияларында нуклеофилдик агент болуп спирттин молекуласы эсептелет.

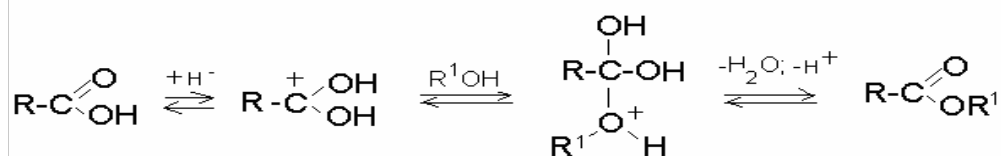
Реакциянын механизми:



9.3. Татаал эфирлердин пайда болушу (этерификация реакциясы)

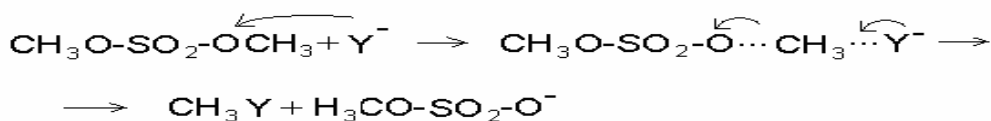
Спирттер менен органикалык кислоталардын ортосундагы реакция (карбонилдик топтордун аз активдүүлүгүнүн тааасири астында) жай жүрөт да минералдык кислоталардын кошулушу менен реакция күчөтүлөт. Этерификация реакциясы кайталанма процесс.

Реакциянын механизми:



Спирттерден галоген туундуларын, жөнөкөй жана татаал эфирлердин пайда болушунун реакцияларынын жүрүү шарттары жана реакциялардын механизмдеринин окшоштугунун негизинде аталган продуктылардын оптималдуу чыгышы төмөнкү шарттарды сактоодо күтүүгө болот: кычкыл чөйрө, бирөөсүнүн концентрациясы эсептөөлөрдөн көбөйүп кетиши, синтез учурунда пайда болуп жаткан продуктылардын биринин реакциядан чыгып кетиши.

9.4. Алкилсульфаттардагы нуклеофилдик орун алмашуу



Күкүрт кислотасынын жана сульфокислоталардын нуклеофилдик агент менен реакцияга киришинин негизинде байланыштардын ажыроосу кычкылтек - алкил топторунун ортосунда жүрөт. Ал эми карбон кислоталарынын эфирлеринде кычкылтек – ацил топторунда жүрөт.

Тажрыйбалык бөлүгү

Бромдуу этил

Синтездин методикасы

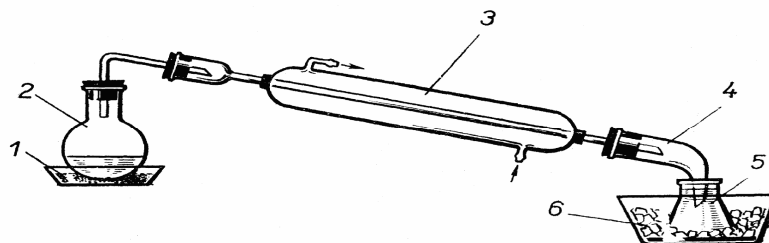
Баштапкы заттар:

- Этил спирти (95%-түү) – 16 мл
- Бромдуу калий – 15 г
- Күкүрт кислотасы (конц.) – 16 мл

16 мл Концентрирленген күкүрт кислотасы бар, көлөмү 200 мл болгон тегерек түптүү колбага үзгүлтүксүз аралаштыруу менен тез 16 мл этил спиртин кошот. Бөлмө температурасына чейин муздаган реакциялык массага акырындан аралаштырып жана сырттан муздатуу менен 10 мл суу, андан кийин 15 г майдаланган калийдин бромидин кошот. Сууну кошумча реакцияларды – диэтил эфиринин пайда болушун жок кылуу жана бромдуу суутек кислотасынын учуп кетүүдөн сактоо максатында кошот.

Бромдуу суутекти толугу менен колдонуу үчүн этил спиртин ашыгы менен алышат.

Колбаны ийилген айнек түтүкчөсү аркылуу суу муздаткычы менен туташтырышат, муздаткычка тынымсыз суунун катуу агымын жиберип турат (сүр. 25). Бромдуу этил учууга жөндөмдүү болгондуктан аны сууда чогултушат. Аллонждун учун муздун бөлүкчөлөрү бар суу куюлган кабыл алгычка 1см кылып салат. Бромдуу этил сууда эрүүгө жөндөмдүү болгондуктан кабыл алгычка көп өлчөмдө суу куюга болбойт, 20°C да 100 г сууда 0,914 г бромдуу этил эрийт. Кабыл алгыч колбаны сыртынан музу бар мончо менен муздатышат.



Сүр. 25. Бромдуу этилди алуу үчүн колдонулган прибор: 1 – кум мончосу; 2 – тегерек түптүү колба; 3 – муздаткыч; 4 – аллонж; 5 – кабыл алгыч-колба; 6 – мончо муз менен.

Реакциялык массаны кум мончосунда, көбүктөнгөн реакциялык масса кабыл алгычка чыгып кетпешин байкоо менен ысытышат. Бромдуу этил оор майланышкан тамчы түрүндө бөлүнүп, кабыл алгычтын түбүнө түшөт. Эгерде буулантып айдоодо кабыл алгычтагы суу аллонжго көтөрүлсө, аллонждун учу бир аз гана малынгандай кабыл алгычты түшүрөт.

Качан гана бромдуу этилди буулантуу бүткөндө, кабыл алгычтын ичиндегини бөлүштүрүчү куйгучка куюштуруп, бромдуу этилди (астынкы катмарын) 50 мл болгон кургак колбага куюшат. Бромдуу этил куюлган колбаны муз менен туздун аралашмасы менен муздатышат. Акырын, тамчылатып жана колбаны силкүү менен концентрирленген күкүрт кислотасын бромдуу этилдин астында өзүнчө катмар болуп чогулганга чейин кошот. Бромдуу этилди күкүрт кислотасы менен иштетүүдө этил спирти (кошулма), диэтил эфири (кошумча продукт) жана суу (курлатуу жүрөт) алынат. Бромдуу этилди кургак бөлүүчү куйгучка куюштуруп, үстүнкү катмарын бөлүп алып, аны Вюрцтун колбасына куюштурушат.

Кургак бромдуу этилди суу мончосунда буулантып айдап, кабыл алгычты сыртынан муздак суу менен муздатышат. 35-40°C та бууланып ай-

доодон пайда болгон фракцияларын чогултушат (бромдуу этилдин негизги массасы 38-39°C та бууланып айдалат). Бромдуу этилдин чыгышы 12 г.

Бромдуу этил (бромэтан, этилбромид) – түссүз суюктук; суу, спирт диэтил эфири жана хлороформ менен бардык көлөмдө аралашат. Кайноо температурасы 38.4°C; $d_4^{20} - 1.4555$; $n_D^{20} - 1.4239$.

Бромдуу бутил

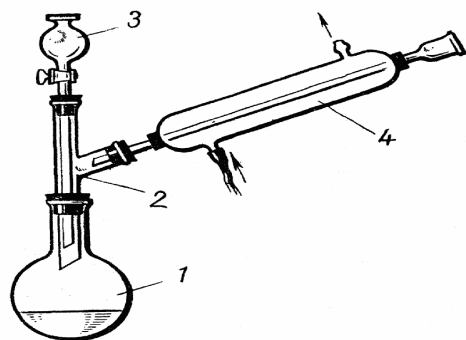
Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- *n*-Бутил спирти – 15 мл
- Бромдуу калий – 25 г
- Күкүрт кислотасы (конц.) – 17 мл
- Натрийдин гидросульфити
- Натрийдин гидрокарбонаты
- Кальцийдин хлориди

Көлөмү 200 мл болгон тегерек түптүү колбага 23 мл суу жана 15 мл *n*-бутил спиртин куюшат андан кийин 25 г майдаланган бромдуу калийди жана бир нече кайнаткычтарды кошушат. Колбага эки мүйүздүү форштосс аркылуу тамчылатуучу куйгучту жана тескери суу муздаткычын туташтырышат (сүр. 26).

Тамчылатып куйгучтан кичине бөлүктөргө бөлүп (2-3 мл) 17 мл конц. күкүрт кислотасын куюшат. Ар бир күкүрт кислотасынын бөлүктөрү куюлган сайын колбаны айлантуу менен аралаштырышат. Реакциялык массаны асбест торчосу коюлган ысыткычта кайнагычакты ысытышат жана 2 саат анча чоң эмес отто кармашат. Андан кийин тескери муздаткычты ылдый кетүүчү муздаткыч менен алмаштырышат жана ысытууну күчөтүп, *n*-бутил- бромидди буулантып айдоодон бөлүп алышат.



Сүр. 26. Бромду бутилди алуу үчүн колдонулган прибор: 1 – буулантып айдоочу колба; 2 – эки мүйүздүү форштосс; 3 – тамчылатуучу куйгуч; 4 – муздаткыч.

Аралашмаларды: дибутил эфирин, *n*-бутил спиртин, сууну, бутилендерди, бромду камтыган чийки продуктуну бөлүүчү куйгучка куюштуруп, натрийдин гидросульфитинин суюлтулган эритмеси менен чайкашат. Дибутил эфиринин жана *n*-бутил спиртинин аралашмаларын бирдей көлөмдөгү конц. күкүрт кислотасы (акырын!) менен кургак бөлүүчү куйгучта кайра иштетип реакциялык массадан бөлүшөт. Кислотаны агызып

(ылдыйкы катмарын), ошол эле бөлүүчү куйгучта бромдуу бутилди суу, натрийдин гидрокарбонатынын суюлтулган эритмеси менен чайкашып, дагы бир жолу суу менен чайкашат. Бөлүүчү куйгучтан *n*-бутилбромидди анча чоң эмес кургак колбага бөлүп алып, кальцийдин хлориди менен кургатышат.

Кургак бромдуу бутилди 98-103°C интервалында кайнаган фракцияларын чогултуп, буулантып айдашат. Чыгышы 16,17г

n-Бромдуу бутил (1-бромбутан, *n*-бутилбромид) – түссүз суюктук. Этил спирти жана диэтил эфири менен бардык көлөмдө аралашат, ацетондо жакшы эрийт, 30°Cда 100г сууда 0,061г эрийт. Кайноо температурасы 101,6°C; $d_4^{20} - 1,299$; $n_D^{20} - 1,4398$.

Бромдуу бутилди сактоодо, ал жарыктын таасири астында бромдун бөлүнүп чыгышы менен ажырайт. Ошол себептен аны күнүрт айнек идиштерде сакташат.

Синтездин методикасы боюнча суроолор

1. Синтезде күкүрт кислотасынын ролу? Эмне себептен аны кичине бөлүктөргө бөлүп жана реакциялык массаны аралаштыруу менен кошу керек?

2. Реакциялык массанын ылдыйкы жана жогорку катмарлары эмнени түшүндүрөт?

3. Чийки бромдуу бутилдин бөлүнүп бүткөнүн кантип билүүгө болот?

4. Дистиллята жана суу менен чайкоодо бромдуу бутил кайсы катмарда жайланышат?

5. Концентрирленген күкүрт кислотасы жана өрт коркунучту органикалык суюктуктар менен иштөөдөгү коопсуздук эрежелери.

Текшерүү суроолору

1. Нуклеофилдик орун алмашуу реакцияларынын S_N1 жана S_N2 механизмдери?

2. S_N1 жана S_N2 реакцияларынын ылдамдыктары кайсы факторлордон көз каранды?

3. Нуклеофил жана нуклеофилдүүлүк деген эмне?

4. S_N2 реакциясын макулдашылган процесс деп аташат?

5. Лимитирлөөчү стадия жөнүндө түшүнүк.

6. Реакциянын ирээти. Моно- жана бимолекулярдуу S_N реакциялары. Биринчилик, экинчилик же үчүнчүлүк карбокатиондордун ичинен кайсынысы көбүрөөк туруктуу?

7. Көп стадиялуу процесстин молекулярдуулугу кандай аныкталат?

8. Эмне себептен S_N2 реакциясы sp^2 -гибриддешкен көмүртек атомунда оңой жүрөт?

9. S_N1 жана S_N2 реакцияларына эриткичтер кандай таасир этет?

10. Элиминирлөө реакциялары. Олефиндердин пайда болушунун механизми. S_N жана E реакцияларынын катышы.

11. Спирттерден жөнөкөй эфирлердин пайда болушунун механизми.
12. S_N жана E реакцияларынын негизинде 2-метилбутанол-2 пайда болгон бирикмелердин атын атап, реакциянын механизмин түшүндүргүлө.
13. Нуклеофил, электрофил. Кайсынысы чабуул жасайт?
- 14 Төмөнкү реагенттердин жардамы менен бутанол-1ден хлордуу бутилдин пайда болуу реакцияларын жазгыла:
 1)HCl 2)PCl₃ 3)PCl₅ 4)SOCl₂
15. Реакцияга жөндөмдүү аралык продукт деген эмне?

№10. Лабораториялык иш

Тема: Спирттер, көп атомдуу спирттер

Максаты: Студенттерди спирттердин жана көп атомдуу спирттердин номенклатурасын, изомериясын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Спирттерди алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

Жабдылышы:

Химиялык идиштер: Көлөмдөрү 50 мл жана 200 мл болгон тегерек түптүү колбалар, суу мончосу, муздаткыч, колба ысыткыч, пробиркалар жана айнек түтүкчөлөрү, тамчылатуучу куйгуч жана тескери муздаткыч туташтырылган эки мүйүздүү форштосс.

Химиялык реактивдер: Суусуз этил спирти, металл түрүндөгү натрий, суу, фенолфталеин, концентирленген күкүрт кислотасы, концентрациясы өтө жогорку уксус кислотасы, изоамил спирти, калийдин бихроматы, йоддун эритмеси, суюлтулган жегич, жездин сульфатынын суюлтулган эритмеси, жегичтердин эритмеси, глицерин, этиленгликоль, туз кислотасы, кычкыл күкүртүүкычкыл туз, изопропил спирти, натрийдин дихроматы, натрийдин гидроксиди, кальцийдин хлориди.

Теориялык бөлүгү

Спирттер молекулаларында бир же бир нече гидроксил топтору бар органикалык биримелер. Гидроксил топторунун санына жараша спирттер:

1) Бир атомдуу, бир –ОН тобу бар. Мисалы, CH₃OH – метанол;

C₂H₅OH – этанол;

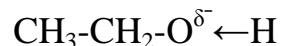
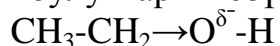
2) Эки атомдуу, эки –ОН тобу бар.

Мисалы, CH₂OH-CH₂OH – этиленгликоль;

3) Үч атомдуу, үч гидроксил топтору бар:

CH₂OH-CH₂OH-CH₂OH - глицерин

Түзүлүшү. Спирттердин молекулаларындагы C-C жана C-H – байланыштары коваленттик σ – байланыштар. Кычкылтектин атому суутектин жана көмүртектин атомдору менен σ – байланыштарды пайда кылат. Бирок бул байланыштар уюлданган (полярдик), б.а. терс электрдүү кычкылтек атому байланыштардын, көмүртектин атомунун о.э. суутектин атомунун электрондук булуттарын өзүнө жылдырат.



Ушуга байланыштуу суутек электрондордон бошоп, көбүрөөк кыймылдуу келип, оңой орун алмашууга жөндөмдү болот. С-О Байланыштарынын полярдүүлүгү гидроксил тобу башка аниондор менен орун алмашууга жөндөмдүү экенин көрсөтөт.

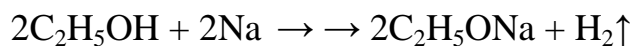
Тажрыйбалык бөлүгү

10.1. Алкоголяттардын пайда болушу жана гидролизи

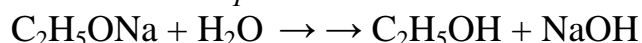
Суусуз спирти бар колбага тазаланган металл түрүндөгү натрийдин кичине бөлүгүн (ширенкенин башындай) кошот. Аралашманын ысып жана спирт-тин кайнап кетүүсүн алдын алуу үчүн колбаны муздак суу менен муздатат. Суюктук акырындык менен коюланып, натрий катуу алкоголь-тын катмары менен капталат да реакция жай жүрүүгө дуушар болот. Реакцияны ылдамдатуу үчүн колбаны бир аз ысытып туруу керек. Эгерде натрий реакцияда толугу менен эрибесе аны реакциядан ийри зым менен алып, натрийдин калдыктары салынган идишке кошот.

Алынган алкоголь-тын концентирленген эритмеси муздатууда кристаллданат.

Колбага 5 мл суу куюп. Алынган эритменин реакциясын фенолфталеин аркылуу аныкташат.



натрийдин этилаты



10.2. Үчүнчүлүк спирттердин кетондорго кычкылданышы. Ацетон

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Изопропил спирти – 20 мл
- Натрийдин дихроматы – 22.8 г
- Күкүрт кислотасы (конц.)

Көлөмү 200 мл болгон тегерек түптүү колбага тамчылатуучу куйгуч жана тескери муздаткыч туташтырылган эки мүйүздүү форштоссту (сүр. 16) бекитишет. Колбага 20 мл изопропил спиртин куют. Андан кийин стаканга 22,8 г натрийдин дихроматын 60 мл сууда эритип, акырын аралаштыруу менен конц. күкүрт кислотасын кошот. Алынган аралашманын эритмеси тамчылатуучу куйгучка куюп, акырындан кичине бөлүктөргө бөлүп (1-2 мл ден) колбага куюшат. Кычкылдануу реакциясы тез эле башталып, жылуулуктун бөлүнүшү жана реакциялык массанын абдан ысып кетиши менен коштолот. Кийинки калган хром аралашмасын акырындан колбаны силкүү жана муздатуу менен кошушат. Качан гана хромдун аралашмасы толугу менен кошулуп бүткөндөн кийин, колбаны 10 мүнөт кайнап жаткан суу мончосунда ысытышат. Андан кийин колбадагы реакциялык массаны муздатып, Вюрцтун колбасына куюштурушат дагы, ацетонду мурунтан тартылып даярдалган колбага буулантып айдап 55-58°C да кай-

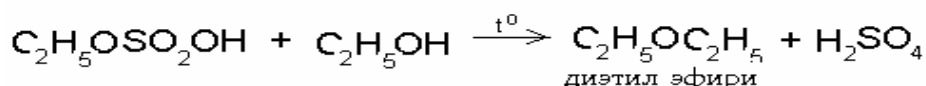
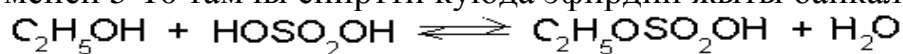
наган фракцияларын чогултуп бөлүп алышат. Ацетондун чыгышы болжол менен 10 г тегерегинде болот.

Ацетон (диметилкетон, 2-пропанол) – мүнөздүү жыты бар, түссүз суюктук. Суу менен бардык көлөмдө аралашат. Балкып эрүү температурасы - 95.35°C; кайноо температурасы 56.24°C; $d_4^{20} = 0.7908$; $n_D^{20} = 1.3590$.

10.3. Этерификация

10.3.1. Жөнөкөй эфирлердин пайда болушу

Тескери муздаткыч бекитилген колбага 1 мл спиртни жана 1 мл концентирленген күкүрт кислотасын кошот. Бат ысып кеткен аралашманы кайнагычакты ысытат, бул учурда күйүүчү буулардын жана эфирдин жытынын пайда болушу байкалбайт. Ысытылган колбаны оттон алып, акырындык менен 5-10 тамчы спиртни куюда эфирдин жыты байкалат.



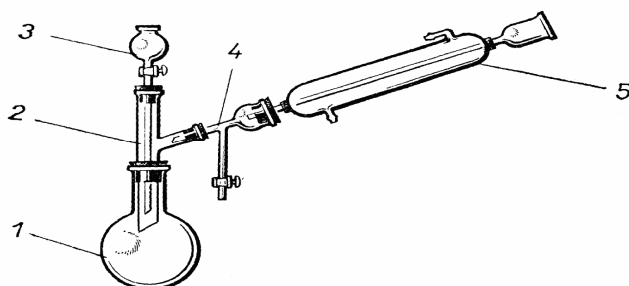
10.3.2. Дибутил эфири

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- *n*-Бутил спирти – 25 мл
- Күкүрт кислотасы (конц.) – 17 мл
- Натрийдин гидроксиди
- Кальцийдин хлориди

Көлөмү 100 мл болгон тегерек түптүү колбага (кыска моюндуу) 25 мл *n*-бутил спиртин куюп, 2,8 мл конц. күкүрт кислотасын аралаштыруу менен кошот. Аралашмага кайнаткычтарды кошушат. Колбаны тамчылатуучу куйгуч жана суу муздаткычы (суу тозгучу бар) туташтырылган эки мүйүздүү форштосс аркылуу (сүр. 17) бекитишет.



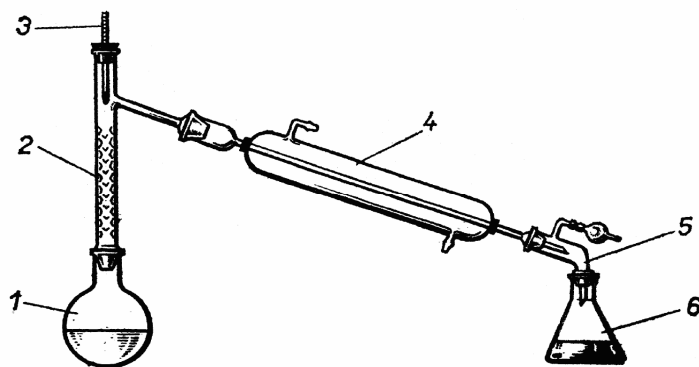
Сүр. 27. Дибутил эфирин алуу үчүн прибор. 1 – тегерек түптүү колба; 2 – эки мүйүздүү форштосс; 3 – тамчылатуучу куйгуч; 4 – суу тосуп алгыч; 5 – суу муздаткычы.

Акырындык менен май мончосунда ысытышат. 91°C да үч аралашма: *n*-бутил спирти–суу – дибутил эфири, ал эми 93.5°C да эки аралашма: *n*-бутил спирти–суу бөлүнөт. Дистилляты толугу мүмкүнчүлүккө жараша

суу тозгучтан өлчөмү бар цилиндрге (10 мл) куюшат. Реакциялык массанын үстүнкү катмарын (*n*-бутил спирти жана дибутил эфиринин аралашмасы) тамчылатуучу куйгучка куюп, тамчылатып кайрадан реакциялык массага кошушат. Ысытууну 3 сааттан кийин реакция боюнча эсептелген өлчөмдө суу бөлүнүп чыгышына жараша токтотушат. Синтезди жүргүзүүдө реакциялык массанын ысып кетпешине көңүл буруу керек. Болбосо колбанын ичиндеги реакциялык масса карарып кетет, күкүрттүн оксиди (IV) бөлүнүп чыгып, бутилендер жана алардын полимерленишинин продуктылары пайда болот. Эгерде буулантып айдоо жай жүрсө, колбанын оозун муздатып, форштосстун ылдыйкы бөлүгүн асбест менен жабышат.

Реакция аяктагандан кийин колбаны муздатып, аралаштыруу менен ага 15 мл 10%-түү натрийдин гидроксидин (акырындан!) куюшат. Андан кийин бөлүүчү куйгучка куюштуруп, бир нече жолу 10%- түү натрийдин гидроксидинин эритмеси менен, чайкоочу суулар үелочтук реакцияны көрсөткөнгө чейин чайкашат. Дибутил эфири 15 мл суу жана 15 мл кальцийдин хлоридинин суудагы каныккан эритмеси менен чайкашат.

Дибутил эфири кальцийдин хлориди менен кургатышат. Кургак продуктыны көлөмү 50 мл болгон тегерек түптүү салып, аны кичинекей бүктөлмө чыпкалагыч аркылуу чыпкалашат. Колбага дефлегматорду туташтырып (сүр. 18), 135°C да кайноочу фракцияларын чогултушат. Бул фракцияларды алып салат. Андан кийин колбаны муздатып, ага металл түрүндөгү натрийдин кичине бөлүкчөсүн кошушат жана дибутил эфири буулантып айдап, 140-145°C да кайнаган фракциясын чогултушат.



Сүр. 28. Суюк заттарды фракциялап бөлүү прибору: 1 – буулантып айдоочу колба; 2 – дефлегматор; 3- термометр; 4 – муздатыкч; 5 – аллонж; 6 – кабыл алгыч.

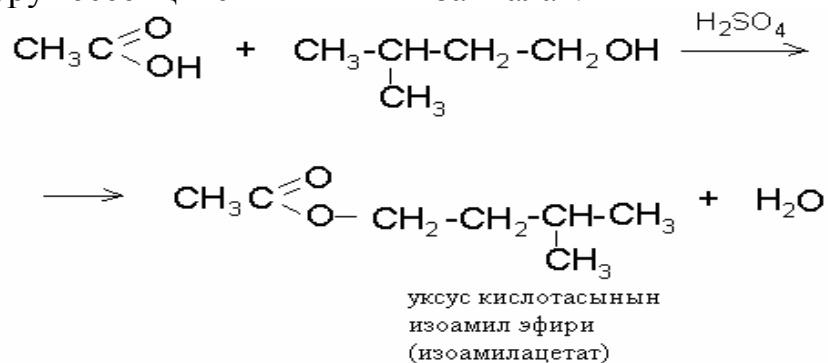
Буулантып айдоону колба өтө кургак болгуча жүргүзүүгө болбойт, себеби жөнөкөй эфирлер абадагы кычкылтек менен аракеттенишип, ысытууда жарылууга жөндөмдүү болгон пероксиддерди пайда кылышат. Дибутил эфиринин чыгышы 10 г.

Дибутил эфири (1-бутоксибутан, бутил эфири) – түссүз суюктук, этил спирти жана диэтил эфири менен өз ара аракеттенишет, сууда эрибейт.

Балкып эрүү температурасы -98°C ; кайноо температурасы $142,4^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} - 0,7688$; $n_D^{20} - 1,4010$.

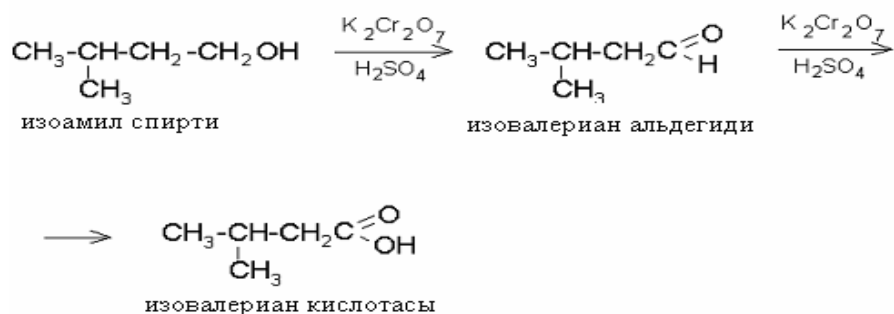
10.3.3. Татаал эфирлердин пайда болушу

Тескери муздаткыч бекитилген колбага 2 мл концентрациясы жогорулатылган уксус кислотасын, 2 мл изоамил спирттин жана 1 тамчы концентирленген күкүрт кислотасын куюп, колбаны аралаштырып анан ысытат. Андан кийин колбаны муздатып, ага 2-3 мл муздак сууну кошот, пайда болгон изоамилацетат реакциялык массанын үстүнө калкып чыгат. Бул учурда алмурут эссенциясынын жыты байкалат.



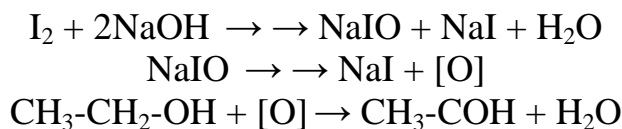
10.4. Изоамил спиртинин кычкылданышы

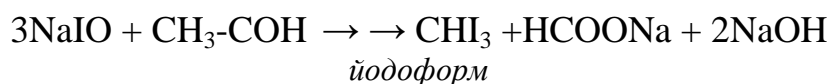
6 Тамчы концентирленген күкүрт кислотасынын жана 3 тамчы изоамил спиртинин аралашмасына 0,5 г калийдин бихроматын кошот. Аралашманы силкип, 0,5 мл суу кошот. Ысытууда аралашманын өңү өзгөрүп, ошол эле учурда изовалериан альдегидинин таттуу сымал жыты сезилет. Ысытууну улантууда изовалериан кислотасынын жагымсыз жыты пайда болот.



10.5. Спирттен йодоформдун пайда болушу

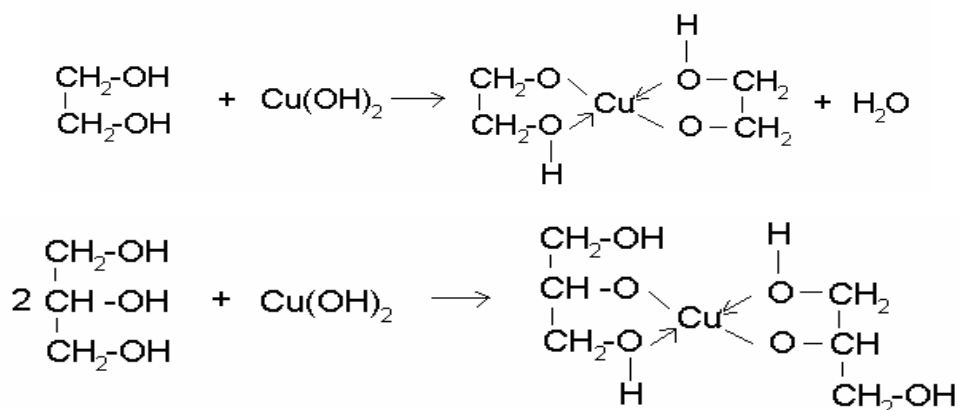
Тажрыйбаны бир эле учурда этил ж.б. спирттер менен жүргүзөт. Тескери муздаткыч бекитилген колбага 3-4 тамчы изилденүүчү спиртти жана 2-3 мл суу кошуп аралаштырат. Алынган эритмени 60°C температурада суу мончосунда бир аз ысытат да, ага 0,5-1 мл йоддун аралашмасын, андан кийин тамчылатып суюлтулган жегичти түсү жоголуп кеткичекти кошот. Реакциялык аралашманын түсүнүн өзгөрүшүн жана жытын байкайт.





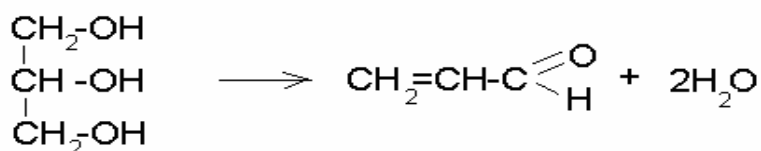
10.6. Көп атомдуу спирттердин комплекс пайда кылуусу

Суялтулган жездин сульфатынын эритмесине жегичтин эритмесин куюу менен алынган жездин гидроксидин 3 пробиркага салат. Пробиркаларга 3-5 тамчы суюк спиртти: глицерин, этиленгликоль жана этил спиртин кошот. Пробиркаларды силкип аралаштырып, пробиркаларда жүргөн өзгөрүүлөрдү, суюктуктардын түстөрүн өзгөртүүсүн байкайт. Андан кийин бул аралашмаларга туз кислотасын ашыкча кошуп, кайра түстөрүнүн өзгөрүүсүн байкайт.



10.7. Глицериндин дегидратацияланышы

Кургак колбадагы бир нече тамчы глицеринге 1г кычкыл күкүртүүкычкыл тузун кошуп, аралашманы аралаштырып акырындык менен ысытат. Реакциядан акролеинди мүнөздүү жана курч жыттын пайда болушу менен аныктоого болот.



Текшерүү суроолору

1. Спирттердин номенклатурасы, изомериясы жана классификациясы.
2. Спирттердин физикалык касиеттеринде жана спектралдык мүнөздөмөлөрдө суутектик байланыш кандай билинет?
3. Спирттердин өзгөчөлөнгөн касиеттери негизделген?
4. С-О Жана О-Н байланыштарынын электрондук жаратылышы жана полярдүүлүгү кандай?
5. Бир атомдуу, эки атомдуу жана үч атомдуу спирттерге сапаттык реакциялар. Реакциялардын теңдемелерин жазгыла.
6. Жаңы чөккөн жездин гидроксиди жана лакмустун эритмеси аркылуу заттардын кандай топторун ачууга болот?
7. Металлорганикалык бирикмелер аркылуу спирттердин синтези – ишти пландоо жана чектөөлөр.

8. Эмне себептен спирттер күчсүз негиздерди дагы протондоштура алышат?

9. 8,4 т этиленден контактык аппараттан бир жолу өтүүдө 3,35 т этил спирти алынган, бул теориялык чыгышы боюнча канча процентти түзөт?

10. Молекуласында бир гидроксил тобу бар спирттин молекулярдык массасын тапкыла. Эгерде 3,7 г спирттөн натрий 560 мл суутекти сүрүп чыгарганы белгилүү болсо (к.ш.).

11. Метил жана этил спирттеринин күкүрт кислотасы менен болгон аралашмаларын ысытууда кайсы эфирлер пайда болот? Реакциялардын теңдемелерин жазгыла.

12. Метандын негизинде метанолду кантип алууга болот? Тиешелүү реакцияларды жазгыла.

13. 20%-Түү уксус кислотасы 120 г метил спирти менен өз ара аракеттенишкенде массасы 29,6 г татаал эфир (метилацетат) пайда болгон. Реакцияга метанолдун канча массасы кирген?

14. Массасы 100 г болгон пропион кислотасы массасы 400г 14%-түү калийдин гидроксидинин эритмеси менен өз ара аракеттенишүүсүнөн массасы 89,6 г болгон калий тузу алынган (теориялык чыгышы боюнча алганда 80% түзөт). Кислотанын канча массалык үлүшү реакцияга кирди

15. Этил спирти менен реакцияга көлөмү 56 л (к.ш.) бутанды каталикалык жол менен кычкылдандыруудан пайда болгон уксус кислотасы алынган. Пайда болгон эфирдин массасы канчага барабар, эгерде теория боюнча анын чыгыш 75% ти түзсө.

№11. Лабораториялык иш

Тема: Фенолдор

Максаты: Студенттерге фенолдордун номенклатурасын, изомериясын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Фенолдорду алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

Жабдуулар:

Химиялык идиштер: Көлөмү 50 мл жана 100 мл болгон тегерек түптүү колбалар, пробиркалар жана айнек түтүкчөлөрү, механикалык аралаштыргыч, тескери суу муздаткычы.

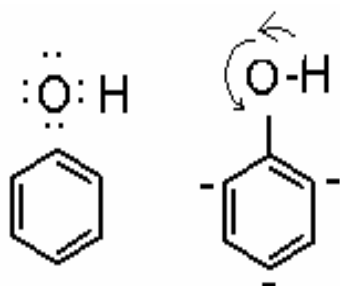
Химиялык реактивдер: Фенол же нафтол, суюлтулган жегичтин эритмеси, күкүрт кислотасы, бром суусу, фенол жана нафтолдун 1% жана 2%-түү эритмелери, темирдин (III) хлоридинин 3%-түү эритмеси, 2Н NH₄OH, соданын эритмеси, калийдин перманганаты, фенол, бромдуу этил (же иоддуу этил), металл түрүндөгү натрий, этил спирти (абсолюттук), натрийдин гидроксиди, кальцийдин хлориди, диэтил эфири.

Теориялык бөлүгү

Фенолдун түзүлүшү. Молекуладагы атомдордун өз ара таасири.

Фенолдун молекуласында кычкылтектин атому көмүртектин атому менен коваленттик байланыш менен 1 жупташпаган p – электрондун жана

суутектин атому менен башка жупташпаган p – электрон: $2s^2 2p^4$ аркылуу байланышкан. Мындан башка кычкылтектин атомунда байланышты пайда кылууга катышпаган p – электрондун жубу бар. Бензолдун ядросунун π – электрондук булутчасы кычкылтектин p – электрондук жубу менен аракеттенишип, өзүнө карай тартуусунун негизинде O-H байланыштарынын электрондук тыгыздыктары спирттерге салыштырмалуу жылышып, байланыш көбүрөөк уюлдуу болуп калат. Натыйжада суутектин атому протон түрүндө бөлүнүп чыгууга жөндөмдүүлүгү жогорулайт (мындай көрүнүш спирттерде байкалбайт).

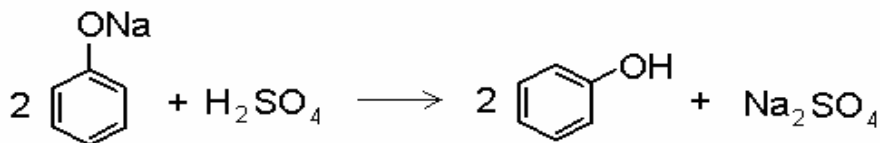
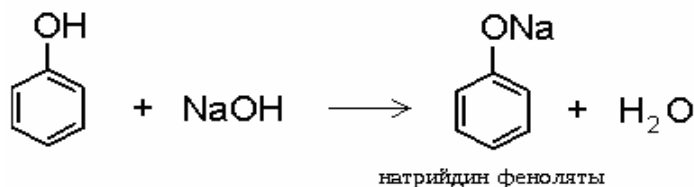


Ошол эле учурда кычкылтектин p – электрондору бензолдук ядрого тартылып, 2,4,6-абалдарындагы электрондук тыгыздыгын жогорулатат жана бензолдук ядронун реакцияга жөндөмдүүлүгүн күчөтөт. Натыйжада өз ара таасирленүүсүнүн негизинде бензолдук шакекче гидроксил тобунун кислоталуулугун жогорулатат, ал эми гидроксил тобу өз учурунда бензолдук шакекчени активдештирет.

Тажрыйбалык бөлүгү

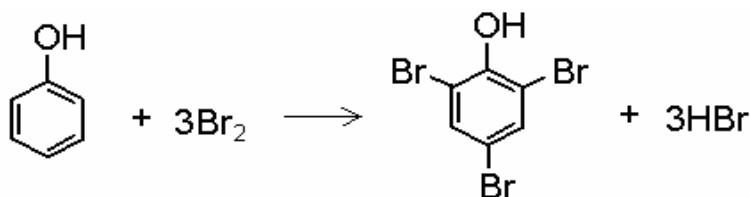
11.1. Феноляттардын пайда болушу жана ажыроосу

0,5 г Изилденип жаткан фенолго (же нафтолго) эригичти суюлтулган үелочтун эритмесин кошот. Алынган тунук эритмелерден күкүрт кислотасы менен кычкылдандыруудан баштапкы зат чөкмө түрүндө алынат.



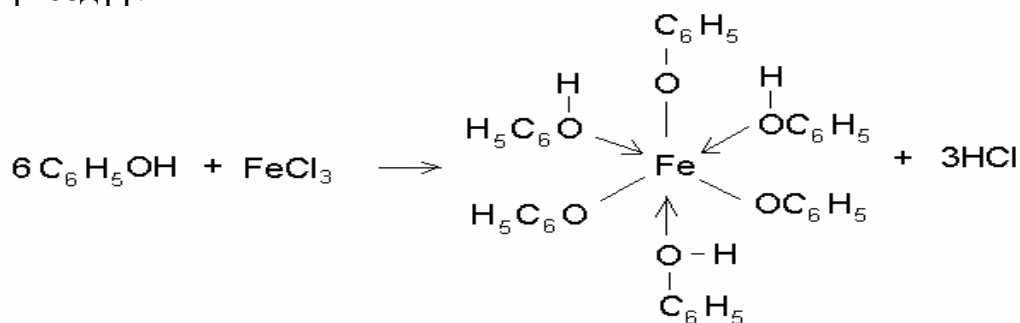
11.2. Фенолду бромдоо

Пробиркага 2 мл 2% түү фенолдун жана ашыкча алынган бром суусун (~ 5 мл) эритмелерин кошот. 2,4,6-трибромфенолдун амфотердүү чөкмөсү бөлүнүп чыгат.



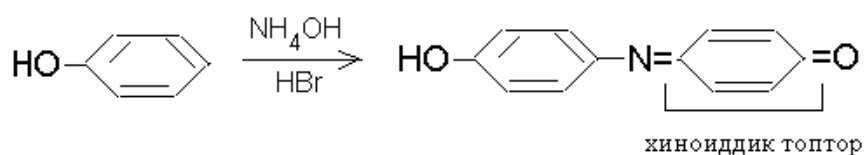
11.3. Фенолдордун хлордуу темир менен болгон реакциялары

Пробиркага 2-3 мл 1%-түү фенолдун (нафтолдун) эритмесин жана бир нече тамчы 3%-түү темирдин хлоридинин эритмесин кошот. Комплекс түрүндөгү темирдин фенолятынын пайда болушунун негизинде эритме кызгылт-көк түскө өткөнү байкалат. Эритменин түсүнүн өзгөрүшү көпчүлүк көп атомдуу фенолдорго: гидрохинондорго, пирагалоллдорго ж.б. мүнөздүү.



11.4. Индофенолдук байкоо

Пробиркага 1 мл концентирленген фенолдун эритмесин жана анын үстүнө 3 мл 2Н NH₄OH, андан кийин 3 мл бром суусунун каныккан эритмесин кошот. Бир нече секунддан кийин индофенол деп аталган боек заттын пайда болушунун негизинде көк түстөгү эритме пайда болот.



Индофенолдун түсү молекулада хиноиддик топтордун болушу менен шартталган.

11.5. Фенолдун жана нафтолдун кычкылданышы

0,5-1 Мл фенолдун же нафтолдун суудагы эритмелерине бирдей өлчөмдөгү соданын эритмесин жана тамчылатып калийдин перманганатынын эритмесин кошот (аралаштыруу менен). *n*-Хинондун пайда болушунун негизинде эритменин түсүнүн өзгөрүшүн байкашат.

11.6. Этилфенил эфири (фенетол)

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Фенол – 9.4 г
- Бромдуу этил – 9.6 мл
- (же иоддуу этил - 15.4 мл)
- Металл түрүндөгү натрий – 2.3 г
- Этил спирти (абсолюттук) – 40 мл
- Натрийдин гидроксиди
- Кальцийдин хлориди
- Диэтил эфири

Көлөмү 100 мл болгон тегерек түптүү колбаны механикалык аралаштыргыч жана хлор кальций түтүкчөсү менен жабылган тескери суу муздаткычы менен туташтырышат (сүр. 19). Колбага 30 мл абсолюттук спиртни куюшат. Колбанын үчүнчү оозун тыгын менен бекитишет. Тыгынды ачуу менен колбага акырындан 2,3 г тазаланган жана майда бөлүкчөлөргө бөлүнгөн металл түрүндөгү натрийди кошуп турушат. Натрийди керосини бар стаканда кармап, реакцияга кошоордо чыпкалоочу кагазга абдан сыгып алат. Механикалык аралаштыргыч натрийдин этилатынын пайда болуу реакциясын тездетет. Пайда болгон натрийдин алкоолятынын эритмесине 9,4 г фенолдун эритмесин кошушат. Мындан кийин колбага тамчылатуучу куйгучту туташтырып, акырындан 9,6 мл бромдуу этилдин (же иодду этилдин 15,4 мл) эритмесин тамчылатып, аралаштыруу менен куюшат. Реакциялык массаны суу мончосунда (суунун температурасы $\sim 70^{\circ}\text{C}$) лакмус кагазында жегичтик реакцияны көрсөтпөй калганга чейин ысытышат (4 сааттын тегерегинде). Реакцияны спирттин эритмесинде жүргүзүшөт, этил спирти натрийдин фенолятын жана этилгалогениддерди жакшы эритип, реакцияга бир тектүүлүктү жана реакциянын жеңил жүрүшүн камсыз кылат.

Реакциянын аягында колбаны ылдый кетүүчү суу муздаткычы менен туташтырышып, мүмкүнчүлүккө жараша толук этил спиртин жана реакцияга кирбей калган галогениддерди буулантып айдашат.

Колбаны муздатып, ичиндегилердин үстүнө 20 мл 50% -түү натрийдин гидроксидин кошот, натрийдин гидроксиди реакцияга кирбей калган фенол менен аракеттенишет. Ошол эле учурда реакциядан пайда болгон натрийдин бромиди эрийт. Фенетолду бөлүүчү куйгучта эфир менен (20, 15 жана 15 мл порцияларында 3 жолу) экстрагирлешет. Эфирдин вытяжкаларын бириктирип, кальцийдин хлориди менен кургатышат. Эфирди буулантып айдап, андан кийин ошол эле колбадагы фенетолду дагы буулантып айдашат. $169-174^{\circ}\text{C}$ да кайнаган фракцияларын чогултушат. Чыгышы 9 г түзөт.

Фенетол (этилфенил эфири, этоксибензол) – жагымдуу жыты бар, түссүз суюктук, этил спирти жана диэтил эфири менен аралашат, сууда эрибейт. Балкып эрүү температурасы -30.2°C ; кайноо температурасы 172°C ; $d_4^{20} = 0.9666$; $n_D^{20} = 1.5076$.

Текшерүү суроолору

1. Алифаттык спирттерге салыштырганда эмне себептен фенолдор кычкыл болушат?
2. Жөнөкөй жана татаал эфирлердин феноляттары кандай пайда болот? Тиешелүү реакцияларды жазгыла
3. Реакциялык жөндөмдүүлүктөрү жогору ароматикалык бирикмелер катарында фенолдорго жана феноляттарга кандай реакциялар мүнөздүү?
4. Фенолдорго кандай реакциялар мүнөздүү?
5. Лабораториялык шартта фенолдун жана кумурска альдегидинин

эритмелерин кантип аныктоого болот?

6. Эмне себептен фенолдун кислоталык касиетери ачык көрсөтүлгөн?
7. Ядродогу электронакцептордук топтор фенолдун гидроксил топторунун кычкылдуулугуна кандай таасир берет?
8. Фенолдун молекуласында гидроксил топторунун көбөйүшү кычкылдандыргычтарга кандай таасир тийгизет?
9. Электрофилдик орун алмашуу реакцияларында фенолдун активдүүлүгү кандай?
10. Эмне үчүн фенол сууда начар эрийт?
11. Фенолдун молекуласындагы гидроксил топторунун кислоталык касиеттерине бензолдук шакекче кандай таасир этет?
12. Төмөнкү айланууларды иш жүзүнө ашыргыла:
 $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5ONa \rightarrow C_6H_5OH$
13. 101 кг фенолду алуу үчүн канча сандагы хлорбензол керек, 10% ти өнөр –жайдагы коротуу деп эсептесек?
14. 10 г калий жегичинен жана 10 г фенолдон канча сандагы калийдин фенолятын алууга болот?
15. Фенолдорду идентификациялоонун кандай жолдору белгилүү?

№12. Лабораториялык иш

Тема: Альдегиддер

Максаты: Студенттерге альдегиддердин номенклатурасын, изомериясын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Альдегиддерди алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

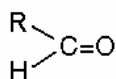
Жабдуулар:

Химиялык идиштер: Кургак пробиркалар, жез зымы, горелка, газ бөлүүчү түтүкчөсү бар тыгын, суу мончосу, жылыткыч, фарфор чашкасы, көлөмү 100 мл болгон аралаштыргыч жана термометр менен туташтырылган стакан, көлөмү 500 мл болгон конус түрүндөгү колба.

Химиялык реактивдер: Этил спирти, жездин оксиди (II), калийдин бихроматы, күкүрт кислотасы, суусуз натрийдин ацетаты, суу, концентирленген туз кислотасы, формальдегид, ацетальдегид, күмүштүн оксидинин аммиактагы эритмеси, жегич эритмеси, дисстирленген суу, кумурска жана уксус альдегиддери, жездин сульфаты, фуксинкүкүрттүү кислота, йодду калийдеги йоддун эритмеси, 10%-түү формалин, аммиак, бензальдегид (жаңы алынган), ацетон, натрийдин гидроксиди (10%-түү суудагы эритмеси), туз кислотасы, бензол, жегич калий, циклогексанон (циклогексанол), калийдин перманганаты.

Теориялык бөлүгү

Молекулаларында альдегиддер деп аталат.



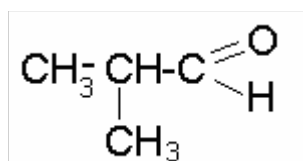
тобу бар органикалык бирикмелер

Алифаттык катардагы чектүү альдегиддердин гомологиялык катарынын жалпы формуласы $C_nH_{2n}O$.

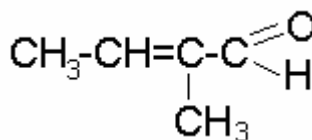
Түзүлүшү жана химиялык касиеттери. Альдегиддердин түзүлүшүн төмөнкү электрондук жана структуралык формулалар аркылуу көрсөтсө болот:

Альдегиддин молекуласында көмүртек менен кычкылтектин ортосундагы байланыш эки пар электрондун негизинде пайда болот. Карбонил тобундагы C-O кош байланышы физикалык жаратылышы боюнча C-C кош байланышынан айырмаланбайт бирок C=O кош байланышындагы кычкылтектин атомунун терс электрдүүлүгү жогору болгондуктан, ал атом бир аз терс зарядка (нуклеофилдик касиетке), көмүртектин атому бир аз оң зарядка (электрофилдик касиетке) ээ болот. Демек альдегиддер уюлдуу бирикмелерге тиешелүү болуп, кошуп алуу реакцияларына кошулуучу реагенттер эки бөлүккө бөлүнүп, алардын терс заряддуу бөлүгү (нуклеофил) көмүртектин, оң заряддуу бөлүгү (электрофил) кычкылтектин атомуна кошулат. Альдегиддерге ар түрдүү реагенттерди кошуп алуу реакцияларынан башка да карбонил тобундагы кычкылтектин атомунун орун алмашуу, полимерлөө ж.б. реакциялары мүнөздүү.

ИЮПАКтын номенклатурасы боюнча альдегиддердин аттары углеводдордун аттарынан алынып, аягына «аль» мүчөсү уланат.

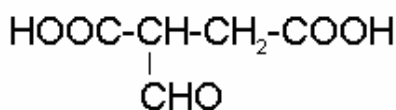


2-метилпропаналь



2-метил-2-бутеналь

Эгерде молекулада альдегид тобунан башка функционалдык топтор бар болуп, альдегид тобу негизги чынжырчада жайланышпаса, ал формил деген префикс аркылуу аталат. Мисалы:



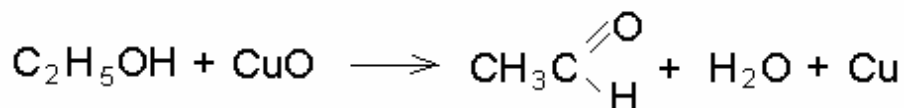
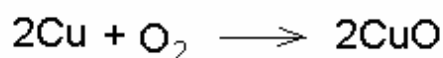
2-формилбутанди кислотасы

Тажрыйбалык бөлүгү

12.1. Альдегиддерди алуу

Кургак пробиркага 3-4 мл спирти куят. Спираль түрүндөгү жез зымын горелканын жалынында кызыгычакты кармап туруп, андан кийин ысык бойдон спирти бар пробиркага салат. Спирт абдан ысып чыгат, жездин оксидинин ачык-кызыл түстөгү металл түрүндөгү жезге чейин калыбына келүүсү жүрөт, спирт альдегиддерге чейин кычкылданат. Алынган альдегид (тажрыйбаны бир нече жолу кайталоого болот) кийинки тажрый-

баларда колдонулат. Жездин оксидинин ордуна күкүрт кислотасы менен калийдин бихроматын колдонууга болот.

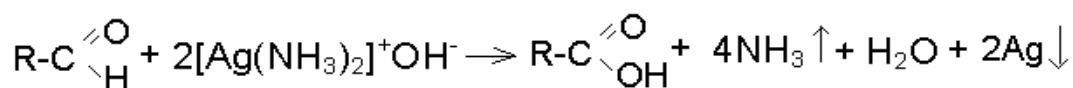


Изоамил спирттин кычкылдандыруу үчүн колдонуулучу методика боюнча, жездин оксидинин ордуна күкүрт кислотасы менен калийдин бихроматын колдонууга болот.

12.2. Альдегиддердин кычкылданышы

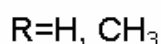
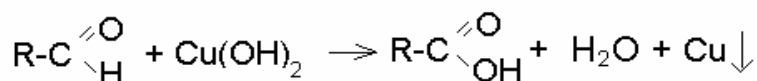
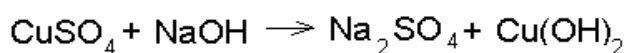
а) «Күмүш күзгү» реакциясы (альдегиддерге сапаттык реакция): бир пробиркага 1 мл формальдегиддин эритмесин, экинчи пробиркага 1мл ацетальдегиддин эритмесин куюп, анын үстүнө 1 мл күмүштүн оксидинин аммиактагы эритмесин кошот. Эгерде күмүштүн бөлүнүп чыкканы байкалбаса пробиркаларды бир нече мүнөт суу мончосунда 50-60⁰С ысытышат.

Пробиркалардын капталдарында күзгүнүн катмары сыяктуу күмүштүн чөкмөсүн алуу үчүн, тажрыйбаны баштаар алдында пробиркаларды ысык жегич эритмеси менен жууп, андан кийин дисстирленген суу менен чайкоо керек.



б) Жез гидроксиди менен альдегиддердин кычкылданышы

1 мл альдегиддине (кумурска же уксус альдегиди) 0,5 мл суюлтулган үелочтун эритмесин куюп, андан кийин тамчылатып жездин сульфатынын эритмесин кошот. Алынган аралашманы кайнагыча ысытат, бул учурда чөкмө өзүнүн түсүн өзгөртөт.

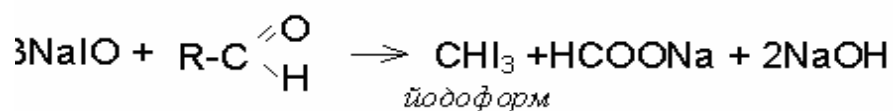


12.3. Альдегиддерге сапаттык реакциялар

Альдегиддердин фуксин – күкүртүү кислотасы менен реакциясы: эки пробиркага 1 мл ден түссүз фуксин – күкүртүү кислотасын куюп, бир нече тамчыдан формальдегиддин жана ацетальдегиддин эритмелерин кошот. Пробиркадагы суюктук түскө ээ болот (күлгүн түс).

12.4. Альдегиддерден йодоформдун пайда болушу

Колбага 1 мл йоддун йодду калийдеги эритмесин жана түсү өзгөргөнчө 5 мл үелочтун эритмесин куят. Андан кийин ацетальдегиддин суудагы эритмесин кошот. Йодоформдун мүнөздүү жыты бар чөкмө пайда болот.



12.5. Уротропинди алуу

Фарфор чашкасына 2-3 мл 10%-түү формалинди куюп, 4-5 мл аммиакты кошуп, суу мончосунда аралаштыруу менен ысытат. Кристалл түрүндөгү уротропин пайда болот. Пайда болгон уротропинди кычкылдандырып жана ысытууда кайра формальдегид бөлүнүп чыгат.

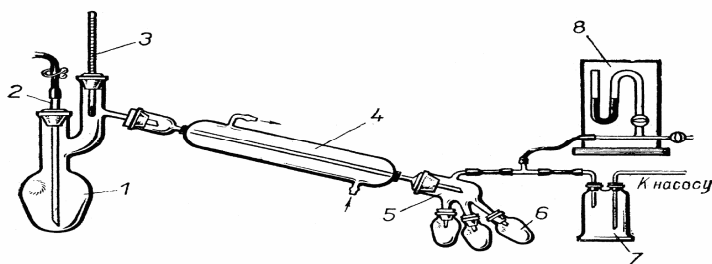
12.6. Бензальацетон

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Бензальдегид (жаңы алынган) – 10 мл
- Ацетон – 20 мл
- Натрийдин гидроксиди (10%-түү суудагы эритмеси)
- Туз кислотасы
- Бензол

Көлөмү 100 мл болгон аралаштыргыч жана термометр менен туташтырылган стаканда 20 мл ацетонду (ацетондун ашыкчасы дибензальацетондун пайда болуусуна тоскоолдук үчүн керек), 10мл жаңы алынган бензальдегидди жана сууну аралаштырышат. Реакциялык массасы бар стаканды суу мончосуна салып, аралашманын температурасын 25-30°C аралыгында кармап туруп, аралаштыруу менен ага 2,5 мл 10%-түү натрийдин гидроксидинин эритмесин куюшат. Аралашманы 2 саат бөлмөнүн температурасында аралаштырып турат. Конденсация реакциясынын аягында реакциялык массага суюлтулган туз кислотасын лакмуста кычкыл реакция болгонго чейин кошушат. Реакциялык массаны бөлүүчү куйгучка куюштуруп, сары май түрүндөгү- органикалык үстүнкү катмарын, суу катмарынан бөлүп алышат. Суу катмарын кичинекей бөлүүчү куйгучка куюштуруп алып, 8 мл бензол менен экстрагирлешет. Бензолдук вытяжканы аралашмадан алынган органикалык катмар менен бириктирет. Бириккен органикалык эритмени бөлүүчү куйгучка 5 мл суу куюп, суу катмарын бөлүп алат. Биринчи бензолду суу мончосунда буулантып айдап, андан кийин бензальацетонду вакуумда буулантып айдашат (сүр. 29)



Сур. 29. Вакуумда буулантып айдоо үчүн прибор: 1 – буулантып айдоочу колба; 2 – капилляр; 3 – термометр; 4 – муздаткыч; 5 – аллонж – «паук» кабыл алгыч; 7 – сактоочу склянка; 8 – манометр.

Жашыл түскө ээ болгон дистилляттын бир нече миллилитрин бөлүп салышат. Кайноо температурасы 148-160°C (25 мм. сым. мам.) болгон, ачык-сары түстөгү фракцияларын чогултушат. Бензальацетон көбүрөөк турганда кристаллдашат. Бензальацетондун чыгышы 10 г.

Бензальацетон (метилстирилкетон) – пластинка түрүндөгү түссүз кристаллдык зат, спиртте, эфирде, хлороформдо, бензолдо жакшы эрийт. Балкып эрүү температурасы 42°C; кайноо температурасы 260°C; d_{15}^{15} – 1.0377; n_D^{45} – 1.5836.

12.7. Бензальдегидден алынган бензил спирти жана бензой кислотасы

(Канницаронун реакциясы)

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Бензальдегид – 21 мл
- Жегич калий – 19 г

19 г Калийдин жегичин 13 мл сууда эритет (коргоочу көз айнек!), муздаган эритмени көлөмү 200-250 мл болгон колбага акырындык менен куюштуруп, колбаны тез аралаштыруу менен бензальдегидди кошот. Пайда болгон коюу массаны кийинки сабакка чейин калтырып коюшат.

Кийинки сабакта аралашмага пайда болгон бензойлуу кычкыл калийдин кристаллдары толугу менен эригендей суу кошуп (50 мл), эритмени бөлүштүрүүчү куйгучка куюштурушат. Бензил спиртин эфир (25 жана 15 мл) менен бөлүп алышат. Эфирдүү экстракты каныккан натрийдин бисульфитинин эритмеси жана соданын эритмеси менен чайкап, суусуз натрийдин сульфаты менен кургатышат. Эфирди тартып чыгарат жана бензил спиртин буулантып айдашат.

Эфир менен экстрагирлөөдөн алынган суу эритмесин туз кислотасы менен кычкылдандырып, бөлүнүп чыккан бензой кислотасын чыпкалашат да, суудан кайра кристаллдаштыруу жолу менен алып, кургатып, балкып эрүү температурасын аныкташат.

Синтездин методикасы боюнча суроолор:

1. Эмне себептен реакциялык массаны эфир менен кайра иштетүүдө (жегиччөйрөдө) бензил спирти гана алынат? Кычкыл чөйрөдө экстрагирлөөдө эмне болот эле?

2. Эмне себептен эфирдин экстрактын натрийдин бисульфитинин эритмеси менен чайкашат?

3. Экстракциялоо үчүн кандай эфир колдонулат? Ал эфирдин түзүлүшү, балкып эрүү температурасы жана аны менен иштөө эрежеси.

4. Суюктуктарды кургатуу. Спирттерди кургатууда кандай кургатуучу заттарды колдонууга болот?

5. Эфирди буулантуу. Төмөнкү температурада кайноочу суюктуктарды буулантып айдоо.

6. Катуу заттарды кайра кристаллдаштыруу жана алардын балкып эрүү температураларын аныктоо.

7. Диэтил эфири (өрттөн коркунучтуулугу, наркотикалык таасири) жана жегичтер менен иштөөдөгү коопсуздук эрежелери.

12.8. Адипин кислотасы

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

▪ Циклогексанон – 10.5 мл (Циклогексанол – 10.5 мл)

▪ Калидин перманганаты – 30.5 г

Калидин перманганаты – 40.0 г)

500 мл конус түрүндөгү колбада циклогексанон менен калийдин перманганатынын эритмесин 250 мл сууда аралаштырышат, аралашманы 30°C га чейин ысытып, 2 мл 10%- түү жегич натрды кошушат аралашма өз алдынча ысыйт.

Качан анын температурасы 45°C (~15 мүнөттөн кийин) жеткенде, бул температураны 20 мүнөт кармап, колбаны муз менен муздатышат. Бир аз температура көтөрүлгөндөн кийин кайра түшө баштайт (25 мүнөттүн тегерегинде). Реакцияны бүткөрүү жана реакциялык массадан калийдин перманганатынын жок болуусуна чейин марганецтин кош оксидинин коагуляциланышы үчүн колбаны асбест торчосу бар жылыткычта ысытышат. Реакциялык массада калийдин перманганатынын бар экенин, реакциялык массадан 1-2 тамчы алып, чыпкалоочу кагазга тамчылатып көрүшөт. Марганецтин кош оксидинин тагынын тегерегинде калийдин перманганатынын бар экенин боелуп калганынан аныкташат. Эгерде 10-15 мүнөт ысыткандан кийин калийдин перманганаты жок болбосо, аны натрийдин бисульфитинин эритмесин кошу менен жок кылышат. Аралашманы Бюхнердин куйгучу аркылуу чыпкалашып, марганецтин кош оксидин жылуу суу менен жакшылап чайкап, фарфор чашкасында көлөмү 70 мл болгонго чейин асбести бар жылыткычта кайнатышат (тяганын алдында). Эгерде эритме боелгон түрдө жана тунук эмес болсо, аны алдын ала активдештирилген көмүр менен агартышат

Ысык эритмени конц. туз кислотасы менен рН 1- 2 ге чейин кычкылдандырышат (конгого кычкыл реакция), дагы 10 мл кислота кошуп кристалл-данууга калтырышат.

Синтездин методикасы боюнча суроолор:

1. Эмне үчүн циклогексанон менен калийдин перманганатынын эритмесине үелочту кошушат?
2. Эмне үчүн эритмени кайнаткандан кийин конц. туз кислотасы менен кычкылдандырышат?
3. Конц. туз кислотасы жана калийдин перманганаты менен иштөөдө коопсуздук эрежелери.

Текшерүү суроолору

1. Номенклатура, изомерия жана классификация.
2. C=O тобундагы электрондук тыгыздык кандай бөлүнгөн?
3. C=O тобу үчүн кандай негизги спектралдык линиялар мүнөздүү?
4. Альдегиддер нуклеофилдер менен кандай аракеттенишет? Реакциялардын теңдемелерин жазгыла.
5. Карбонилдик топтун пайда болуу жолдору.
6. Кайсы реактивдердин жардамы менен альдегиддик топту аныктоого болот?
7. Альдегиддердеги C=O байланышынын уюлдуулугунун жогорку даражасы кандай таасир этет?
8. Эмне үчүн спирттерге салыштырганда альдегиддердин кайноо температуралары төмөн?
9. Альдегиддин молекуласындагы чынжырчалардын тармактануусу анын кайноо температурасына кандай таасир тийгизет?
10. Альдегиддерге сапаттык реакциялар.
11. Альдегиддер үчүн реакциялардын кандай типтери мүнөздүү?
12. C=O тобунун уюлдануусуна күчсүз кычкыл чөйрө кандай таасир этет?
13. 1т 99%түү уксус альдегидин алуу үчүн 1,5 т га чейин 87%түү техникалык этил спирттин сарпташат. Альдегиддин чыгышын процент менен эсептегиле.
14. Лабораторияда 10 мл метил спиртин (тыгыздыгы 0,8) кычкылдандырууда 120 г 3%түү формальдегиддин эритмеси алынган. Бул реакцияга ылайык алынган сандын канчасын түзөт (процент менен)?
15. Альдегиддер суутекти, синил кислотасын, магнийорганикалык бирикмелерди, натрийдин гидросульфитин кандай жолдор менен кошуп алат?

№13. Лабораториялык иш

Тема: Кетондор

Максаты: Студенттерге кетондордун номенклатурасын, изомериясын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Кетондорду алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

Жабдуулар:

Химиялык идиштер: Кургак пробиркалар, горелка, айнек түтүкчөлөрү, тыгын, көлөмү 10 мл конус түрүндөгү колба, көлөмү 250 мл фарфор стаканы.

Химиялык реактивдер: Ацетон, 10%-түү үелочтун эритмеси, 1% - түү натрийдин нитропруссидинин эримеси ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$), ацетондун же ацетальдегиддин суудагы эритмеси, йоддун эритмеси, натрийдин бисульфитинин каныккан эритмеси, гидроксилламиндин гидрохлориди, суу, кристалл түрүндөгү натрийдин ацетаты, циклогексанон, бензальдегид, этил спирти, жегич натр.

Теориялык бөлүгү

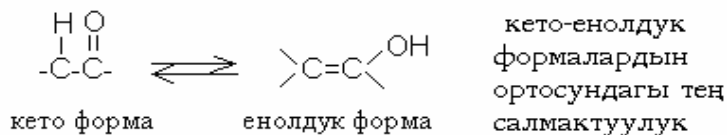
Кетондордун классына $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix}$ тобун кармаган органикалык бирикмелер кирет.

Бул топ карбонил тобу же карбонил деп аталып, карбонилдин көмүртек атомундагы эки валенттүүлүк алкил топтору менен байланышкан.

Кетондордун гомологиялык катарынын жалпы формуласы, альдегиддердики сыяктуу эле $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Жөнөкөй кетондордун аттары карбонил тобу менен байланышкан радикалдардын аттарынан алынып, аягына «кетон» деген сөз уланат. Ал эми түзүлүшү оорурак кетондор үчүн *-он* деген суффикс колдонулат.

Бир суутек атому карбонил тобунун коңшусундагы көмүртек атому менен байланышкан бирикмелер, эки изомердик формада болушу мүмкүн. Карбонил тобун кармаган изомер, *кето-форма* деп аталып, ал эми экинчи изомер карбонил тобун кармабайт. Анын ордуна C–C кош байланыштарында карбонилдик топ болуп, *енольдук-форма* деп аталат.



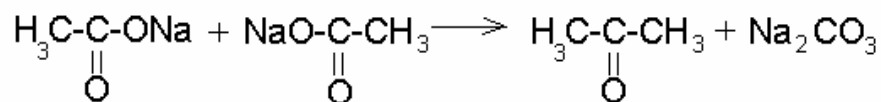
Тажрыйбалык бөлүгү

13.1. Ацетонду алуу

Кургак пробиркага 0,5 г суусуз натрийдин ацетатын салып, газ бөлүүчү түтүкчөсү бар тыгын менен бекитип, ысытышат. Газ бөлүүчү түтүктүн учун пайда болгон ацетондун буулары конденсациялануучу 0,5 мл суу бар пробиркага салышат.

Сордуруп алуудан кийин биринчи пробиркага 1 мл концентриленген туз кислотасын кошушат. Бул учурда көмүртектин кош оксидинин пайда болушунун негизинде катуу көбүктөөнү байкалат.

Экинчи пробиркада пайда болгон ацетондун суудагы эритмесин йодоформду алуу тажрыйбасында колдонушат.



13.2. Кетондордун сапаттык реакциялары

Кетондордун натрийдин нитропруссиди менен болгон реакциясы: пробиркага 1-2 мл ацетонду салып, 1-2 мл 1%-түү натрийдин нитропруссидинин ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) эритмесин жана 10%-түү жегичтин бир нече тамчысын кошушат. Кызыл түскө боелот.

13.3. Альдегиддерден жана кетондордон йодоформдун пайда болуусу

1-2 Мл ацетальдегиддин же ацетондун суудагы эритмесине 1 мл йоддун эритмесин жана түсү өзгөргөнгө чейин бир нече тамчы үелочтун эритмесин кошушат. Ысытууда мүнөздүү жыты бар йодоформдун сары чөкмөсү пайда болот.



13.4. Ацетондун бисульфиттик туундусунун пайда болушу

2мл ацетон бар пробиркага натрийдин бисульфитинин каныккан эритмесин кошушат. Пробирканын оозун тыгын менен бекитип, аралашманы катуу силкишет. Муздатууда кристалл түрүндөгү чөкмө түшөт.

13.5. Циклогексанондун оксими

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Гидроксиламиндин гидрохлориди – 0.15 моль
- Суу – 60 мл
- Натрийдин ацетаты (кристалл) – 0.12 моль
- Циклогексанон – 0.1 моль

Көлөмү 100 мл болгон конус түрүндөгү колбада 60 мл суудагы гидроксиламиндин гидрохлориди менен натрийдин ацетатынын эритмесин даярдашат. Магниттелген аралаштыргыч аркылуу аралаштыруу менен 60°Ска чейин ысытып, тамчылатып циклогексанондун эритмесин куюшат. Куюп бүткөндөн кийин дагы 60-70°Ста жарым саат аралаштырып, муз мончосунда муздатышып, чөкмөгө түшкөн оксимди чыпкалап алышат. Этанолдун суудагы эритмесинен ($\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$) кристалдаштырышып, балкып эрүү температурасын аныкташат.

Синтездин методикасы боюнча суроолор:

1. Бул реакцияда натрийдин ацетаты кандай роль ойнойт?
2. Моль боюнча берилген заттардын санын граммга айланткыла.
3. Төмөнкү температурада кайнаган эриткичтер менен иштөөдөгү коопсуздук эрежелери.

13.6. Дибензилиденацетон (стирилкетон)

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Бензальдегид - 10 мл
- Этил спирти – 80 мл
- Ацетон – 4 мл
- Жегич натр – 10 г

Көлөмү 250 мл болгон фарфор стаканына 100 мл суудагы жегич натрдын эритмесин жана спиртни куюшат. Стаканды суу мончосуна салып, аралаштыруу менен мурда даярдалып коюлган бензой альдегидинин жана ацетондун аралашмасын кошушат. 15 мүнөттөн кийин реакциялык массанын температурасын 20-25°C тегерегинде кармап аралашманын экинчи бөлүгүн кошушат, андан кийин дагы 20 мүнөт аралаштырышат. Ачык-сары түстүү аморфтуу чөкмөнү Бюхнердин куйгучунда чыпкалашып, фильтраттын нейтралдуу реакциясына чейин муздак суу менен чайкашып, абада кургатышат.

Продуктуну спирттен кайра кристаллдандырып алышып, балкып эрүү температурасын аныкташат.

Синтездин методикасы боюнча суроолор:

1. Эмне үчүн реакциялык массага спирт кошушат?
2. Жегичтер жана ацетон менен иштөөдөгү коопсуздук эрежелери.

Текшерүү суроолору

1. Номенклатура, изомерия жана классификация.
2. Кетондордун $C=O$ тобундагы электрондук булуттардын таралышы кетондордун химиялык касиеттерине кандай таасир этет?
3. $C=O$ тобундагы байланыштардын чыдамдуулугу кандай жана ал $C=C$ байланыштарынан эмнеси менен айырмаланат?
4. Кетондорго кандай реакциялар мүнөздүү? Реакциялардын теңдемелерин жазгыла.
5. Кетондордун пайда болуу жолдору. Реакциялардын теңдемелерин жазгыла.
6. Кандай реагенттердин таасири астында кетондордун кычкылдануусу жүрөт жана кандай продуктуларга чейин кычкылданат?
7. 200 кг 70%-түү Метилпропилкетондун термикалык ажыроосунан 130 кг 68%-түү уксус кислотасын алышат. Кислотанын чыгышын процент менен эсептегиле.

8. 4-Метил-4-окси-2-пентанонду жегичтик эритмеде калтырууда, андан аз сандагы көрсөткүч менен ацетон пайда болот. Эмне себептен?

9. Альдолдук конденсация деген эмне?

10. Ацетонду уксус кислотасына йодоформдук кычкылдандырууда йодуксус кислотасы пайда болбойт. Эмне себептен карбонилдик топтун эки жагында тең галогендөө жүрбөйт?

11. Эмне себептен ядердик-магниттик резонанс спектрлеринен кетондорду альдегиддерден айырмалоо кыйыныраак?

12. Төмөнкү берилген бирикмелер үчүн катализатор катары негиздер колдонулган альдолдук конденсация реакцияларын жазгыла. Кайсы учурларда β -оксикарбонил бирикмелерин бөлүп алууга болбойт?

а) 2-метилпропаналь

б) ацетофенон

в) циклопентанон

г) (R) – 2-метилбутаналь

13. Галогенкетондорду гидразин менен калыбына келтирүүдө галогенкетондордун ордуна алкендерди алышат. Алкен пайда болгон реакциянын механизмин жазгыла.

14. Көмүртектин тетрахлориддеринен алынган спектрлерге салыштырмалуу суутекти пайда кылуучу эриткичтер $C=O$ байланышынын жутулуусун эмне үчүн төмөнкү ылдамдыкты көздөй жылдырышат?

15. Кето-енолдук тең салмактуулук деген эмне?

№14. Лабораториялык иш

Тема: Карбон кислоталары

Максаты: Студенттерге карбон кислоталарынын номенклатурасын жана алардын түзүлүшүн үйрөтүү. Карбон кислоталарын алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

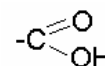
Жабдылышы:

Химиялык идиштер: Кургак пробиркалар, айнек түтүкчөлөрү, лакмус кагазы, көлөмү 220мл жана 250 мл болгон тескери муздаткыч менен жабдылган колбалар.

Химиялык реактивдер: 1%-Түү самындын эритмеси (же каалаган кислотасынын тузу), 10%-түү күкүрт кислотасынын эритмеси, уксус кислотасы, соданын эритмеси, магнийдин порошогу, бромбензол, абсолюттук эфир, магний (стружкасы), йоддун кристаллдары, хлоруксус кислотасы, фенол, натрийдин гидроксиди, туз кислотасы, натрийдин карбонаты, диэтил эфири.

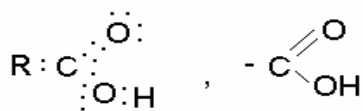
Теориялык бөлүгү

Молекулаларынын составында бир же эки карбоксил топтору



бар органикалык бирикмелер карбон кислоталары деп аталышат. Эгерде молекуланын составында 1 карбоксил тобу болсо- бир негиздүү, ал эми эки карбоксил топтору болсо-эки негиздүү болот.

Карбоксил топторунун түзүлүшү. Карбоксил тобунун электрондук түзүлүшүн төмөнкүдөй кароого болот:

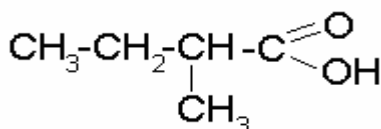


Көмүртек менен кош байланыш аркылуу байланышкан кычкылтек атому, электрондорду өзүнөн түртөт.

Көмүртек бир аз оң зарядка ээ болуп, гидроксил тобундагы экинчи кычкылтектин электронун тартып, O-H байланышынын электрондук булуттарынын кычкылтекти карай жылышуусуна алып келет. Ушунун негизинде -C=O байланышы карбонил тобундагыга караганда бекемирээк болуп, O-H байланышы спирттерге салыштырмалуу начар байланышта болот.

Кислоталардын гомологиялык катарынын формуласы $C_nH_{2n}O_2$ же $C_nH_{2n+1}COOH$.

ИЮПАКтын номенклатурасы көпчүлүк карбон кислоталар үчүн тривиалдык аталышына жол берет. Мисалы: кумурска кислотасы - HCOOH, уксус кислотасы - CH_3COOH , пропион кислотасы - C_2H_5COOH ж.б. Тармакташкан кислоталардын аттарын атоодо, кислотадагыдай эле бирдей сандагы көмүртектин атомдорунан турган углеводороддордун аттарынан алынып аягына кислотасы деген сөз кошулуп айтылат.

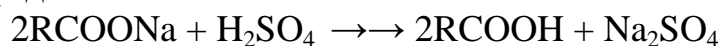


2-метилбутан кислотасы (α-метилмай кислотасы)

Тажрыйбалык бөлүгү

14.1 Карбон кислоталарын алуу

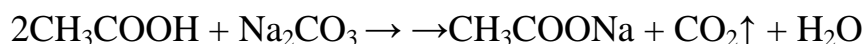
Пробиркага 2-3 мл 1%-түү самындын эритмесин жана тамчылатып 10%-түү күкүрт кислотасынын эритмесин куюшат. Мында май катарындагы кислоталарды бөлүнүшү жүрөт, туруп калса алар пробирканын үстүнкү бөлүгүндө катып калышат.



14.2. Карбон кислоталарынын касиеттери

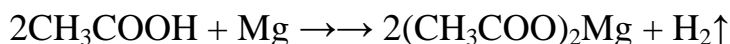
а) уксус кислотасынын эритмесин көк лакмус кагазы менен текшерип көрүшөт. Бул учурда анын кызаруусу байкалат. Пробиркага 2-3 мл сода-

нын эритмесин жана бир аздан уксус кислотасын кошушат. Мында көмүр кычкыл газынын бөлүнүшү байкалат (кислоталарга сапаттык реакция).



натрийдин ацетаты

б) уксус кислотасына магнийдин порошокун кошушат, суутек бөлүнүп чыгат.



магнийдин ацетаты

14.3. Бензой кислотасы

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Бромбензол – 16 мл
- Абсолюттук эфир – 60 мл
- Магний (стружкасы) – 2.5 г
- Йоддун кристаллдары

Көлөмү 259 мл тескери муздаткыч хлоркальций түтүкчөсү менен жабдылган колбага баштапкы заттарды салышат. Эгерде реакция жүрбөсө, колбаны реакция башталганга чейин жылуу сууга салышат. Реакциянын катуу жүргөн мезгили бүткөндө, аны суу мончосунда бир аз ысытуу менен кармашат.

Реакция бүткөндөн кийин колбаны сыртынан муздуу суу менен муздатышат. Муздаткычты алып салып, колбаны аралаштыруу жана силкинтүү менен магнийорганикалык бирикменин эритмеси аркылуу көмүр кычкыл газын өткөрүшөт. Көмүр кычкыл газын Кипптин аппаратынан, CO_2 кургатуу үчүн күкүрт кислотасы бар 2 чайкоочу склянкадан турган атайын установкада алышат. Газды жиберүүнү колбадагы суюктук эки катмарга бөлүнгөн учурда токтотушат. Катмардын ылдыйкы аз кыймылдуу бөлүгү- реакциянын продуктусу, ал эми үстүнкү бөлүгү –эфир.

Колбаны муздатууда жана силкинтүүдө ылдыйкы катмары ак түстөгү чөкмөгө айлангычакты, муздун бир нече бөлүктөрүн салат. Колбаны тескери муздаткыч менен туташтарып, форштосс аркылуу акырындан 20 мл концентриленген туз кислотасын кошушат. Аралаштырууну чөкмө толугу менен эригичекти улантышат. Бензой кислотасын кармаган эфирдин эритмесин бөлүп алып, ага 2Н жегич натрдын эритмесин кошушат. Бөлүүчү куйгучта силкинттип, ылдыйкы бензой кислотасынын натрий тузу бар суу катмарын төгүшөт. Операцияны эки жолу кайталашат. Үелочтук эритмеге конгого кычкыл реакцияга чейин 2Н туз кислотасын кошушат, бензой кислотасы чөкмөгө түшөт. Чөкмөнү чыпкалап жана суудан кайра кристаллдаштыруу менен алышат. Алынган затты кургатып, балкып эрүү температурасын аныкташат.

Синтездин методикасы боюнча суроолор:

1. Хлор кальций түтүкчөсү деген эмне? Аны кандай пайдаланышат?

2. Фенилмагнийбромиддин реакциясынын бүтүшүн кантип аныкташат?

3. Реакциялык массаны көмүр кычкыл газы менен каныктырууда эмне себептен колбанын ичиндегилерди муз менен муздатып жана силкинтишет?

4. Эмне үчүн Кипптин аппаратынан CO_2 жылчыксыз жабылган колбага түшөт?

5. Көмүр кислотасы менен каныгуу бүткөнүн кантип аныктоого болот? Колбадагы катмарлар эмнени көрсөтөт?

6. Аралаш магний тузун бөлүдө эмне үчүн суудан тышкары туз кислотасын кошушат?

7. Бензой кислотасы кычкыл чөйрөдө кайсы катмарда (суу же эфир) жайланышат?

8. Бензой кислотасы жегичтерде кайсы катмарга кандай туунду катары өтөт?

9. NaOH эритмесинен бензой кислотасын кандай бөлүп алышат?

10. Эфирден бензой кислотасын толук экстракциялоону кантип аныктоого болот?

11. Жегич эритмеден бензой кислотасын толук чөктүрүүнү кантип аныктоого болот?

14.4. Феноксиуксус кислотасы

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Хлоруксус кислотасы – 10 г
- Фенол – 6 г
- Натрийдин гидроксиди – 15 г
- Туз кислотасы
- Натрийдин карбонат
- Диэтил эфири

Көлөмү 200 мл болгон тегерек түптүү колбада 15 г натрийдин гидроксидин 30 мл сууда эритишет, андан кийин алынган эритмеге аралаштыруу менен 6 г фенолду кошушат (акырын!). Бөлмө температурасына чейин муздаган фенолдун жегичтин эритмесине кичине бөлүктөргө бөлүп 20 мл сууда эритилген 10 г хлоруксус кислотасын кошушат. Хлоруксус кислотасын куйгандан кийин реакциянын чөйрөсү үелочтуу болуш керек.

Колбаны тескери суу муздаткыч менен бириктирип, кайнап жаткан суу мончосунда 1 сааттын аралыгында ысытышат. Мындан кийин реакциялык арлашманы бөлмө температурасына чейин муздатып, акырындан 10%-түү туз кислотасы менен кычкыл реакцияга чейин кычкылдандырышат. Бөлүнгөн феноксиуксус кислотасын бөлүүчү куйгучта эфир менен экстракциялашат (2 жолу 20-25 мл порция менен). Бириктирилген эфирдин вытяжкаларын көлөмү 200 мл болгон конус түрүндөгү колбага салып, акырындан аралаштыруу менен 10%-түү натрийдин карбонатын кошуп нейтралдаштырышат (CO_2 бөлүнөт). Бул реакциянын аягында чөйрө

үелочтуу болушу керек. Эфирдин вытяжкаларын нейтралдаштыруу үчүн 80-100 мл 10%-түү натрийдин карбонаты керектелет. Феноксиуксус кислотасы натрий тузу түрүндө суу катмарына өтөт. Аны бөлүүчү куйгучта эфирдик катмардан бөлүп, көлөмү 200 мл болгон конус түрүндөгү колбага же стаканга куюшат.

Эркин феноксиуксус кислотасын анын натрий тузунан эритмени концентирленген туз кислотасы менен кычкылдандыруу аркылуу алышат. Феноксиуксус кислотасынын чөкмөсү бар колбаны муздуу сууда муздатышат. Феноксиуксус кислотасын чыпкалап, бир аз өлчөмдөгү муздак суу менен чайкашат. Тазалап, суудан кайра кристаллдаштырып алышат. Абада кургатып, балкып эрүү температурасын аныкташат (99°C). Чыгышы 7 г.

Феноксиуксус кислотасы (гликол кислотасынын жөнөкөй фенил эфири) – түссүз кристалл түрүндөгү зат. Этил спиртинде, диэтил эфиринде, бензолдо, уксускислотасында жакшы эрийт.

Текшерүү суроолору

1. Номенклатура, изомерия жана классификациясы.
2. C=O Байланыштарынын уюлдуулугуна карбоксил тобундагы O-H топтору кандай таасир этет?
3. Карбон кислоталарынын кайноо температураларынын жогорлуулугу эмнеге мүнөздөлгөн?
4. Карбон кислоталары кандай мүнөздөргө ээ? Реакциялардын теңдемелерин жазгыла.
5. Кислоталарды идентификациялоо методдору.
6. Алуу методдору. Тиешелүү реакциялардын теңдемелерин жазгыла.
7. Төмөнкү айланууларды жүргүзүңүз:
 $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow CH_3COH \rightarrow CH_3COOH$
8. 1 Кг уксус кислотасынын эритмесине магнийди ашыкчасы менен таасир кылууда 122,4 л суутек бөлүнгөн (к.ш.). Уксус кислотасынын процентик концентрациясы кандай?
9. Кайсы химиялык реакциялардын жардамы менен кумурска кислотасын уксус кислотасынан айырмалоого болот?
10. 50 г 30%түү кумурска кислотасын нейтралдаштырууга канча натрийдин карбонаты керектелет?
11. Галоген орун алмашкан карбон кислоталарынын кислоталык касиеттеринин өсүшүн (диссоциация даражасынын өсүшү) кантип түшүндүрүүгө болот?
12. Кайсы реактивдин жардамы менен башка кислоталардын арасынан кумурска кислотасын аныктоого болот?
13. 96%-түү этанолдун эритмеси жана массасы 200г болгон 60%-түү уксус кислотасынын эритмеси (тыгыздыгы 0,8г/см³) өз ара аракеттенишкенде 0,05 массалык үлүшү буулантып айдоодо учуп кеткен эфир пайда болгон эфирдин массасы эмнеге барабар?

14. Эмне үчүн кумурска кислотасын амфотердүү бирикме деп айтууга болбойт?

15. Кумурска кислотасын, глицеринди жана формалинди кайсы реактивдин жардамы менен аныктоого болот?

№15. Лабораториялык иш

Тема: Татаал эфирлер

Максаты: Студенттерге татаал эфирлердин номенклатурасын жана түзүлүшүн үөрөтүү. Татаал эфирлерди алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

Жабдылышы:

Химиялык идиштер: Көлөмү 50 жана 250 мл болгон колбалар, мончо, жылыткыч, айнек түтүкчөлөрү, тескери муздаткыч, көлөмү 100 мл болгон тамчылатуучу куйгуч жана ылдый кетүүчү суу муздаткыч менен туташтырылган Вюрцтун колбасы.

Химиялык реактивдер: Этил спирти, уксус кислотасы, концентирленген күкүрт кислотасы, суу, хлордуу натрий, кумурска кислотасы, 96% түү этил спирти, конц. күкүрт кислотасы, концентрациясы өтө жогорку уксус кислотасы, этил спирти (95%-түү), күкүрт кислотасы ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$), натрийдин карбонаты, кальцийдин хлориди.

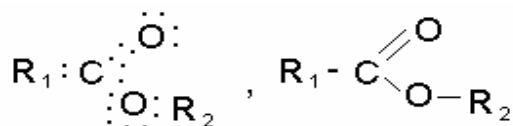
Теориялык бөлүгү

Карбон кислоталарынын татаал эфирлери деп, кислотанын гидроксил тобунун спирттин RO- тобу менен орун алмашуусунан келип чыккан бирикмелер аталат.

Татаал эфирлерди алуу жана алардын түзүлүшү. Карбон кислоталарынын катализаторлордун (H_2SO_4 , HCl) катышуусунда спирттер менен реакцияга киришинен татаал эфирлер пайда болот:



Бул реакция *этерификация реакциясы* деп аталат. Татаал эфирлерди кислоталардын гидроксил тобундагы 1 суутек атому радикал менен орун алмашкан туундулар сыяктуу кароого болот. Татаал эфирлердин түзүлүшүн төмөнкү электрондук жана структуралык формалар менен көрсөтүүгө болот:



Тажрыйбалык бөлүгү

15.1. Татаал эфирдин пайда болушу

2 Колбага 2 мл этил спирти менен 2 мл уксус кислоталарын аралаштырышат. Колбалардын бирөөсүнө 0,5 мл концентирленген күкүрт кислотасын кошушат. Колбаны силкинттип, 10 мүнөткө ысык ($60-70^\circ\text{C}$) суу мончосуна, суюктук кайнабагандай кылып салышат. Андан кийин эки колбаны тең муздак суу менен муздатып, ар бирине 2 мл суу кошот. Татаал эфир-

дин жытын жана колбалардагы эфирдин катмарларынын айырмасын белгилешет. Андан кийин 2 мл хлордуу натрийдин каныккан эритмесин кошуп, колбалардын көлөмүнүн өзгөрүлүшүн байкашат.

15.2. Этилформиат (кумурска кислотасынын этил эфири)

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Кумурска кислотасы – 67 мл
- Этил спирти (96% түү)- 77 мл
- Күкүрт кислотасы (конц.) – 10 мл

Баштапкы заттарды көлөмү 250 мл болгон тескери муздаткыч менен жабдылган тегерек түптүү колбага салып, 1 сааттын тегерегинде суу мончосунда кайнатышат. Колбага насадканын жардамы менен ылдый кетүүчү муздаткычты бириктирип, пайда болуп жаткан кумурска кислотасынын этил эфирин температура максималдуу көтөрүлгөнгө чейин буулантып айдашат. Температура 3-4°C ка түшкөндө буулантып айдоону токтотушат. Алынган дистилляты 10% түү соданын эритмесинин (10 мл) бир аз өлчөмү, андан кийин суу (20 мл) менен чайкашат. Эфирдик катмарды бөлүп алгандан кийин кургак колбага салып, хлордуу кальций менен кургатышат. Андан кийин эфирди буулантып айдашып, 52-54°C да кайнаган фракцияларын чогултушат.

15.3. Этилацетат (уксус кислотасынын этил эфири)

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Концентрациясы өтө жогорку уксус кислотасы – 20 мл
- Этил спирти (95%-түү) – 23 мл
- Күкүрт кислотасы ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$)
- Натрийдин карбонаты
- Кальцийдин хлориди

Тамчылатуучу куйгуч жана ылдый кетүүчү суу муздаткычы менен туташтырылган көлөмү 100 мл болгон Вюрцтун колбасына 3 мл спирт куюшат. Акырындан аралаштыруу менен 3 мл концентирленген күкүрт кислотасын кошушат. Колбаны майланган суу мончосунда 140°C чейин ысытышат.

Ушул температурага жеткенде тамчылатуучу куйгучтан колбага 20 мл этил спиртинин жана 20 мл концентрациясы өтө жогорку уксус кислотасынын аралашмаларын куюп башташат. Аралашманы куюну, пайда болуп жаткан эфир кандай ылдамдыкта буулантып айдалса, ошондой ылдамдыкта жүргүзүшөт. Реакция 2 сааттын тегерегинде жүрөт. Синтезди аткарууда мончонун температурасы 140°C дан ашпашына көңүл буруу керек. Аралашмалардын ысытып жиберүдө кошумча реакциялар: дитэтил эфиринин пайда болуусуна алып келүүчү этил спиртинин дегидратацияланышы жана колбанын ичиндегилердин карарып кетишине жана күкүрттүн (IV)

оксидинин пайда болушун алып келүүчү кычкылдануу-калыбына келүү реакциялары жүрөт.

Буулантылып айдалып жаткан этилацетат уксус кислотасынын жана этил спиртинин аралашмаларын кармайт. Уксус кислотасын бөлүү үчүн кабыл алуучу колбага айнек түтүкчөсү менен бат аралаштыруу да натрийдин карбонатынын эритмесин кошушат (*акырын!*) суюктук бөлүнүп жаткан көмүртектин (IV) оксидинин натыйжасында көбүрөт. Соданын эритмесин үстүнкү катмарга (этилацетат) салынган көк лакмус кагазы кызарбай калган убакка чейин кошушат. Аралашманы бөлүүчү куйгучка куюштуруп, ылдыйкы катмарын (суу катмарын) бөлүп, үстүнкү эфирдин катмарын этил спиртин жок кылуу үчүн, кальцийдин хлоридинин каныккан эритмесин (10 г кальцийдин хлориди жана 10 мл суу) кошуп силкинет. Биринчилик спирттер менен кальцийдин хлориди кристаллдык молекулалык бирикмелерди пайда кылышат, бул учурда этилацетатта эрибеген, бирок сууда эриген $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ пайда болот. Аралашманы кайра бөлүүчү куйгучта бөлүшөт. Үстүнкү катмарын (этилацетат) суусуз кальцийдин хлориди менен кургатып, суу мончодо ысытылган Вюрцтун колбасынан буулантып айдашат. $75-79^\circ\text{C}$ да кайнаган фракцияларын чогултушат. Чыгышы 20г.

Этилацетат (уксус кислотасынын этил эфири) – жагымдуу жыты, бар түссүз суюктук. Этил спирти, диэтил эфири, хлороформ жана бензол менен аралашат, бир аз өлчөмдө сууда эрийт (20°C да 8,5%-түү эритмени пайда кылат). Балкып эрүү температурасы -83.6°C ; кайноо температурасы 77.15°C ; $d_4^{20} = 0.901$; $n_D^{20} = 1.3724$.

Синтездин методикасы боюнча суроолор:

1. Эмнеге этилформиатты соданын эритмеси менен чайкашат? Эмне үчүн жегич менен чайкоо сунушталбайт?
2. Чайкоо учурунда эфир кайсы катмарда болот?
3. Баштапкы заттарга караганда, этилформиаттын төмөнкү температурада кайнашын кантип түшүндүрүүгө болот?
4. Кумурска, күкүрт кислоталары жана төмөнкү температурада кайноочу суюктуктар менен иштөөдөгү коопсуздук эрежелери.
5. Күйүп жаткан этанолду, кумурска кислоталарын кантип өчүрүүгө болот?

Текшерүү суроолору

1. Номенклатура, изомерия жана классификациясы.
2. Переэтерификация жана гидролиз реакциялары деп кандай реакциялар аталат?
3. Эфирлерди пайда кылууда кандай катализаторлор колдонулат?
4. Этерификация реакциясынын механизми. Күкүрт кислотасынын ролу. Этерификация реакциясын белгиленген көмүртек атомдору менен изилдөө.

5. Этерификация реакциясынын кайталанмалуулугу. Татаал эфирдин кычкыл жана үелочтук чөйрөдөгү гидролизи.

6. Эмне үчүн спирттер менен карбон кислоталарын иштетүүдө реакциянын жүрүшүндө сууну алып салуу керек?

7. Эфирлерди идентификациялоо методдору?

8. Этерификация реакциясынын ылдамдыгынын спирттердин түзүлүшүнөн (биринчилик, экинчилик, үчүнчүлүк) көз карандылыгы.

9. Эмне үчүн кислоталарга караганда, спирттер кислоталардын галогенангидриддери же ангидриддери менен оңой реакцияга кирет?

10. Бутил спирти менен реакцияга, көлөмү 72 л бутанды (к.ш.) каталикалык кычкылдандырууда пайда болгон уксус кислотасы алынган. Пайда болго эфирдин массасы эмнеге барабар? Эгерде анын чыгышы теориялык чыгышына салыштырмалуу 84% ке барабар болсо.

11. Кайсы реактивдердин жардамы менен кетон тобун аныктоого болот?

12. Көлөмү 10 мл болгон 90% түү пропанолдун (тыгыздыгы 0,5 г/см³) жана массасы 100 г 50%түү уксус кислоталарынын эритмелери өз ара аракеттенишинен эфир пайда болгон. Пайда болгон эфирдин массасы канчага барабар?

13. Массасы 50 г уксус кислотасы массасы 50 г 40%түү натрийдин гидроксиди менен өз ара аракеттенишинен массасы 76 г натрий тузу алынган. Канча массалык үлүштөгү кислота реакцияга кирген?

14. Жөнөкөй эфирлерге салыштырганда татаал эфирлердин реакцияга жөндөмдүүлүгү кандай?

15. Татаал эфирлерди идентификациялоо методдору кайсылар?

№16. Лабораториялык иш

Тема: Липиддер. Майлар

Максаты: Студентерге липиддердин жана майлардын номенклатурасын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Липиддерди жана майларды алуу жана касиеттерин мүнөздөө.

Жабдылышы:

Химиялык идиштер: Фарфор чашкасы, жылыткыч, кум мончосу, айнек түтүкчө.

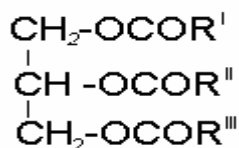
Химиялык реактивдер: Май же тоң май, концентирленген үелочтун эритмеси, суу, туздун каныккан эритмеси, жездин гидроксиди (II), жез купоросунун эритмеси.

Теориялык бөлүгү

Липиддерге өсүмдүктөрдөн жана жаныбарлардан алынган майлар же май сымал заттар кирет. Аларды негизинен эки топко бөлүшөт: жөнөкөй липиддер – майлар, жана татаал липиддер, буларга фосфатиддер, цереброзиддер жана фосфингозиддер тиешелүү.

Табийгый өсүмдүктөрдөн жана жаныбарлардан алынган майлар негизинен глицериддерден (глицериндин жана ар түрдүү органикалык кислоталардын $C_{10} - C_{18}$ татаал эфирлери) турат. Майлар эки же үч негиздүү кислоталардан жана аз сандагы түрдүү кислоталардан турат. Бардык табийгый майларда бир эле спирт – глицерин болгондуктан, майлардын ортосундагы айырмачылыктар органикалык кислоталардан гана байкалат. Запастагы майлар же деподогу майлар – жандуу системалардын бирден бир энергетикалык резерви болуп саналат.

Майлардын түзүлүшү. Майлардын түзүлүшү төмөнкүдөй жалпы формулага ээ:



Катуу майлардын составына негизинен чектүү кислоталардын (пальмитин жана стеарин) эфирлери, ал эми суюк өсүмдүк майларынын составына чексиз кислоталардын (олеин) эфирлери кирет. Суюк майларга суутекти таасир кылууда (катализатор катары никелдин катышуусунда), этерификацияланган чексиз кислоталардын молекулалары суутектин атомдорун C-C атомдорунун ортосундагы кош байланышка кошуп алышынын негизинде катуу майга айланат. Мындай процесс гидрогенизациялоо же майлардын катышы деп аталып, өсүмдүк майларынан тамак – аш маргаринин алууда колдонулат.

Тажрыйбалык бөлүгү

16.1. Суюк эритмеде майларды жегич менен самындаштыруу

Анча чоң эмес фарфор чашкасына 3 г катуу майды же өсүмдүк майын жана 6-7 мл концентирленген жегичтин эритмесин салышат. Аралашманы торчонун үстүндө же кум мончосунда анча күчтүү эмес кылып 20-30 мүнөт аралаштыруу менен ысытышат. Маал маалы менен баштапкы көлөмдү сактоо иретинде, суу кошуп турушат.

Андан кийин чашкага түтүкчө менен аралаштырып 10-15 мл туздун ысык каныккан эритмесин кошушуп, аралашманы муздатышат. Суулу эритменин үстүнө муздагандан кийин катыган самындын катмары калкып чыгат. Аны бөлүп алып кийинки тажрыйбаларга чейин муздатып коюшат.

Самынды бөлүп алгандан кийин каалаган суунун эритмесинен глицеринге текшерүү жасашат. Ал үчүн, жездин купоросунун эритмесине жегичти ашыкчасы менен кошуудан пайда болгон жездин гидроксидинин чөкмөсүнө текшерилип жаткан эритмени кошушат. Боелгон комплекстик бирикменин пайда болушу менен глицеринди аныкташат.

Текшерүү суроолору

1. Номенклатура, изомерия жана классификациясы.
2. Майларды алуунун жолдору.
3. Татаал эфирлердин спектралдык мүнөздөмөлөрү.

4. RCOOR^1 -ту Самындаштырууда кандай бирикмелер пайда болот?
5. Майлардын пайда болуу жолдору. Реакциялардын теңдемелерин жазгыла.
6. Самындашуу процессин кислоталар тездетеби жежегичтерби?
7. Төмөнкү эфирлердин гидролиз реакцияларын жазгыла:
 - а) кумурска кислотасынын метил эфири; б) уксус кислотасынын метил эфири;
 - в) пропион кислотасынын этил эфири.
8. 9,2 т Глицеринди алууда канча май сарпталат? Эгерде май таза тристеарин болуп, суу менен ысытууда 85% майды ажыраткан деп кабыл алсак.
9. Массасы 28,4 г стеарин кислотасы менен реакцияга кириш үчүн канча кальцийленген сода керектелет жана канча натрийдин стеараты пайда болот. Эгерде чыгышы 95% болсо.
10. Натрийдин стеаратын самын катары колдонуу кайсы химиялык касиетине негизделген?
11. Эмне үчүн шордуу сууда өзүнүн жуучу касиеттерин жоготот?
12. 0.02 моль гександы дегидроциклдештирүүдө пайда болгон массасы 17,68 г суутек триолеин глицериди менен реакцияга кирүүгө жетиштүүбү?
13. Кайсы реакциялардын жардамы менен самындын эритмеси бар экенин аныктоого болот?
14. Машинанын жана өсүмдүктүн майлары составдары боюнча эмнеси менен айырмаланышат?
15. Уксус кислотасынын, натрийдин стеаратынын жана этил спиртинин эритмелерин кайсы реактивдердин жардамы менен аныктоого болот?

№17. Лабораториялык иш

Тема: Углеводдор

Максаты: Студенттерге углеводдордун номенклатурасын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Углеводдорду алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

Жабдылышы:

Химиялык идиш: Пробиркалар, суу мончосу, жылыткыч, айнек таякчасы, көлөмү 250 мл фарфор чашкасы.

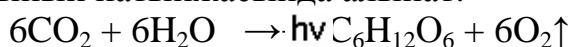
Химиялык реактивдер: Күмүштүн оксидинин аммиактагы эритмеси, 1%-түү жана 2%-түү глюкозанын, сахарозанын, крахмалдын эритмелери, 10%-түү натрийдин гидроксидинин эритмеси, 5%-түү жездин купоросунун эритмеси, фелинг эритмеси, фруктоза, концентирленген күкүрт кислотасы, резорцин, кобальтын сульфаты, жегич, крахмалдык клейстер, йоддун эритмеси, азот кислотасы (25%-түү эритмеси), калийдин карбонаты (порошок), уксус кислотасы (конц.), активдештирилген көмүр.

Теориялык бөлүгү

Углеводдор (канттар) – составы $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ аркылуу туюнтулган орга-

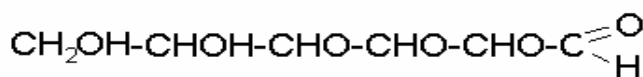
никалык бирикмелер. Мында m жана $n > 4$.

Углеводдор өсүмдүктөрдө күн нурунун таасири астында өсүмдүктөрдүн жашыл пигменти болгон *хлорофилдин* катышуусунда *фотосинтез* реакциясынын натыйжасында алынат:



Углеводдорго глюкоза, фруктоза, сахароза, крахмал, целлюлоза ж.б. кирет *Глюкоза, анын түзүлүшү жана касиеттери*. Глюкозанын составы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ формуласы аркылуу туюнтулат.

Глюкозанын касиеттеринин негизинде ал альдегид спирттерине тиешелүү экендиги аныкталып, анын молекуласы төмөнкү түзүлүшкө ээ:



Глюкоза циклдик түзүлүшкө кристаллдык абалында ээ болот, суунун эритмелеринде ар түрдүү формаларга ээ болуп, бири-бирине өтүп турушат.

Тажрыйбалык бөлүгү

17.1. Моно-дисахариддердин жана полисахариддердин касиеттери

17.1.1. Күмүш күзгү реакциясы

Таза жуулган пробиркага куюлган күмүштүн оксидинин аммиактагы эритмесинин үстүнө бирдей көлөмдөгү глюкозанын эритмесин куюшат. Аралашманы бир нече мүнөт ысык суу мончосунда ысытышат, пробирканын капталдарында металл түрүндөгү күмүш чөгүп, күзгүнүн катмарын пайда кылат.

17.1.2. Альдегиддердин кычкылданышы. Кант кислотасынын моно калий тузу

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Глюкоза – 27 г
- Азот кислотасы (25%-түү эритмеси) - 160 мл
- Калийдин карбонаты (порошок)
 - Уксус кислотасы (конц.)
 - Активдешкен көмүр

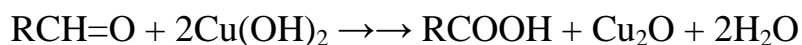
Көлөмү 250 мл болгон фарфор чашкасында 27 г глюкозаны 160 мл 25% түү азот кислотасы менен эритишип, акырын кайнаган суу мончосунда суюктукту айнек таякчасы менен аралаштырып ысытышат. Ысытууну кычкылдануу реакциясы (азоттун оксиддери бөлүнүп чыккыча) өткөнгө чейин жана сары-күрөң түскө боелгон эритме сироптун консистенциясына чейин буулангангычакты улантышат. Андан кийин реакциялык массаны бир аз өлчөмдөгү суу (~5 мл) менен эритишет. Суу мончосунда ысытуу менен, акырындан лакмус боюнча үелочтук реакцияга чейин калийдин карбонатынын порошугу менен нейтралдаштырышат. Жакшы эриген кант кислотасынын орто тузун алышат. Муздаган эритмеге айнек таякчасы менен аралаштырып, уксус кислотасы жыттанганга чейин концентрациясы өтө жогорку уксус кислотасын кошушат. Бул учурда орто туз кычкыл тузга өтүп кетет. Аралашманы бир күнгө калтырып, пайда болгон кант кислота-

сынын кычкыл тузунун кристаллдарын чыпкалап, бир нече тамчы муздуу суу менен чайкашат. Күрөң түскө боелгон тузду стаканга салыштырып, аны аз өлчөмдөгү ысык сууда (~20 мл) эритишет. Муздаган эритмеге активдештирилген көмүрдүн бир нече бөлүгүн (0,3 г) салышат жана аралашманы 5 мүнөт кайнатышат. Ысык аралашманы чыпкалашат. Фильтраты ысык стаканга куюп, муздагандан кийин андан кычкыл калийдин катын кычкылынын түссүз кристаллдары пайда болот. Аларды чыпкалап алып, чыпкалоочу кагаздардын ортосуна салып абада кургатышат. Кант кычкыл тузунун чыгышы 10 г тегерегинде болот.

Кант кислотасы спирттө түссүз ийне түрүндө кристаллдашат. Сууда, спирте эрип, эфирде эрибейт. Сахарная кислота кристаллизуется из спирта в виде бесцветных игл, растворима в воде, спирте, нерастворима в эфире. Балкып эрүү температурасы 125-126°C (ажыроо менен).

17.1.3. Канттардын жездин гидроксиди менен аракеттениши

Үч пробиркага 2-3 мл 1% түү глюкозанын, сахарозанын крахмалдын эритмелерин куюшуп, ар бир пробиркага 1 мл 10% түү натрийдин гидроксидинин эритмесин жана 2-3 тамчыдан 5% түү жездин купоросунун эритмесин кошушат. Глюкоза жана сахароза бар колбаларда башында пайда болгон жездин гидроксидинин чөкмөсү силкинтүүдө эрип кетет. Бул учурда эритме комплекстик жездин алкооляттарыны пайда болушунун негизинде интенсивдүү көк түскө боелот. Горелка менен суюктуктун үстүнкү бөлүгүн кайнаганга чейин акырындан ысытууда аралашманын түсүнүн өзгөрүшүн байкашат. Эркин гликозиддик гидроксилдин же эркин альдегиддик топтун болушу менен глюкоза кычкылданып, эритменин көк түсү ыстууда жоголот жана сары же кызыл жездин гидроксидинин же оксидинин (I) чөкмөсү пайда болот. Крахмал бар пробиркада өзгөрүүлөр байкалабы?



17.1.3. Канттардын фелингийн эритмеси менен аракеттениши

Фелингийн эритмеси бар пробиркага глюкозаны, экинчи пробиркага сахарозаны кошушат. Пробиркаларды ысытууда глюкоза бар пробиркада көк түс жоголуп, жездин гидроксидинин (I) сары чөкмөсү же жездин оксидинин кызыл (I) чөкмөсү пайда болот. Сахароза эритменин түсүн өзгөртпөйт.

17.1.5. Кетозаларга Селивановдун пробасы

Пробиркага 2-3 мл фруктозаны (же балды), 1мл концентирленген күкүрт кислотасын салып, резорциндин бир нече кристаллын кошуп, ысытышат. Эритме кочкул-кызыл түскө боелот.

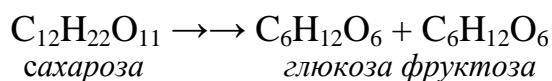
17.1.6. Сахарозога сапаттык реакция

Пробиркага 2-3 мл сахарозанын эритмесин куюп, кобальттын сульфатынын (CoSO₄) эритмесин жана үелочтун эритмесин ашыкчасы менен кошушат. Кызгылт көк түс пайда болот.

17.1.7. Сахарозанын гидролизи

Пробиркага 4-6 мл 1% түү сахарозанын эритмесин, бир нече тамчы күкүрт кислотасын куюшат жана 5-10 мүнөт кайнатышат. Муздагандан

кийин кислотаны үелочтун эритмеси менен нейтралдаштырышат жана жогорудагы сапаттык реакциялар менен текшерешет: 1) күмүш күзгү реакциясы; 2) Фелингдин реактиви менен аракеттениши; 3) Селивановдун пробасы



17.1.8. Крахмалга сапаттык реакция

Пробиркага 1 мл крахмалдын клейстерин куюп, бир нече тамчы йоддун эритмесин кошушат. Көк түскө боелгон аралашма пайда болот. Ысытууда көк түстүн жоголуп кетиши физикалык процессти- йоддун крахмалдын коллоиддик бөлүкчөлөрү менен адсорбциясын көрсөтөт. Мындан тышкары полисахариддин йод менен болгон комплекстик бирикмеси пайда болот.

Текшерүү суроолору

1. Номенклатура, изомерия жана классификациясы.
2. Углеводдордун спектралдык мүнөздөмөлөрү.
3. Углеводдорду алуунун методдору. Химиялык реакциялардын теңдемелерин жазгыла.
4. Альдегид катары глюкоза кандай касиеттерди көрсөтөт?
5. Спирт катары глюкоза кандай касиеттерди көрсөтөт?
6. Кайсы реакциялардын жардамы менен:
 - а) глюкозанын молекуласында беш гидроксил тобу жана б) глюкозанын молекуласында альдегиддик топтор бар экенин аныктоого болот?
7. Төмөнкү айланууларды иш жүзүнө ашыргыла: көмүр кычкыл газы → крахмал → глюкоза → көмүр кычкыл газы
8. Глицеринди, рибозаны жана сахарозаны аныктоо үчүн кайсы реактивдерди колдонууга болот?
9. Глюкозаны күмүштүн оксидинин аммиактагы эритмеси менен кычкылдандырууда кандай продуктулар пайда болот?
10. 5 моль заттын саны менен глюкозаны толук кычкылдандырууга (к.ш.) канча көлөмдөгү аба керектелет?
11. Сахароза менен глюкозанын эритмелерин кандай шартта, кайсы реактивдердин жардамы менен аныктоого болот?
12. Массасы 200 г (анда 10% кант эмес кошулмалар болсо) болгон техникалык глюкозадан канча массадагы кальцийдин глюканатын алууга болот? Эгерде теориялык жактан продуктынын чыгышы 80% болсо.
13. 1 кг $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ алуу үчүн, 20 % крахмал кармаган картошкадан канча керектелет, чыгымы 15% түзсө?
14. 60% клетчатка кармаган 100 кг майдаланган жыгачтын таарындыларын гидролизденишинин натыйжасында 36 кг глюкоза алынган. Глюкозанын чыгышын процент менен эсептегиле.
15. Массасы 90 г глюкозаны алты атоммдуу спирт болгон сорбитке чейин калыбына келтирүү үчүн (к.ш.) суутектин (90%-колдонууда) канча көлөмү керектелет?

№18. Лабораториялык иш

Тема: Аминдер, анилиндер

Максаты: Студенттерге амндердин жана анилиндердин номенклатурасын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Аминдерди жана анилиндерди алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

Жабдылышы:

Химиялык идиштер: Пробиркалар, суу мончосу, жылыткыч, айнек таякчасы, Эрленмейердин колбасы, тескери буу муздаткыч жана резина тыгынга бекитилген узундугу 25-30 см болгон айнек түтүкчөсү туташтырылган көлөмү 500 мл тегерек түптүү колба, фарфор чашкасы.

Химиялык реактивдер: Анилин, уксус ангидриди, 10%-түү жегич натрдын эритмеси, конц. күкүрт кислотасы, конц. туз кислотасы, активдештирилген көмүр, нитробензол, темир (майда таарындылары), туз кислотасы ($d = 1.18 \text{ г/см}^3$), калийдин гидроксиди, диэтил эфири, натрийдин гидроксиди, калай (гранулалары), метанол, жегич натр, бромдуу этил, уксус кислотасы, уксус ангидриди.

Теориялык бөлүгү

Аммиактын молекуласындагы суутектин атомдору углеводороддордун радикалдары орун алмашкан бирикмелер аминдер деп аталып, молекуладагы радикалдардын санына жараша биринчилик, экинчилик жана үчүнчүлүк аминдерге бөлүнүшөт.



биринчилик амин



экинчилик амин

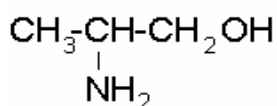


үчүнчүлүк амин

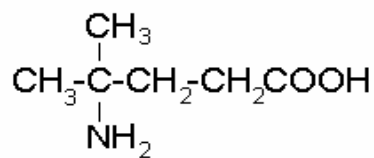
Биринчилик аминдин составына кирген NH_2 - тобу *амин тобу* деп аталат, ал эми экинчилик аминдердеги NH - тобу *имин тобу* деп аталат.

Аминдердин аттарын алардын составындагы радикалдардын аттарынан алып, аягына «амин» деген сөз кошулат. Мисалы: метиламин $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, пропиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, *экинч*-бутиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, *үчүнчү*-бутиламин $(\text{CH}_3)_3\text{C-NH}_2$ ж.б.

Көбүрөөк татаал учурларда амин тобун функционалдык топ катары карап, негизги чынжырчанын атынын алдына «амин» деген сөздү кошуп аташат (ИЮПАК):



2-аминпропанол-1



4-амин-4-метилпентан кислотасы

Аминдердин изомериясы радикалдардын изомериясы менен шартталган сыяктуу эле, метамерия менен да шартталган. Мисалы, диметиламин CH_3NHCH_3 этиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{NH}_2$ менен изомердүү (метамердүү).

Анилин, аммиактын бир суутек атому ароматикалык радикал ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) менен орун алмашкан туундусу болуп эсептелет. Анилиндин негиздүүлүк касиеттери аммиака жана чектүү аминдерге караганда начар. Мисалы, анилиндин эритмеси лакмус менен үлөчтук реакцияны бербейт.

Бул ароматикалык радикал болгон фенилдин $-C_6H_5$, амин тобундагы азот-тун атомунун электрондук тыгыздыгын төмөндөтүүсү жана анилидин негиздүүлүк касиеттерин азайтуусу менен түшүндүрүлөт. Амин тобу өз учурунда ароматтык шакекчеге таасирин тийгизет. Ароматтык шакекченин 2,4,6- абалдарында электрондук тыгыздыктарын көбөйтүү менен амин тобу ароматтык шакекченин реакцияга жөндөмдүүлүгүн да көтөрөт.

Тажрыйбалык бөлүгү

18.1. Касиеттери

18.1.1. Амндердин негиздүүлүк касиеттери

Анилидин спирттеги эритмесине анилидин гидрохлоридинин чөкмөсү пайда болгонго чейин тамчылатуу менен концентирленген туз кислотасын кошушат. Аралашмага үелочтун эритмесин кошууда май түрүндөгү анилин алынат.

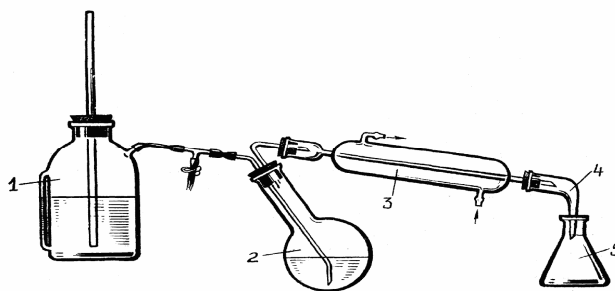
18.1.2. Анилин. Нитробензолду темир менен калыбына келтирүү менен анилинди алуу.

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Нитробензол – 10.3 мл
- Темир (майда таарындылары) – 20 г
- Туз кислотасы ($d = 1.18 \text{ г/см}^3$) – 90 мл
- Калидин гидроксиди
- Диэтил эфири
- Натридин гидроксиди

Тескери буу муздаткыч жана резина тыгынга бекитилген узундугу 25-30 см болгон айнек түтүкчөсү туташтырылган көлөмү 500 мл тегерек түптүү колбага 20 г темирдин таарындалырын салышат. Темирдин таарындыларынын активдүүлүгүн жогорулатуу максатында аларды алдын ала кислота менен кайнатышат. Андан кийин колбага 10,3 мл нитробензол куюшат. Реакциялык аралашманы силкитүү менен концентирленген кислотаны бөлүктөргө бөлүп 1-2 мл ден куюшат (кислотаны муздаткыч туташтырылган тешикче аркылуу куюшат). Эгерде калыбына келтирүү реакциясы абдан тез жүрсө, колбаны муздак суу менен муздатышат. 20 мл туз кислотасын кошкондон кийин калган бөлүгүн (70 мл) 8-10 мл ден бөлүктөргө бөлүп куюшат. Андан кийин колбаны кайнап жаткан суу мончосунда силкинтип туруу менен ысытышат. Калыбына келүү реакциясы, колбадан нитробензолдун жыты кетип жана темирдин бир аз бөлүгү кызыл-күрөң түстөгү жемирдин оксидине (II, III) кычкылданышында бүтөт. Ысык аралашмага 20 мл суу, акырындан бөлүктөргө бөлүп, 40 мл суудагы 30 г натридин гидроксидинин эритмесин лакмуста үелочтук реакцияга чейин кошушат. Үелочтун эритмесин анилинди буулантып айдоонун прибору суу буусу (сүр. 30) менен бириктирилген учурда кошушат, анткени анилидин маанилүү бөлүгү бууланып кетиши мүмкүн.



Сур. 30. Суу буусу менен буулантып айдоонун прибору: 1 – буу пайда кылуучу; 2 – буулантып айдоочу колба; 3 – муздаткыч; 4 – аллонж; 5 – кабыл алгыч.

Ысык реакциялык массадан анилинди суунун буусу менен бөлүшөт. Пробикада анилидин эмульсиясы чогулуп, акырындан катмарларга бөлүнөт. Эгерде муздаткычтан чаңдашкан суюктук ага баштаса кабыл алгычты алмаштырышат. Буулантып айдоону кабыл алгычта 80 мл тунук дистиллят алынган учурда токтотушат. Дистилляты бөлүүчү колбага куюштуруп, анилинди бөлүп алышат (ылдыйкы катмарын).

Анилин (аминобензол) – мүнөздүү жыты бар, түссүз суюктук, жарыкта жана абада түсү күнүрттөнөт, сууда начар эрийт. Эфир жана бензол менен аралашат. Балкып эрүү температурасы -6.15°C ; кайноо температурасы 184.4°C ; $d_4^{20} - 1.0217$; $n_D^{20} - 1.5863$.

18.1.3. Анилин. Нитробензолду калай менен калыбына келтирүүдөн анилинди алуу

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Нитробензол – 10 мл
- Калай (гранулалары) – 8 г
- Туз кислотасы конц. ($d - 1.18 \text{ г/см}^3$) – 10 мл
- Метанол – 10 мл

Тескери муздаткыч менен туташтырылган көлөмү 200 мл тегерек түптүү колбага 8 г калайды салышат. Андан кийин колбага 10 мл нитробензолду куюшат. Концентрирленген кислотаны бөлүктөргө бөлүп жана 10 мл метанолду кошушат. Эгерде калыбына келүү реакциясы тез жүрсө, колбаны муздак суу менен муздатышат. Андан кийин колбаны кайнап жаткан суу мончосунда 3 саат кайнатышат (колбаны баттан силкинттип туруу менен). Калыбына келүү реакциясы колбадан нитробензолдун жыты (ачуу бадам жыты) кеткен учурда токтотушат. Алынган анилинди калайдын гранулаларынан декантациялоо менен бөлүп алышат.

Анилин (аминобензол) – мүнөздүү жыты бар, түссүз суюктук, жарыкта жана абада түсү күнүрттөнөт, сууда начар эрийт. Эфир жана бензол менен аралашат. Балкып эрүү температурасы -6.15°C ; кайноо температурасы 184.4°C ; $d_4^{20} - 1.0217$; $n_D^{20} - 1.5863$.

18.2. Ацетанилид

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Анилин – 9 мл
- Уксус ангидриди – 15 мл

Тескери муздаткыч жабдылган тегерек түптүү колбага баштапкы заттарды салып, суу мончосунда кайнаганга чейин ысытышат. Андан кийин муздаткычтын форштоссу аркылуу 50 мл суу куюп, колбаны жакшылап муздатышат. Чөккөн чөкмөнү чыпкалап, суудан кайра кристаллдандырып алышат.

Кургаткандан кийин балкып эрүү температурасын аныкташат.

Синтездин методикасы боюнча суроолор

1. Эмне үчүн ацетилдөө реакциясы бүткөндөн кийин реакциялык массагы суу кошушат? Бул учурда эмне болот?
2. Кайра кристаллдандыруунун жардамы менен заттарды тазалоо кандай жүрөт? Кристалдаштыруу үчүн эриткич кандай суроо талаптарга жооп бериши керек? Ысык түрдө чыпкалоону андай жүргүзүшөт?
3. Заттын балкып эрүү температурасын кантип аныкташат?
4. Кристалл түрүндөгү заттарды кургатуунун жолдору.
5. Анилин, уксус ангидриди, өрт коркунучтуу жана токсикантуу органикалык эриткичтер менен иштөөдөгү коопсуздук эрежелери.

18.3. Сульфанил кислотасы

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Анилин – 9.3 г
- Жегич натр – 4 г
- Күкүрт кислотасы (конц.) – 5.5 мл
- Туз кислотасы (конц.)

Фарфор чашкасында аралаштырууда анилин менен күкүрт кислотасын бириктиришет. Алынган бирикмени абдан майдалап, 170-190°C да реакциялык массадан анилин үелочто эриткенде бөлүнүп чыгып кетпегендей кылып, 1-2 сааттын тегерегинде ысытышат. Мындан кийин реакциялык массаны дагы жакшылап майдалап, 4 г үелочтон даярдалган жегич натр менен Эрленмейердин колбасына салышат. Аралшманы активдештирилген көмүр менен 5 мүнөт кайнатып, ысык түрүндө чыпкалап, рН=3 чейин туз кислотасы менен кычкылдандырышат. Муздатуудан кийин пайда болгон продуктуу суудан кайра кристаллдаштырып алышат.

Синтездин методикасы боюнча суроолор

1. Сульфирлөө реакциясыны механизми. Сульфирлөөчү агенттер.
2. Сульфирлөө реакциясынын кайталанмалуулугу. Десульфирлөө.
5. Анилинге реакциялык массанын пробасынын анализинин жолун түшүндүргүлө.
6. Щелочту нейтралдаштырууга керек болгон туз кислотасынын болжолду санын эсептегиле.
7. Концентриленген кислоталар, жегич үелочтор жана ароматикалык

аминдер менен иштөөдөгү коопсуздук эрежелери.

18.4. Диэтиланилин

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Анилин – 9.8 мл
- Бромдуу этил – 21 мл
- Натридин гидроксиди. – 13.3 г

Ишти соруучу шкафта жүргүзүү керек!

Суу муздатыгычы (же шарик түрүндөгү) менен туташтырылган көлөмү 100 мл тегерек түптүү колбаны асбест торчосунда 9,8 мл анилинди 10,5 мл бромдуу этил менен реакциялык масса катып калганга чейин ысытышат (2 саатын тегерегинде). Бромдуу этилфениламмоний кармаган муздак реакциялык массага, кичине бөлүктөргө бөлүп 20мл суудагы 6,65 г натридин гидроксидин аралаштыруу менен куюшат. Бул учурда колбаны муздак суу мончосунда муздатышат. Бөлүнгөн этинилди бөлүүчү куйгучтун жардамы менен бөлүп, кайра реакциялык колбага салышат. 10,5 мл этилди кошуп, реакциялык масса катыганга чейин кайнатышат. Муздагандан кийин диэтилфениламмонийди сууда эритишет. Эритмени стаканга куюштуруп (соруучу шкафта), реакцияга кирбей калган бромдуу этилди бөлүү үчүн бир нече мүнөт кайнатышат. Андан кийин эритмени муздатып, ага кичине бөлүктөргө бөлүнгөн 20 мл суудагы 6,65 г натридин гидроксидин кошушат. Бөлүүчү куйгучтун жардамы менен диэтиланилинди бөлүп алып, катуу калийдин гидроксиди менен кургатышат. Бүктөлгөн чыпкалагыч аркылуу Вюрцтун колбасына чыпкалап, буулантып айдашат. 214-216°C да кайнаган фракцияларын чогултушат. Чыгышы 10 г.

Диэтиланилин (N-фенилдиэтиламин) – сары түстөгү май сыяктуу суюктук. Этил спиртинде жана диэтил эфириде жеңил эрийт, ал эми сууда кыйынчылык менен эрийт. Балкып эрүү температурасы -34.4 и -38.8°C; кайноо температурасы 215.5°C; d_4^{20} – 0.9351.

18.5. Ацетамид

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Уксус кислотасы – 28.5 мл
- Аммонийдин карбонаты– 15 г

Ишти соруучу шкафта жүргүзүү керек!

Көлөмү 100 мл тегерек түптүү колбага 28,5 мл уксус кислотасын куюп жана акырындан аралаштыруу менен 15 г порошок болгончо майдаланган аммонийдин карбонатын кошушат (акырын!). Көмүртектин оксидинин (IV) бөлүнүп чыгышынын негизинде эритме көбүктөнөт. Андан кийин колбага бир нече кайнаткычтарды салып, термометр жана кыска аба муздатыгычы менен бириктирилген кичинекей дефлегматору бар тыгын менен жабышат. Аралашманы асбест торчосу бар горелка менен 30-40 мүнөт анча катуу эмес кайнатышат (суюктук буулантып айдалбашы керек). Андан кийин ысытууну күчөтүп, суунун жана уксус кислотасынын

бөлүнүшүн 10 мүнөттүн ичинде 5 мл суюктук бөлүнгөндөй ылдамдыкта жүргүзүшөт (кабыл алгыч катары цилиндр пайдаланылат). Качан буулардын температурасы 160°C га жеткенде, аба муздаткычын алып салышат жана дефлегматордун бөлүүчү түтүгүнө кристаллизаторго куюлган муздак суу менен муздатылып турган кургак кабыл алгычты туташтырышат. Качан буунун температурасы 210°C ка жеткенде кабыл алгычты алмаштырышат. Дефлегматордун бөлүүчү түтүгүнө көлөмү 25-50 мл болгон алдын ала тартылган кургак конус түрүндөгү колбаны бириктирип, таза түрүндөгү ацетамидди бөлүп алышат. $210-220^{\circ}\text{C}$ да кайнаган фракцияларын чогултушат. Кабыл алгычта ацетамид катып баштайт. Чыгышы 11 г.

Ацетамидди 10 мл бензол, 3 мл этилцетаттан жана хлороформдон турган аралашмадан кайракристаллдандыруу менен тазалашат.

Ацетамид (этанамид) – түссүз кристалл түрүндөгү зат, хлороформдон ийне түрүндө кристаллданып алынат. Глицеринде, ысык этанолдо жеңил эрийт. Эфирде кыйынчылык менен эрийт. Балкып эрүү температурасы $81-83^{\circ}\text{C}$; кайноо температурасы 222°C .

18.6. Сукцинимид

Синтездин методикасы

Баштапкы заттар:

- Акак кислотасы – 14.8 г
- Аммиак (28%-түү эритмеси) – 18 мл
- Этанол

Ишти соруучу ишкафта жүргүзүү керек!

Көлөмү 50 мл бөлүүчү түтүгү ылдый ширетилген Вюрцтун колбасына 14,8 г акак кислотасын салышат. Муздак суу менен муздатылган мончодо, акырындан аралаштыруу менен 18 мл 28%түү аммиактын эритмесин кошушат. Бул учурда акак кислотасынын көп бөлүгү эритмеге өтүп кетет. Колбаны суу муздаткычы менен туташтырып, асбест торчосу бар горелкада акырындан ысытышат. Качан 13 мл суу бөлүнгөндө, муздаткычты алып салып, ысытууну күчөтүшөт. Бул учурда да, бир аз сандагы суу менен аммиак бөлүнөт. Качан температура 250°C га жеткенде, Вюрцтун колбасынын бөлүчү түтүгүнө алдын ала тартылган көлөмү 25 мл конус түрүндөгү колбаны коюп, сукцинимидди бөлүшөт. Катып бараткан сукцинимид бөлүүчү түкчөгө туруп калбашына көңүл бурушат. Керек болгон учурда, түтүкчөнү горелка менен ысытып сукцинимидди эритишет. Буулантып айдоону буулантып айдоочу колбадагы калдыктын ажыроосу билинген учурда токтотушат. (бул учурда температура 280°C га чейин көтөрүлөт). Чыгышы 8 г.

Сукцинимидди этанолдон кайра кристаллдаштырып алышат (1 г сукцинимидке 1 мл спирт керектелет).

Сукцинимид (бутанимид; 2,5-дикетопирролидин) – түссүз кристалл түрүндөгү зат. Балкып эрүү температурасы $124-126^{\circ}\text{C}$; кайноо температурасы 287.5°C ; $d_4^{16} - 1.412$.

Текшерү суроолору

1. Номенклатура, изомерия жана классификациясы.
2. Аминдер кандай касиеттерге ээ?
3. Аммиакка жана аминдерге салыштырмалуу аминдердин негиздүүлүк касиеттери эмне менен айырмаланышат?
4. Аминдерди жана анилиндерди алуунун методдору. Реакциялардын химиялык теңдемелерин жазгыла
5. төмөнкү айланууларды ишке ашыргыла:
$$\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$$
6. Лабораторияда 61,6 г нитробензолду калыбына келтирүүдө 44 г анилин алынган. Теориялык чыгышы боюнча алганда канча процентти түзөт?
7. Суюлтулган анилиндин эритмесине бром ашыкчасы менен кошулуп, 3,3 г чөкмө алынган. Эритмеде канча грамм анилин болгон?
8. Көлөмү 8 л метиламинди күйгүзүү үчүн канча көлөмдөгү аба керектелет (к.ш.)?
9. Майлар катарындагы аминдер индикаторгү кандай реакцияларды көрсөтөт?
10. Массасы 18,6 г болгон анилин менен 8% түү бромдун канча массасы реакцияга кирет?
11. Кайсы реактивдердин жардамы менен жана кайсы белгилери боюнча анилинди аныктоого болот?
12. Массалык үлүштөрү С – 0.535, Н – 0.155, N – 0,312 болгон, суутек боюнча бууларынын тыгыздыгы 22,5 ке барабар болгон бирикменин молекулярдык формуласын тапкыла. Бул зат кандай аталат?
13. Майлар катарындагы аминдердин биринчи өкүлү сууда жакшы, ал эми ароматтык катардагы аминдердин биринчи өкүлү сууда начар эришин кандай түшүндүрүүгө болот?
14. Анилинге көлөмү 5 л (к.ш.) метанды хлорирлөөдөн бөлүнгөн массасы 13,95 г хлордуу суутекти таасир кылууда канча фениламмоний пайда болот?
15. Бензолго салыштырмалуу аминдерге кандай касиеттер мүнөздүү?

№19. Лабораториялык иш

№19. Амин кислоталары

Тема: Амин кислоталары

Максты: Студенттерге аминокислоталардын номенклатурасын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Аминокислоталарды алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

Жабдылышы:

Химиялык идиштер: Пробиркалар, колбалар, айнек таякчар, индикатор кагаздары.

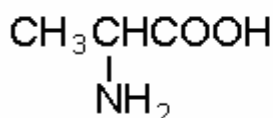
Химиялык реактивдер: Амин уксус кислотасы, үелочтун эритмеси,

формалин, жездин оксиди (II).

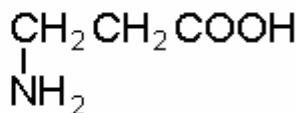
Теориялык бөлүгү

Молекуланын составында бир эле учурда амин жана карбоксил топтору бар бирикмелер амин кислоталары деп аталат. Эң жөнөкөй өкүлү болуп амин уксус кислотасы (глицин) $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ саналат.

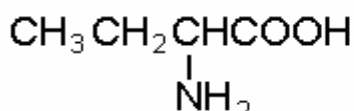
Карбоксил тобуна жараша амин топтунун жайланыштары боюнча α -, β -, γ - ж.б. амин кислоталарына бөлүнөт



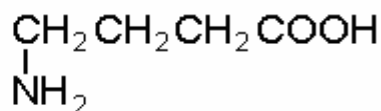
α -амин пропион кислотасы



β -амин пропион кислотасы



α -амин май кислотасы



γ -амин май кислотасы

α -Амин кислоталары башка амин кислоталарынын ичинен практикада маанилүү, себеби бардык тирүү жандыктардын организминде кездешкен белок заттары α -амин кислоталарынан турат. Табигый амин кислоталары өсүмдүк-төрдөн жана жаныбарлардан алынган белокторду гидролиздөөдө алынат. Бардык α -амин кислоталары көбүнчө тирүү организмдерде кездешип, практикада тривиалдык аттар менен аталышат.

Тажрыйбалык бөлүгү

19.1. Амин кислоталарынын амфотердүүлүгү

0,5 г Амин уксус кислотасын эритишет (глицинди 4-5 мл сууда), индикатор кагазы менен эритменин рН аныкташат жана эритмени эки бөлүккө бөлүп андан ары тажрыйбаларды улантышат. Эритменин бир бөлүгүнө үелочтун эритмесин эрибеген түс пайда болгонго чейин кошушат. 1 мл Формалин менен 3-4 мл суунун аралашмасынан турган башка пробиркага ошол эле үелочту кошушат. Аралашмаларды аралаштырууда түстүн жоголушун байкашат (кычкыл реакциянын пайда болушу). Андан ары аралашмага үелочтун боелгон эритмесин кошууда түстүн жоголушу уланат. Эритмеде глицин эритменин нейтралдуу реакциясын көрсөтүп, биполярдуу ион түрүндө кездешет жана байланышкан амин тобу менен глицин кислоталык касиеттерди көрсөтөт.

19.2. Амин кислоталарын саппаттык реакциялар

Жогорудагы тажрыйбадан алынган глицинди экинчи бөлүгүнө 0,5 г жездин оксидин (II) кошушат. Аралашманы кайнатууда ачык-көк түстөгү эритме пайда болот.

Текшерүү суроолору

1. Номенклатура, изомерия жана классификациясы.
2. Амин кислоталарынын спектралдык мүнөздөмөлөрү.
3. Амин кислоталарын алууну жолдору. Химиялык реакциялардын

тендемелерин жазгыла.

4. Тиешелүү химиялык реакциялардын жардамы менен аминдирдин негиздүүлүгүн далилдегиле.

5. Кандай байланыштар пептидик байланыш деп аталат?

6. α -Амин пропион кислотасынын төмөнкү бирикмелер менен болгон реакцияларын жазгыла:

а) натридин гидроксиди; б) туз кислотасы

7. Бромду пропион кислотасына таасир кылууда, молекуладагы бир суутек атому бром менен орун алмашкан бирикме алышкан. Андан кийин бул бирикмени аммиак менен иштетишкен. Пайда болгон бирикменин формуласын жана анын изомерлерин жазгыла.

8. 2 Моль болгон амин уксус кислотасы менен реакцияга киргенге 95%түү метанолдун (тыгыздыгы 0.8 г/см^3) канча көлөмү керектелет?

9. Метиламинден лакмустан эритмесинин жардамы менен амин уксус кислотасын (гликоколду) кантип айырмалашат?

10. Массасы 18,9 г болгон хлор уксус кислотасы менен реакцияга кирүү үчүн канча көлөмдөгү аммиак керектелет (COOH тобу менен реакцияны эсепке албай)?

11. Массасы 15 г болгон гликокол (амин уксус кислотасы) менен жетишерлик сандагы йоддуу суутек кислотасынын ортосундагы реакцияны жүргүзүүдө, заттын кандай санын жана кандай тузду алууга болот?

12. Амин уксус кислотасын уксус кислотасынан кандай химиялык жолдор менен айырмалоого болот?

13. Тиешелүү реакциялардын жардамы менен 2 моль амин уксус кислотасын алуу үчүн канча грамм кальцийдин карбиди (10% кошулмаларды кармаса) керектелет?

14. Натридин ацетатын, гликоколдун гидрохлоридин жана глицеринди кайсы реактивдердин жардамы менен аныктоого болот?

15. Кайсы реакциялар амин кислоталары негиздүүлүк касиетке ээ экенин көрсөтөт?

№20. Лабораториялык иш

№20. Диазо бирикмелер

Тема: Диазо бирикмелер

Максаты: Студенттерге диазобирикмелердин номенклатурасын жана түзүлүшүн үйрөтүү. Диазо бирикмелерди алуу жана алардын касиеттерин мүнөздөө.

Жабдылышы:

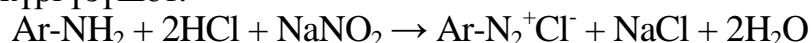
Химиялык идиштер: Пробиркалар, суу мончосу, муз, айнек таякчалары, конус түрүндөгү колба.

Химиялык реактивдер: Сульфанил кислотасы, натридин нитрити, диметиланилин, 2Н жегич натрдын эритмеси, фенолфталеин, 15 мл суудагы натридин нитритин эритмеси, 2Н туз кислотасы, диазобензолсульфо кислота, диметиланилин.

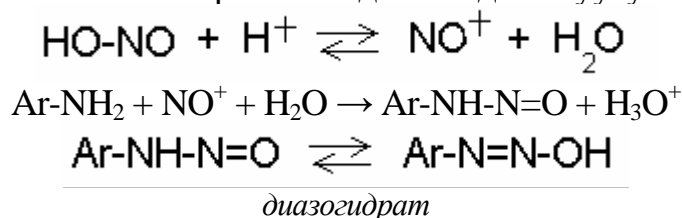
Теориялык бөлүгү

Диазо бирикмелерди ариламидерден азоттуу кислотаны таасир кылуу-

дан алышат бул реакция диазотирлөө деп аталта. Реакцияны суунун чөйрөсүндө 5°Сдан ашпаган температурада, амин: минералдык кислота ≈1:2,5 катышында жүргүзүшөт.

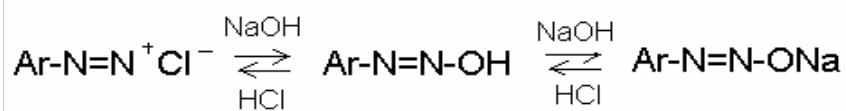


Азотту кислота кычкыл чөйрөдө бир нече диазотирлөөчү реагенттерди берет. Мисалы, diazonium катиону (NO^+), өз ара аракеттенишинде диазогидрат менен тең салмакта болгон нитрозоаминдин пайда болуусуна алып келет:



диазогидрат

Диазогидраттар амфотердик касиеттерди көрсөтүшөт: кислоталарды таасир кылууда diazonium туздарын, үелочторду таасир кылууда diazotates пайда кылышат



Тажрыйбалык бөлүгү

20.1. Метилоранж

Иштин методикасы

Баштапкы заттар:

- Сульфанил кислота сы – 5 г
- Натридин нитрити – 2 г
- Диметиланилин – 3.2 мл

Диазотирлөө. Конус түрүндөгү колбада ысытуу (40°С) менен 12-14 мл 2Н жегич натрдын эритмесинде сульфанил кислотасын эритишет. Эгерде бир аз убакыттан кийин кислота толугу менен эрибесе, фенолфталеинге реакция күчсүз үелочтуу болгонго чейин, бир аз үелоч кошуу керек. Алынган эритмеге 15 мл суудагы натрийдин нитритинин эритмесин кошушат. Андан кийин аралашманы 3-5°С га чейин муздатышат, бул учурда сульфанил кислотасынын натрий тузунун кристаллдары чөкмөгө түшүп, реакциянын андан ары жүрүшүнө тоскоолдук кылбайт. Муздатылган аралашманы 35 мл 2Н туз кислотасы (3-5°С га чейин муздатылган) бар стаканга акырындан чубуртуп куюшат жана 20-30 мүнөт кармашат. Стакан суу жана муздун аралашамасынан турган мончодо болушу керек.

Диазотирлөө учурунда реакциялык массаны аралаштырып, температурасын 5°С тан ашырбай кармап, реакция Конго кагазына дайыма кычкыл болуп турушуна көз салуу керек. Кычкыл реакция жоголуп кетсе бир аз 2Н туз кислотасын кошуу керек.

Азо айкалыштыруу. Кургак колбада 3 мл концентирленген туз кислотасында диметиланилинди эритишет.

Алынган эритмени 10 мл суу менен суюлтуп, га чейин муздатып жана суспензияга мурдараак алынган диазобензол сульфокислотасын куюшат. Ара-

лашманы бир нече мүнөт аралаштырышат. Андан кийин акырындан, бөлүктөргө бөлүп 2Н жегич натрдын эритмесин фенолфталеинге үелочтук реакцияга чейин кошушат, бул учурда температура 5°C дан көтөрүлүп кетпешинекөз салышат (реакциялык массанын түсүнүн өзгөрүүсүн да байкашат). Реакциялык массаны муз мончосунда 20 мүнөткө коюшат. Бөлүнгөн боекту натрий тузун чыпкалап, суудан кайра кристаллдандырып алышат.

Синтездин методикасы боюнча суроолор.

1. Кандай максатта сульфанил кислотасын үелочто эритишет?
2. Эмне үчүн реакциянын жүрүшүндө төмөнкү температураны кармашат?
3. Эмне үчүн диазотирлөөдө сульфанил кислотасынын үелочтук эритмесин жана натрийдин нитритин туз кислотасына кошушат жана тескери ырааттуулукту колдонууга болбойт?
4. Ароматтык аминдер жана натрийдин нитрити менен иштөөдөгү коопсуздук эрежелери.

Текшерүү суроолору

1. Ароматтык аминдерди диазотирлөө реакциясынын механизми. Нитрозил катиондун пайда болушу.
2. Азо айкалыштыруу реакциясынын механизми.
3. Диазоний тузунун туруктуулугуна бензолдук шакекчедеги орун алмашучулардын таасири.
4. Азо түзүүчүлөр болуп кандай бирикмелер колдонулат?
5. Фенолдор менен азоайкалыштыруу реакциясы кандай чөйрөдө жүрөт? Аминдер менен?
6. Эмне үчүн аминдер күчтүү кычкыл чөйрөдө азоайкалыштыруу реакциясына, ал эми фенолдор күчтүү үелочтун чөйрөсүндө кирбейт.
7. Диазо бирикмелер кандай формада жана кандай чөйрөдө кездешет?
8. Диазокатиондун түзүлүшү кандай?
9. Арилдиазогидрокси бирикмелер жана алардын туздары кандай мейкиндик изомерлер түрүндө кездешет?
10. Диазотирлөө агенттеринин пайда болушунун кандай жолдору белгилүү?
11. Диазотирлөө реакциясынын механизми эмнеден башталат?
12. Диазотирлөө реакциясы үчүн кандай шарттар керек?
13. Диазотирлөө реакциясынын жүрүшүн кантип көзөмөлдөшөт?
14. Ароматтык аминдерди диазотирлөөдө кандай кошумча реакциялар жүрүшү мүмкүн?
15. Диазотирлөөнүн кандай жолдору белгилүү?

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

3. Во время работы в лаборатории соблюдайте чистоту, тишину и порядок.

4. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие преподавателя или лаборанта. Запрещается нахождение посторонних лиц в лаборатории.

3. В лаборатории запрещается принимать пищу, пить воду, курить.

4. Во время работы не следует касаться руками лица: многие органические вещества сильно раздражают кожу, а при попадании на слизистую оболочку глаз вызывают сильное жжение и последующее воспаление.

5. Во время нагревания жидкостей или твердых тел в пробирках (или колбах) не направляйте отверстие сосуда на себя или на соседей, не заглядывайте в пробирки (колбы) сверху, так как в случае возможного выброса нагретого вещества может произойти несчастный случай.

6. Нагревание пробирок и других стеклянных сосудов следует производить очень осторожно и постепенно; перед нагреванием на пламени, песчаной бани пробирка или сосуд должны быть вытерты снаружи насухо.

7. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Определять запах соединения можно, осторожно направляя к себе его пары легким движением руки.

8. Остатки химических реактивов сливаются в предназначенные для них специальные склянки, находящиеся в вытяжных шкафах.

9. При работе с металлическим натрием соблюдайте особую осторожность. Ни в коем случае не допускайте соприкосновения его с водой, так как может произойти сильный взрыв, пожар и несчастный случай. Нельзя брать натрий руками, а только пинцетом или щипцами.

10. Горючие и легко воспламеняющиеся жидкости нельзя нагревать в приборах на открытом пламени (на сетке), держать вблизи открытого пламени. Эти вещества нагревают и отгоняют на электрической, водяной или воздушной бани со скрытым нагревательным элементом.

11. При возникновении пожара немедленно выключите газ и электроприборы, уберите все горючие вещества подальше от огня, засыпьте песком или накройте войлочным, шерстяным или асбестовым одеялом очаг пожара. Большое пламя тушат с помощью углекислотных огнетушителей. О сильном пожаре следует тот час же сообщить дежурному (пожарной охране).

12. Если загорится одежда, пострадавшего следует облить водой или немедленно повалить на пол и накрыть войлочным или шерстяным одеялом, которое не снимают до тех пор, пока не погаснет пламя. Можно потушить пламя, перекатываясь по полу.

13. При термических ожогах немедленно сделайте длительную примочку обожженного места 0.5%-ным раствором перманганата калия, или этиловым спиртом, затем нанесите на пораженный участок мазь от ожогов.

14. При ожоге кислотами пораженное место промойте 10-15 мин. проточной водой, а затем 3%-ным раствором гидрокарбоната калия (NaHCO_3). Если поражены глаза, то после длительной обработки водой промойте 2-3%-ным раствором гидрокарбоната натрия и направьте пострадавшего к врачу.

15. При ожоге едкими щелочами хорошо промойте обожженное место проточной водой, затем 1%-ным раствором уксусной кислоты. При попадании растворов щелочей в глаза их сразу же обильно промывают водой, а затем 0.5%-ным раствором борной кислоты; далее необходимо немедленно обратиться к врачу.

16. При попадании раздражающих органических веществ на кожу их быстро смывают большим количеством подходящего растворителя (спирт, ацетон).

17. При порезах стеклом удалите из раны видимые осколки стекла, обработайте рану 3%-ным спиртовым раствором йода и наложите повязку. При сильном непрекращающемся кровотечении, особенно в случае повреждения артерии, рекомендуется наложить жгут выше раны, после чего пострадавшего, следует направить к врачу.

Введение

«Органический синтез» включает последовательность действий, приводящих образованию необходимого продукта из реагентов, посредством операций, характерных для органического синтеза. Синтез органических соединений проходит следующие основные стадии:

4. **синтез** – включает порядок и скорость сочетания реагентов, создания условий для их взаимодействия, температурный режим протекания реакции и проч. В результате процесса образуется так называемая реакционная масса;

5. **выделение продукта** – отделение целевого вещества от побочных продуктов, оставшихся реагентов, растворителя, удаление основных примесей и получение продукта в виде сырья для очистки. Полученный в результате выделения продукт называют сырым (но не мокрым);

6. **очистка продукта** – получение целевого продукта в чистом виде. Операции очистки определяются агрегатным состоянием получаемого вещества, а также его химическими и физическими свойствами;

7. **идентификация (анализ) полученного вещества** – представляет собой установление структуры вещества аналитическими методами и определение его характеристических констант (температуры кипения, плавления, плотности, показателя преломления и проч.). Для ранее синтезированного соединения обычно бывает достаточно сравнения некоторых физико-химических свойств полученного продукта со справочными данными.

Перед каждой лабораторной работой студент сдает коллоквиум, который включает:

а) теоретические основы проводимой реакции в соответствии с программой курса;

б) теоретические основы применяемых при выполнении данной задачи методов работы;

в) характеристику основных физических свойств исходных веществ, применяемых в синтезе, и конечного продукта;

г) описание методики синтеза и схемы используемых приборов;

д) вопросы техники безопасности.

План синтеза

План работы разбивают на четыре этапа:

5. Приготовление исходных реактивов и собирание прибора.

6. Проведение реакции.

7. Отделение полученного вещества от сопутствующих веществ.

8. Очистка вещества.

В каждом разделе по пунктам описывают все операции, которые предстоит выполнить. На каждом этапе работы указывают количества используемых веществ. Особое внимание уделяют правилам техники безо-

пасности (правила работы с легковоспламеняющимися, вызывающими ожоги, ядовитыми веществами и т.д.).

Описание приборов в плане не приводят, а на левой стороне страницы рисуют их схемы с указанием объема колб, вида бань, типа холодильников и др.

В конце плана указывают ожидаемое количество вещества согласно методике и константы этого вещества.

По окончании работы студент должен представить отчет, составленный по схеме:

8. Уравнение химической реакции, механизм.

9. Исходные вещества:

Название	М.в.	Плотность	Т.пл., °С	Т.кип., °С	Количество			Растворимость
					мл	г	моль	

10. Свойства конечного продукта:

Название	М.в.	Плотность	Т.пл., °С	Т.кип., °С	Внешний вид	Растворимость

11. Результаты синтеза, сведенные в таблицу

Название	Т.пл., °С	Т.кип., °С	Внешний вид	Выход %	
				Теоретич., г	Практич., г

В отчете должен быть приведен расчет теоретического выхода по уравнению реакции.

№1. Лабораторная работа

Тема: Синтез органических соединений

Цель: Обучить студентов организации самостоятельной работы. Основным операциям синтеза, выполнять последовательно действия, приводящие к образованию необходимого продукта из реагентов, посредством операций, характерных для органического синтеза.

Оборудование:

Химическая посуда: Реакционные сосуды, мешалки, бани, холодильники.

Теоретическая часть

Основными операциями синтеза являются нагревание, охлаждение, перемешивание, встряхивание, растворение и проч. Обычно считается це-

лесообразным проводить синтез в не котором сосуде хотя бы потому, что в нем достаточно удобно регулировать условия протекания синтеза. Кроме того, в этом сосуде достаточно легко можно обработать реакционную массу на стадии выделения сырого продукта. Поэтому необходимо ознакомиться с основными видами реакционных сосудов применяемых в органическом синтезе.

1.1. Реакционный сосуд

Для проведения реакций обычно используют сосуд, в который можно поместить реагенты и осуществить синтез. Для этого необходимо соблюдение следующих условий:

а) объем сосуда должен быть больше общего объема загружаемых ингредиентов. Обычно коэффициент заполнения (ϕ) реакционного сосуда составляет 0.5-0.7, а при проведении реакции с перемешиванием значение ϕ составляет 0.4-0.5;

б) материал, из которого сделан сосуд, должен соответствовать требованиям, предъявляемым температурным режимом реакции, и не должен реагировать с реакционной массой;

в) сосуд должен легко соединяться с дополнительными приборами, необходимыми для проведения синтеза.

Наиболее простыми и удобными в пользовании реакционными сосудами являются химические стаканы, которые могут быть изготовлены из фарфора (рис. 1,а) или термостойкого стекла (рис. 1,б). Стеклянные стаканы менее прочны, чем фарфоровые, однако стекло лучше проводит тепло, а, кроме того, позволяет наблюдать протекание реакции.

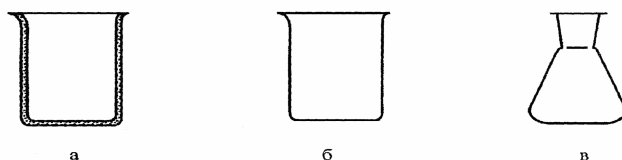


Рис. 1

Исключительная простота конструкции, отличающая стаканы, устанавливает жесткий предел их функциям, оставляя лишь простые синтезы. Так, стаканы нельзя использовать при нагревании низкокипящих и легко воспламеняющихся растворителей. В этом случае часто применяют плоскодонную колбу Эрленмейера (рис. 1,в), к тубусу которой можно присоединить дополнительные приборы или закрыть пробкой.

При всех удобствах колбы Эрленмейера ее нельзя использовать при работе с вакуумом во избежание взрыва. Кроме того, при перемешивании и кипячении с суспензий осадок скапливается у стенок колбы, что мешает нормальному протеканию реакции.

Наиболее универсальной формой реакционного сосуда, позволяющей совершать наибольшее количество операций, является сферическая или близкая к ней, и поэтому посудой, чаще всего применяемой в синтезе, являются круглодонные (рис. 2,а), а также грушевидные (рис. 2,б) и остро-

донные (рис. 2,в) колбы.

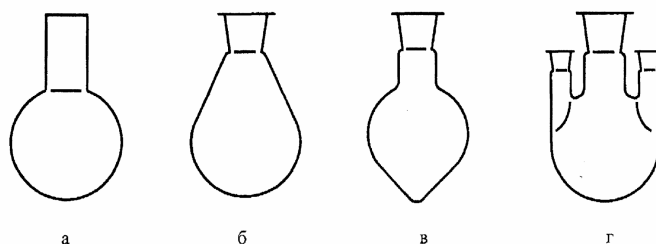


Рис. 2

Колбы чаще всего изготавливают из термостойкого стекла, однако известны случаи использования стальных, медных и даже полиэтиленовых колб. Материал для колбы выбирают в соответствии с условиями реакции.

Сложные синтезы, в ходе которых оказывается необходимым осуществление нескольких операций (прибавление реагентов, перемешивание, пропускание газов, температурный контроль и проч.), требуют специальных колб с несколькими горлами (рис. 2,г), число которых обычно не превышает четырех. Если по каким-либо причинам возникает необходимость в большем числе горл, используют многогорлые насадки.

1.2. Перемешивание

Перемешивание в органическом синтезе используется для обеспечения фазовой и термической однородности реакционной массы. Перенос реагентов через поверхность раздела фаз в гетерогенных системах (твердое вещество–жидкость, жидкость–жидкость или жидкость–газ) замедлен и, следовательно, уменьшена скорость протекания реакции. В этом случае перемешиванием достигают поверхности межфазного контакта, таким образом, ускоряя реакцию. Часто бывает необходимо добавление реагента к реакционной массе в ходе процесса, и возникающие при этом локальные увеличения концентрации прибавляемого вещества могут привести к изменению результата взаимодействия. Перемешивание позволяет быстро и равномерно распределять реагент в реакционной массе.

В органическом синтезе обычно используют локальное нагревание (или охлаждение), могущее привести к не желаемым местным температурным скачкам. Перемешиванием при этом достигают термической однородности по всему объему смеси.

Простейший случай перемешивания наблюдается при кипячении реакционной массы. В тех случаях, когда вязкость среды не слишком велика, интенсивное кипячение позволяет добиться вполне удовлетворительного перемешивания. Необходимо помнить о необходимости внесения перед кипячением центров парообразования – так называемых «кипелок» (кусочков пористого кирпича или запаянных с одной стороны стеклянных капилляров).

При проведении реакций жидкости с газами хорошее перемешивание обеспечивается сильным током проходящего газа. Этим способом иногда

пользуются, пропуская через реакционную массу ток воздуха или инертного газа. Метод очень прост в аппаратном оформлении и особенно часто используется в тех случаях, когда в реакционную массу добавляют газообразный реагент (аммиак, углекислый газ и проч.) или избавляются от ненужного газообразного продукта продуванием воздуха. Наиболее универсальным средством перемешивания в лабораторной практике являются стеклянные мешалки, однако часто используют полиэтиленовые, тефлоновые и металлические мешалки. Формы мешалок бывают самыми различными в зависимости от требуемой эффективности перемешивания и конструктивных особенностей реакционного сосуда.

Простейшие мешалки представляют собой стеклянные палочки (рис. 3,а), эффективность их, однако, невелика. Наиболее эффективны пропеллерные мешалки (рис. 3,б), они же часто используются при работе с широкогорлыми сосудами.

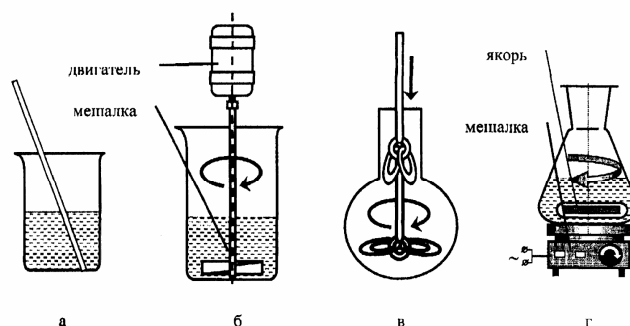


Рис. 3

Для узкогорлых сосудов используют лопастные (рис. 3,в), или проволочные мешалки, однако их эффективность мала. Очень мощными и удобными в работе являются мешалки, изготовленные из тефлоновой трубки.

Магнитные мешалки (рис. 3,г), часто используют в лабораторных синтезах, особенно при необходимости перемешивания в закрытом сосуде. Якорь из металла, заключенного в стеклянную, полиэтиленовую или тефлоновую оболочку, приводится в движение вращением сильного постоянного магнита. Мешалки такого рода очень удобны, однако их мощность невелика и в вязких реакционных массах они часто останавливаются.

Перемешивание в самом простом случае осуществляется вручную при помощи палочки, однако для продолжительных реакций используют электрические двигатели с мешалками. Частоту вращения при этом обычно регулируют при помощи лабораторных автотрансформаторов.

При всех преимуществах электродвигателей они обычно не заземлены и поэтому возможно искрение (например, при работе с легко воспламеняющимися жидкостями), в качестве двигателя часто используют турбинки, приводимые в движение напором воды или газа.

1.3. Теплообмен (нагревание, охлаждение и конденсация)

Нагревание и охлаждение относится к операциям, наиболее часто используемым в синтезе. Температура влияет на скорость химической реак-

ции, и даже ее результаты. Подводом и отводом тепла также достигают изменения агрегатного состояния вещества (плавление, испарение, возгонка, конденсация и проч.).

Теплопередача осуществляется посредством теплопроводности, конвекции и излучения. Принято считать, что теплопроводность представляет собой обмен тепловой энергией между неподвижными частицами, например, в стеклянной стенке колбы или в неподвижном слое газа. Конвекция представляет собой передачу тепла посредством движения и перемешивания потоков жидкостей или газов, а также обмен энергией между потоками и неподвижной поверхностью. Излучением называют передачу тепла лучами с длиной волны в диапазоне 1-300 мкм. Количество тепла (Q), передаваемого по механизму теплопроводности, зависит от ряда факторов:

$$Q = \lambda F(\Delta t/\delta),$$

где λ – коэффициент теплопроводности материала;

F – площадь поверхности теплообмена;

Δt – толщина слоя (или стенки), через который проводится тепло.

Таким образом, движущей силой теплообмена является разность температур, т.е. эффективность теплопередачи тем выше, чем больше Δt . Из представленного соотношения также очевидно, что количество передаваемого тепла (Q) возрастает с увеличением коэффициента теплопроводности λ , зависящего от теплопроводности материала. Так, для воздуха $\lambda = 5.8 \cdot 10^{-5}$, для воды – $1.4 \cdot 10^{-3}$, для стекла – $2.0 \cdot 10^{-3}$, для меди – 0.92 кал\с·см·град.

Теплообмен между неподвижной твердой поверхностью и потоками жидкости или газа может осуществляться как естественным движением потоков (естественная конвекция), так и путем механического перемешивания (принудительная конвекция).

Таким образом, на передачу тепла при нагревании, охлаждении, а также конденсации паров оказывает влияние множество факторов, и успешное осуществление этих операций зависит от правильности выбора режима теплообмена, природы теплоносителя, скорости его потоков, конструкции прибора и проч.

1.3.1. Нагревание

Прямой нагрев на пламени спиртовки или газовой горелки возможен только при использовании сосудов, изготовленных из термостойких материалов (металл, термостойкое или кварцевое стекло). Нагрев осуществляется при непрерывном движении горелкой для равномерного обогрева всей поверхности сосуда.

Использование электрических плиток (особенно с закрытым элементом) является более безопасным вариантом прямого нагрева. Однако и он не применим для нагревания легковоспламеняющихся жидкостей. Удобство прямого способа нагревания состоит в возможности быстрого удаления источника тепла.

Во избежание местных перегревов, а также для более точной регулировки температурного режима используют различные бани.

Наиболее простым видом бань является баня воздушная (рис. 4,а).

Воздух, однако, плохой и ненадежный проводник тепла (возможны местные перегревы реакционной массы в колбе), поэтому регулировать температуру воздушной бани и реакционной массы трудно. Частым вариантом воздушной бани является баня паровая, позволяющая нагревать реакционную массу при температуре 100°C . При применении песчаных бань – металлических чашек, заполненных мелким песком, – оказывается возможным нагрев практически во всем диапазоне температур, чаще всего применяемых в органическом синтезе. Однако и здесь терморегуляция является не простой проблемой, и также возможны местные перегревы, приводящие зачастую к последствиям неожиданным и нежелательным.

Избежать локальных перегревов можно при использовании жидкостных бань. Наиболее распространенный вариант – водная баня, позволяющая осуществлять мягкий нагрев на диапазоне $20\text{-}100^{\circ}\text{C}$. Регулирование температуры осуществляют посредством контактных термометров, соединенных с терморегулятором (рис. 4,б). Необходимо отметить, что при использовании водяной (и паровой) баней трудно обеспечить безводные условия для реакционной массы. Поэтому эти бани опасны при работе, например, со щелочными металлами.

Бани, в которых в качестве теплоносителя используются масло, парафин или глицерин (называемые соответственно масляными, парафиновыми или глицериновыми), позволяют нагревать реакционную массу до $200\text{-}259^{\circ}\text{C}$. Однако при высоких температурах они сильно дымят и становятся пожароопасными, а попадание воды приводит к разбрызгиванию содержимого, что чревато ожогами.

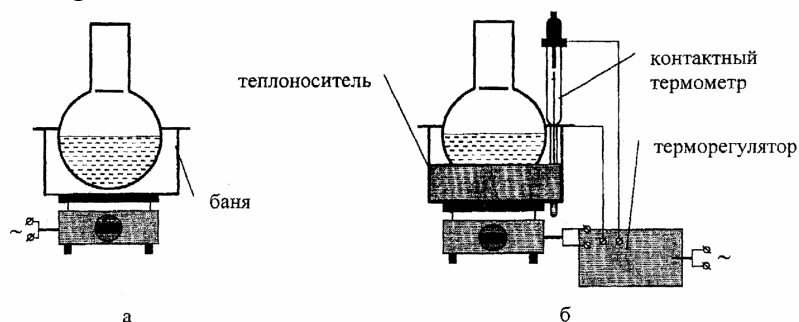


Рис. 4

Прекрасным средством, позволяющим осуществить нагрев выше $80\text{-}100^{\circ}\text{C}$, являются эвтектические сплавы. Чаще всего применяются сплав Вуда ($T_{\text{пл}} 81^{\circ}\text{C}$, $\text{Bi} - 50^{\circ}\text{C}$, $\text{Pb} - 25$, $\text{Sn} - 12.5$, $\text{Cd} - 12.5\%$) и сплав Розе ($T_{\text{пл}} 98^{\circ}\text{C}$, $\text{Bi} - 50^{\circ}\text{C}$, $\text{Pb} - 25$, $\text{Sn} - 25\%$). Такие бани отлично проводят тепло, подчиняются терморегуляции и не пожароопасны. Однако при охлаждении в них нельзя оставлять колбы и термометры, поскольку сплав, кристаллизуясь, разрушает стеклянную посуду.

1.3.2. Охлаждение

Способ охлаждения реакционного сосуда (как и способ нагрева) зависит от требуемой температуры.

Охлаждения до комнатной температуры достигают обычно, погружая колбу или стакан в баню с проточной холодной водой. Толстостенные и не термостойкие сосуды во избежание их разрушения охлаждают постепенно: сначала теплой водой, затем более холодной (Δt хладагента и стенки сосуда не должна превышать 60-80%). При необходимости отвода большего количества тепла пользуются ледяными банями – сосудами, наполненными мелко крошенным льдом с водой. С помощью ледяной бани можно достичь охлаждения до $+5^{\circ}\text{C}$. Если допустимо разбавление реакционной массы водой, быстрого охлаждения можно достичь, внося лед непосредственно в реакционную массу.

Для охлаждения смесей ниже 0°C чаще всего применяют смеси льда с различными солями. Так, смесь льда с NaCl позволяет достичь -21°C (в бане); с NaNO_3 -18°C ; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -55°C . Однако температура бани сильно зависит от соотношения лед-соль, а также от степени измельчения льда.

Достижение более низких температур возможно при использовании растворов сухого льда (твердого CO_2) в ацетоне (-80°C), этаноле (-75°C), эфире (-99°C) и т.д. Для таких охлаждающих бань применяют специальные сосуды, обеспечивающие теплоизоляцию бани, с двойным дном и теплоизоляцией (рис. 5,а) или вакуумированные сосуды Дьюара (рис. 5,б).

Растворы жидкого азота также позволяют получить хорошие охлаждающие бани. Сам жидкий азот ($T_{\text{пл}} = -196^{\circ}\text{C}$) применяется лишь в особых условиях.

При работе с сухим льдом, жидким азотом и банями на их основе необходимо соблюдать осторожность, чтобы не получить обморожений.

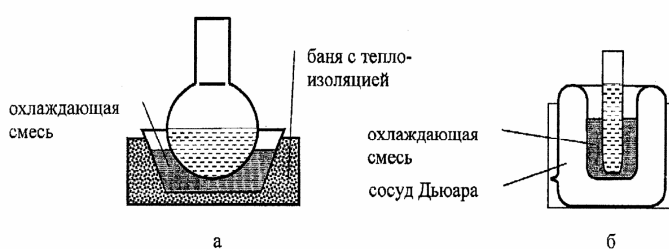


Рис. 5

1.3.3. Конденсация

При нагревании реакционных смесей происходит испарение летучих веществ, которые необходимо либо возвращать обратно, либо – наоборот – удалять из зоны протекания реакции. Для этой цели используют холодильники, предназначенные для конденсации испарившихся жидкостей.

Простейшим холодильником является прямой воздушный, представляющий собой обычную трубку из термостойкого стекла (рис. 6,а). Он может служить для возврата конденсата в реакционную массу, называясь при

этом **обратным** холодильником (рис. 6,б), либо для отвода паров, приобретающая название **нисходящего** (рис. 6,в).

Потоки паров и конденсата в такой прямой трубке ламинарны (параллельны поверхности), теплообмен осуществляется только по механизму теплопроводности и, следовательно, малоэффективен. Поэтому прямой холодильник используют в качестве обратного режее, чем шариковый (рис. 7,а), который невозможно применять в качестве нисходящего. В шаровидных расширениях потоки паров и конденсата становятся турбулентными (хаотичными), вследствие чего механизм теплопередачи сменяется на более действенный – конвективный. Поскольку воздух – сухой охлаждающий агент, воздушные холодильники используют только при работе с высококипящими жидкостями ($T_{\text{кип}} > 150^{\circ}\text{C}$).

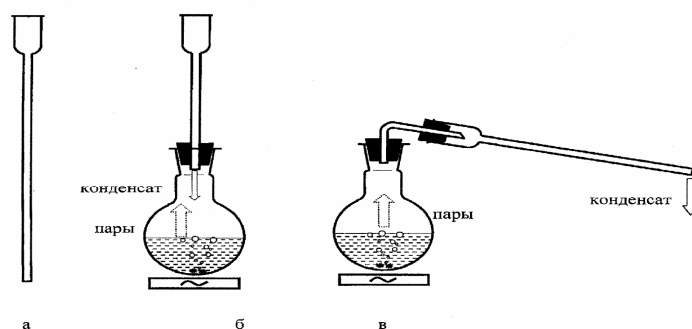


Рис. 6

Вариантом прямого холодильника является холодильник с рубашкой (рис. 7,б), называемый **холодильником Либиха**. В качестве хладоагента для веществ с температурой кипения ниже 150°C используется проточная вода. Холодильник часто используется как нисходящий, но в качестве обратного он не очень эффективен (по тем же причинам, что и прямой воздушный) и с этой целью применяется только для жидкостей, кипящих выше 100°C . Наилучшим нисходящим холодильником считается змеевиковый (рис. 7,г), поскольку поверхность теплообмена в нем максимальна. Обратным холодильником, лучшим, чем холодильник Либиха, является шариковый водяной холодильник (рис. 7,в). Еще один вариант обратного холодильника – холодильник Димрота (рис. 7,д). Здесь предложена оригинальная конструкция «внутреннего» охлаждения – охлаждающий «змеевик» расположен внутри холодильника.

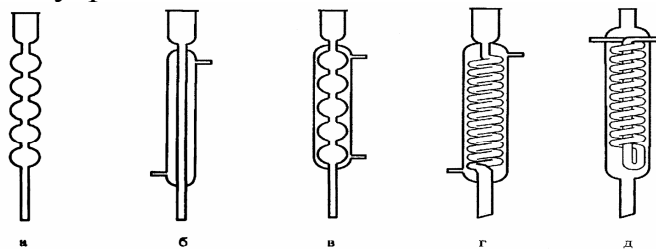


Рис. 7

Достижение возможно более полной конденсации паров представляет не простую проблему и для ее решения созданы разнообразные конструкции холодильников, формы которых бывают весьма не обычны и прихот-

ливы. Существует правило, согласно которому чем холодильник эффективнее, тем он сложнее в изготовлении и, следовательно, дороже. Поэтому для большинства целей используют наиболее простые прямоточные и шариковые холодильники.

При использовании холодильников с водяным охлаждением следует помнить о том, что на наружной поверхности рубашки конденсируется атмосферная влага, которая может попасть внутрь колбы. Поэтому на холодильник ниже рубашки часто надевают манжету из фильтровальной бумаги.

1.4. Измерение и регулирование температуры

Как уже было отмечено, при проведении синтеза бывает необходимо регулирование термического режима процесса. Для наблюдения за температурой реакционной массы обычно применяют термометры. В лабораторных условиях наиболее часто используются ртутные термометры, предназначенные для измерения температуры не ниже -39°C (температура кристаллизации ртути) и не выше 350°C ($T_{\text{пл}} = 357^{\circ}\text{C}$). В диапазоне от -70 до $+70^{\circ}\text{C}$ применяют термометры, заполненные этанолом. Поскольку спирт имеет тот же показатель преломления, что и стекло, жидкость подкрашивают в красный или синий цвет. Глицериновые термометры позволяют определять температуру до -100°C . Для измерения температуры выше 350°C обычно используют термометры сопротивления или биметаллические, однако столь сильное нагревание является большой редкостью в органическом синтезе.

Довольно часто бывает необходимо выдержать реакционную массу при постоянной температуре длительное время. Желательный режим можно поддерживать, ограничивая подвод тепла к нагревательной бане, включив нагреватель через реостат или трансформатор. Однако регулирование температуры значительно облегчается при использовании специальных **контактных термометров**. Нагреватель и контактный термометр подключают к терморегулятору (рис. 4,б). При достижении требуемой температуры в бане реле выключает нагрев, а при охлаждении нагреватель включается вновь.

Регулирование низких температур обычно представляется сложной проблемой. Лишь при проведении экзотермических реакций регулирование, возможно, осуществить скоростью прибавления реагентов. В этом случае роль нагревателя играет сама химическая реакция.

1.5. Прибор для органического синтеза

Конструкция прибора, в котором осуществляют синтез органических соединений, зависит от характера и последовательности операций, приводящих к получению продукта реакции. Поскольку для осуществления каждой операции служит определенный вид оборудования, к реакционному сосуду присоединяют различные детали: холодильники, термометры, мешалки и проч. Для присоединения деталей прибора друг к другу исполь-

зуют либо пробки, либо шлифы. Пробки применяют обычно корковые или резиновые.

В современных лабораториях сравнительно редко пользуются резиновыми и корковыми пробками. Вместо них используют так называемые **шлифы**.

Сборку прибора для синтеза осуществляют, как правило, на штативе с помощью зажимов, называемых **лапками**. Лапки к штативу присоединяются посредством **муфт**. Муфты всегда надо закреплять открытой частью верх. Захваты лапок должны быть снабжены каучуковыми прокладками во избежание поломки стеклянной посуды.

При сборке прибора необходимо следить за тем, чтобы не возникали напряжения и деформации, которые могут привести к поломкам.



Рис. 8

Поэтому обычно приборы не крепят жестко, а затягивают лапки так, чтобы колба поворачивалась в зажиме, не выпадая из него. На рис. 8 изображен стандартный прибор, используемый в органическом синтезе.

Контрольные вопросы

1. Какие операции являются основными для проведения синтеза?
2. Какие основные виды реакционных сосудов применяемых в органическом синтезе известны?
3. Какие необходимо соблюдать условия для проведения органических реакций?
4. Для чего необходимо проводить перемешивание реакционной массы?
5. Почему к наиболее часто используемым в синтезе операциям относятся нагревание и охлаждение?
6. От каких факторов зависит количество тепла (Q), передаваемого по механизму теплопроводности?
7. Какими потоками и путями может осуществляться теплообмен между неподвижной твердой поверхностью и потоками жидкости или газа?
8. Какие факторы оказывают влияние на передачу тепла при нагревании, охлаждении, а также конденсации паров?
9. Почему использование электрических плиток (особенно с закрытым элементом) является более безопасным вариантом прямого нагрева?
10. Каким образом можно избежать местного перегрева, а также для более точной регулировки температурного режима какие используют бани?
11. При помощи каких бань можно избежать локальных перегревов?

12. Какие виды бань позволяют нагревать реакционную массу до 200-259°C?
13. От чего зависит способ охлаждения реакционного сосуда?
14. Каким образом можно достичь охлаждения реакционных смесей ниже 0°C?
15. С какой целью, и какие виды холодильников используются?
16. От чего зависит конструкция прибора, в котором осуществляют синтез органических соединений?

№2. Лабораторная работа

Тема: Выделение и очистка органических веществ

Цель: Обучить студентов обрабатывать реакционную массу на стадии выделения сырого продукта.

Оборудование:

Химическая посуда: Колба Бюензена, делительная воронка, колбы, холодильник с отводом (аллонжем) и приемник.

Теоретическая часть

По окончании синтеза продукты реакции необходимо отделить от растворителя, не прореагировавших реагентов и побочных веществ. Способы очистки химических соединений весьма разнообразны и правильное их применение сильно влияет на степень чистоты получаемого продукта. Выбор метода зависит от многих факторов: агрегатного состояния вещества, его растворимости в различных растворителях, химических свойств и проч. Газообразные продукты в органическом синтезе встречаются сравнительно редко.

2.1.1. Фильтрация и отсасывание

Если кристаллический продукт реакции не растворим в реакционной массе, или, наоборот, ценный раствор необходимо отделить от нерастворимых примесей, используют метод фильтрации. В самом простом случае фильтрация проводится через воронку, в которую вложен складчатый бумажный фильтр (рис. 9,а). Протекание жидкости здесь осуществляется только под действием собственного веса фильтруемой смеси, поэтому скорость фильтрации мала, к тому же осадок практически не возможно

Отделение кристаллических продуктов реакции обычно осуществляется способом отсасывания через бумажный фильтр. Для проведения этой операции используют прибор, состоящий из воронки Бюхнера или колбы Бюензена (рис.9,б).

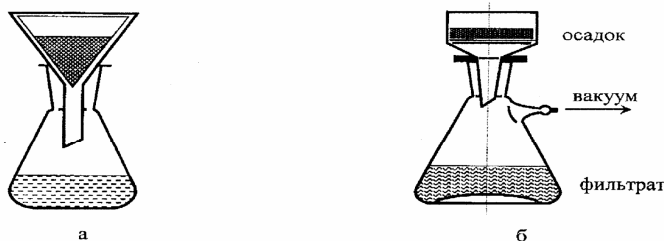


Рис. 9

Колба Бюензена выбирается таким образом, чтобы объем колбы был больше объема фильтруемой жидкости. Следует помнить, что толстостенные колбы для фильтрования не термостойки и их нагревание или охлаждение может привести к разрушению сосуда.

2.1.2. Экстракция

Экстракцией называется метод извлечения целевого продукта из твердого вещества или жидкости другой жидкостью за счет различного распределения соединений между несмешивающимися фазами. Распределение вещества между двумя фазами носит название коэффициента распределения (K) и характеризуется соотношением равновесных концентраций (C) вещества в каждой из фаз.

$$K = C_A/C_B$$

Из уравнения видно, что экстракция осуществима тогда, когда растворимость соединения в экстрагирующем растворителе (экстрагенте, C_A) выше, чем в экстрагируемой исходной фазе (C_B). Экстрагент подбирают таким образом, чтобы основное вещество в нем растворялось лучше, чем примеси (случай обратный называют промывкой).

При выборе экстрагента руководствуются основными принципами:

- а) экстрагент не должен смешиваться с экстрагируемым раствором;
- б) экстрагент не должен вступать в химическое взаимодействие с экстрагируемой смесью;
- в) коэффициент K должен быть максимальным;
- г) при прочих равных условиях выбирают более низкокипящий растворитель.

▪ *Экстракция из твердой фазы.*

Простейший случай экстракции состоит в перемешивании твердой фазы с растворителем и последующем фильтровании с отсасыванием. Естественно, что степень извлечения вещества зависит от величины поверхности межфазного контакта, поэтому для повышения эффективности процесса тщательно измельченную смесь обрабатывают избытком растворителя при перемешивании. Обычно процесс проводят в стакане, однако экстракцию легколетучими жидкостями при нагревании осуществляют в колбе с обратным холодильником (рис. 8). Однократной экстракции бывает достаточно при $K = 100$. При меньших значениях коэффициента распределения необходимы повторения операции со свежими порциями растворителя.

Экстракция из жидкостей.

Дискретная экстракция соединений из растворов (как правило, водных) обычно осуществляется в делительной воронке (рис. 10) и называется **встряхиванием**. Экстрагируемый раствор смешивают в аппарате с экстрагентом, объем которого равен 0.2-0.3 от объема раствора. Коэффициент заполнения воронки (φ) не должен превышать 0.4.

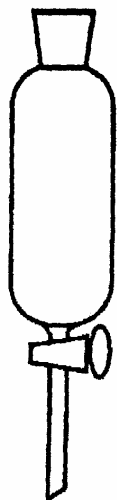


Рис. 10

Делительную воронку закрывают пробкой, правой рукой берутся за горло, поддерживая пробку, а левой за кран так, чтобы можно было свободно поворачивать кран.

Воронку переворачивают сливной трубкой вверх и осторожно открывают кран. Кран закрывают и несколько раз встряхивают воронку и снова открывают кран для выравнивания давления. Укрепляют воронку на штативе и, дождавшись разделения фаз, снимают пробку. Нижнюю фазу снимают в колбу через кран, а верхнюю - через горлышко воронки. Операцию обычно повторяют несколько раз для как можно более полного извлечения продукта. При проведении экстракции в системе жидкость – жидкость необходимо всегда хорошо помнить, какой из слоев представляет собой экстрагент, а какой – экстрагируемую фазу.

2.1.3. Высаливание

Если целевой продукт растворим в воде, иногда бывает возможность понизить его растворимость путем добавления другого, более растворимого соединения. Обычно для этого используют органические соли (сульфаты, хлориды и фосфаты калия, натрия, аммония). Сущность метода состоит в том, что более растворимая в воде соль при насыщении будет вытеснять из растворителя, менее растворимое вещество, отбирая у него сольватную оболочку. Для высаливания соль прибавляют к раствору вещества в порошкообразном виде и перемешивают до образования насыщенного раствора (прекращения растворения соли).

2.1.4. Упаривание

Если твердый продукт реакции растворим в достаточно летучем растворителе ($T_{\text{кип.}}$ до 150°C) и метод экстрагирования не эффективен, часто применяют способ упаривания растворителя для концентрации раствора. Наиболее простой вариант метода, применяемый в случае водных растворов, - это упаривание при кипячении, которое проводят часто в чашке или реже в стакане. Процесс ведут до начала кристаллизации продукта при кипячении. В том случае, когда необходимо упаривание легколетучих или легковоспламеняющихся растворителей (например, эфира), используют прибор для перегонки, изображенный на рис. 11. Обычно растворитель упаривают не полностью, а до образования кашицеобразной массы, после чего суспензию охлаждают, и продукт отделяют фильтрованием. Если же смесь упаривают досуха, то полученный остаток, как правило, дополнительно обрабатывают растворителем, экстрагирующим примеси и не растворяющим основное вещество.

2.2. Выделение жидких веществ из реакционной массы

Выбор способа выделения жидкостей в значительной степени зависит от фазового состояния реакционной смеси. Если реакционная масса представляет собой суспензию, то жидкость сначала отделяют от осадка, который отбрасывают. Из жидких смесей продукт выделяют различными способами в зависимости от их взаимной растворимости. Различают три случая взаимной растворимости жидкостей.

1. Жидкости смешиваются друг с другом в любом соотношении.
2. Жидкости ограниченно растворяются друг в друге.
3. Жидкости взаимно не растворимы.

В первом случае продукт, возможно, выделить только перегонкой. В двух других случаях искомое вещество отделяют либо простым разделением с помощью делительной воронки, либо экстракцией, либо перегонкой с паром. При этом широко пользуются такими дополнительными методами, как высаливание и переосаждение.

2.2.1. Перегонка

Перегонку используют для жидких смесей, в которых продукт реакции хорошо растворим, и его не возможно выделить экстракцией. Метод основан на различии состава жидкости и ее пара. Давление пара (p) над раствором двух жидкостей определяется их молярной концентрацией. Эта зависимость выражается законом Рауля:

$$p = p_1 n_1 + p_2 n_2$$

где p_1 и p_2 – парциальные давления компонентов;

n_1 и n_2 – их мольные доли.

При обычной (простой) перегонке жидкость переводят в парообразное состояние и затем конденсируют в другой части прибора. Перегонку применяют для разделения жидкостей, значительно отличающихся по летучести. Таким образом, удается хорошо разделить жидкости, разница в температурах кипения, которых составляет более 100°C. В тех случаях, когда эта разница меньше, применяют повторную перегонку или ректификацию.

Стандартный прибор для простой перегонки состоит из перегонной колбы, холодильника с отводом (аллонжем) и приемника (рис. 11,а). В качестве перегонной колбы используют колбу Вюрца, снабженную боковой трубкой для отвода паров. Для перегонки можно также пользоваться обычной колбой с насадкой Вюрца (рис. 11, б). Если нет необходимости в определении температуры паров, пользуются обычным изогнутым отводом (рис. 11,в).

К отводу колбы или насадки присоединяют нисходящий (см. главу 1.3.3.) холодильник для отходящих паров. Чаще всего для этого пользуются прямыми холодильниками (рис. 6, 7,б), поскольку конденсат в них не задерживается. Следует помнить о том, что холодильником Либиха можно пользоваться лишь для жидкостей кипящих не выше 150°C. Перегонка высококипящих жидкостей приводит к возникновению внутренних напряжений в месте спая трубки и рубашки, и разрушению стекла, поэтому в этом

случае применяют прямой воздушный холодильник. Шариковый и другие холодильники со сложной формой охлаждающей поверхности не применяют в качестве нисходящего, поскольку в них задерживается и смешивается достаточно большое количество конденсата.

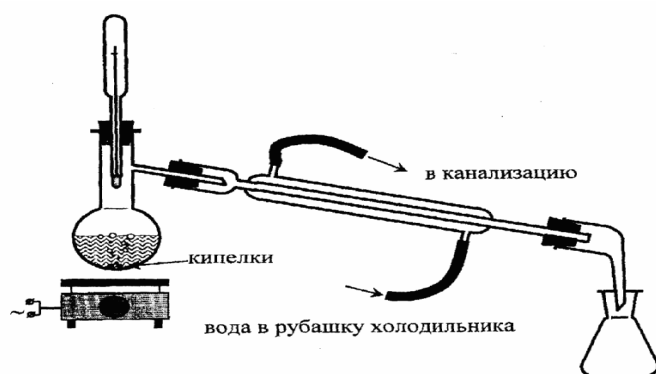


Рис. 11а

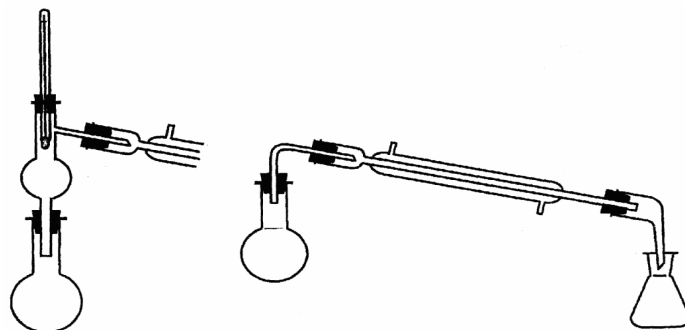


Рис. 11б, в

К холодильнику для соединения его с приемником присоединяют **аллонж** - изогнутую трубку, предназначенную для удобства обращения с прибором: возможностей своевременного удаления фракций, точности попадания конденсата в приемник и проч. В качестве приемника чаще всего используют колбу Эрленмейера, которую при перегонке летучих жидкостей иногда охлаждают водой или даже водой со льдом. При перегонке легковоспламеняющихся жидкостей приемник нужно герметично присоединить к холодильнику или аллонжу (во избежание утечки паров) и обеспечить отвод паров. Для этого в качестве приемника используют колбу Вюрца, к отводной трубке которой присоединен резиновый шланг, по которому пары отводятся в безопасное место (рис. 12). Такой прибор используют, например, для отгонки диэтилового эфира.

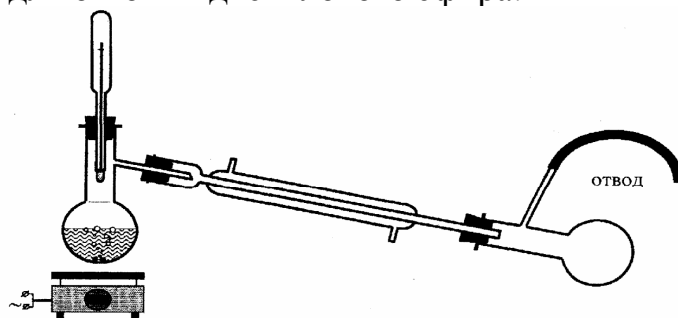


Рис. 12

Процесс перегонки выглядит следующим образом. В колбу Вюрца наливают жидкость ($\varphi = 0.66$), добавляют несколько «кипелок» для обеспечения равномерного кипения и во избежание опасных перегревов. Колбу устанавливают не слишком высоко над нагревателем. В то же время колбу ни в коем случае нельзя устанавливать непосредственно на плиту, поскольку весьма возможен взрыв колбы. Нагревание колбы допустимо только при полностью собранном приборе, чтобы скорость падения конденсата (называемого **дистиллятом**) не превышала двух капель в секунду. При перегонке легковоспламеняющихся жидкостей нагревание перегонной колбы осуществляют горячей водяной баней без непосредственного участия электронагревателя во избежание взрыва паров эфира. Для отвода тяжелых паров эфира к приемной колбе присоединена трубка, спускающаяся до пола. Определение температуры отходящих паров определяют при помощи термометра, ртутный шарик которого установлен на 4-6-мм ниже отвода колбы Вюрца.

Чистое вещество перегоняется в пределах $1-2^{\circ}\text{C}$ (допустимо $5-8^{\circ}$); смесь веществ перегоняется в широком интервале температур.

По правилам техники безопасности **недопустимо полностью перегонять жидкости**. Перегонку прекращают, когда количество остатка в колбе (называемого **кубом**) составляет не менее 5% объема колбы.

2.2.2. Перегонка с водяным паром

Перегонку с водяным паром применяют в тех случаях, когда жидкости не растворимы или частично смешиваются друг с другом. В этом случае закон Рауля неприменим и действует другое соотношение:

$$p = p_1 + p_2$$

Таким образом, общая упругость паров p смеси больше, чем упругость паров каждого компонента, взятого в чистом виде, и величина $p_{\text{крит}}$, при которой начинается кипение наступает при более низкой температуре. Следовательно, смесь будет перегоняться при температуре ниже 100°C . Поэтому метод позволяет отделять жидкости, разлагающиеся при простой перегонке.

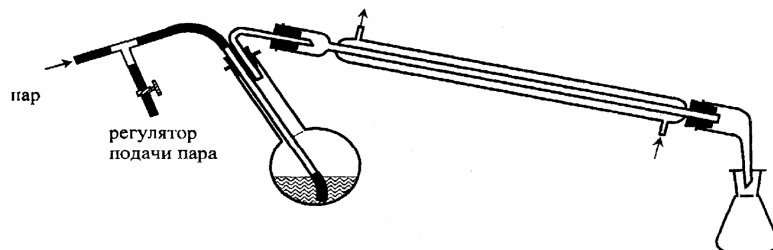


Рис. 13

Прибор для перегонки с водяным паром, изображенный на рис. 13, состоит из генератора пара, паропроводящей трубки, перегонной колбы, холодильника, аллонжа и приемника. Прибор имеет много общего с прибором для простой перегонки (рис. 11,а). Парогенератор (парообразователь) чаще всего представляет собой плоскодонную колбу большого объема, хо-

тя для этой цели используют также металлические колбы и парообразователи специальных конструкций. Колба должна быть снабжена отводной трубкой и предохранительной трубкой, доходящей почти до дна колбы. Предохранительная трубка предназначена для уравнивания давления в колбе. Пароотводящая трубка должна быть снабжена отводом с зажимом для регулирования подачи пара в реакционную смесь и для выравнивания давления в приборе. Пароотводящая трубка должна доходить почти до дна колбы для возможно более равномерного распределения пара в перегоняемой жидкости.

Перегонку обычно продолжают до тех пор, пока не прекратится отделение не растворимого в воде продукта в виде маслянистых пятен. Если малорастворимый продукт все же образует разбавленный раствор, окончание перегонки определяют по отсутствию в дистиллянте органического соединения какими-либо качественными реакциями.

Для прекращения перегонки сначала отсоединяют парообразователь и только потом его отключают во избежание попадания реакционной массы в парогенератор.

Все изложенные выше методы выделения соединений не являются окончательной стадией получения вещества. Завершается длительный процесс синтеза очисткой продукта.

2.3. Очистка твердых органических соединений. Перекристаллизация

Наиболее часто применяемым методом очистки твердых веществ является перекристаллизация. Метод основан на различной растворимости соединений в растворителе при различных температурах. При кристаллизации вещество, как правило, необходимо растворить, приготовить раствор для кристаллизации (обесцветить, отделить нерастворимые примеси), отфильтровать полученные кристаллы и промыть их чистым растворителем.

Растворитель для кристаллизации выбирают, руководствуясь следующими основными принципами. Вещество должно очень ограниченно растворяться в нем при нормальных условиях (или при охлаждении) и хорошо растворяться при нагревании.

Перекристаллизация не единственный способ очистки твердых продуктов. Для получения индивидуальных кристаллических соединений используют также сублимацию, кристаллизацию из расплава и хроматографию, однако эти методы препаративно сложны в сравнении с кристаллизацией.

Основным методом очистки жидких соединений является перегонка.

Контрольные вопросы

1. Какие способы очистки химических соединений известны?
2. От каких факторов зависит выбор метода очистки?

3. Каким способом осуществляется отделение кристаллических продуктов реакции?
4. Что такое экстракция и для чего он применяется?
5. Что такое коэффициент распределения (K) и каким соотношением он характеризуется?
6. Какими основными принципами руководствуются при выборе экстрагента?
7. В чем состоит суть экстракций из жидких и твердых фаз?
8. В каких случаях используют высаливание, и в чем состоит суть метода высаливания?
9. В каких случаях используют упаривание реакционной массы?
10. От чего зависит выбор способа выделения жидкостей?
11. Какие различают три случая взаимной растворимости жидкостей?
12. Для каких целей в органическом синтезе используют перегонку?
13. В каких случаях применяют перегонку с водяным паром?
14. Какой метод является наиболее часто применяемым методом очистки твердых веществ?
15. На чем основан метод перекристаллизации, и какими основными принципами руководствуются при выборе растворителя для кристаллизации?

№3. Лабораторная работа

Тема: Идентификация органических соединений

Цель: Обучить студентов идентифицировать, т.е., устанавливать структуру синтезированного и очищенного продукта.

Оборудование:

Химическая посуда: Колба Бюнзена, делительная воронка, колбы, холодильник с отводом (аллонжем) и приемник.

Теоретическая часть

Синтезированный и очищенный продукт необходимо идентифицировать, т.е. установить его структуру. Для этого чаще всего используют физические характеристики: температуру плавления и кипения, плотность, показатель преломления, а также способность к поглощению электромагнитного излучения: ИК-, УФ- и ЯМР-спектры. Обычно вещество считают чистым, если его физические характеристики не изменяются после повторной операции очистки.

Для ранее синтезированных соединений чаще всего бывает достаточно сравнить полученные физические характеристики с описанными в химической литературе. Наиболее важными физическими характеристиками вещества считают температуры плавления и кипения. К тому же они и наиболее просты в определении.

Каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими свойствами, которые чаще всего зависят от давления и темпера-

туры. Из этих физических свойств наиболее легко определяются температура плавления, температура кипения, показатель преломления и плотность; поэтому в химической литературе, в учебниках, справочниках и специальных таблицах при описании отдельных соединений всегда приводятся эти характерные физические свойства.

Наиболее простой способ доказательства чистоты данного вещества состоит в определении его физических констант и сравнении их с литературными данными. Чаще всего для выяснения степени чистоты кристаллического вещества достаточно определить температуру его плавления, а для жидкости определить – плотность, температуру кипения и показатель преломления.

Чистое вещество плавиться резко при определенной температуре. Примеси в веществе редко образуют с ним твердые растворы; обычно они распределяются неравномерно, вследствие чего плавление вещества происходит не сразу, а в интервале температур (до нескольких градусов) и полное плавление наблюдается при температуре более низкой, чем в случае чистого вещества. Для сопоставления результатов необходимо указывать растворитель, из которого проводили перекристаллизацию. Вещество можно считать достаточно чистым, если его константы не меняются при повторных очистках.

Экспериментальная часть

3.1. Определение температуры плавления

Температурой плавления называют диапазон температур, в котором происходит превращение твердой фазы в жидкость. Известно, что смеси веществ, плавятся при температурах более низких, чем индивидуальные вещества, поэтому величина отклонения полученной температуры от справочной является важной характеристикой степени чистоты полученного продукта.

Для определения температуры плавления применяют прибор Тиле. Термометр помещают в теплопередающую среду, в качестве которой используют диалкилфталат, силиконовое или парафиновое масло, а иногда и серную кислоту. Вещество помещают в капиллярную трубку диаметром 1 мм.

Подготовку образца проводят следующим образом. Капилляр длиной 6-8 см запаивают с одной стороны над пламенем спиртовки до образования стеклянной капли. Затем небольшое количество вещества, при необходимости измельченного в порошок, помещают на чистую твердую поверхность. Постукивая не запаянным концом капилляра по слою вещества, вводят его внутрь. Затем капилляр переворачивают открытым концом вверх и несколько раз сбрасывают капилляр на твердую поверхность внутри стеклянной трубки. При этом вещество, набранное внутрь капилляра, утрамбуется на дне капилляра. Высота столбика вещества в капилляре должна быть 4-6 мм. После этого образец подготовлен для определения температуры плавления (рис. 14).

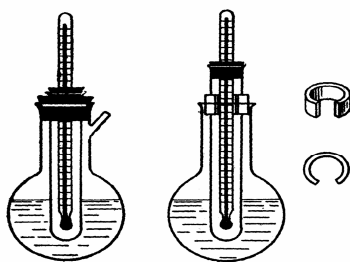


Рис. 14. Приборы для определения температуры плавления.

Подготовленный капилляр с веществом водят в боковой отвод прибора для определения температуры плавления, таким образом, чтобы проба вещества находилась на уровне шарика термометра. Прибор нагревают на пламени спиртовки таким образом, чтобы скорость повышения температуры не превышала 4-6 град./мин и фиксируют интервал температур, в котором происходит превращение твердой фазы в жидкую.

3.2. Определение температуры кипения

Температуру кипения очищенной жидкости определяют в процессе перегонки (см. главу 2.2.1). Узкий интервал температуры кипения перегоняемого вещества (не более 5°) является хорошим показателем степени его чистоты.

Контрольные вопросы

1. Какие физические характеристики используют для идентификации синтезированных органических соединений?
2. Какую информацию дает способность органического соединения к поглощению электромагнитного излучения?
3. В каком случае вещество считается чистым?
4. Для ранее синтезированных соединений, какие характеристики чаще всего бывает достаточно сравнить?
5. Почему наиболее часто применяют температуры плавления и кипения для установления строения нового синтезированного соединения?
6. Что такое температура плавления?
7. Какой прибор применяют для определения температуры плавления?
8. Каким образом проводят подготовку образца для установления температуры плавления?
9. Как определяют температуру кипения очищенной жидкости?
10. Какой интервал температуры кипения является хорошим показателем степени его чистоты?

№4. Лабораторная работа

Тема: Качественный элементный анализ

Цель: Обучить студентов определению элементов, образующих данное соединение.

Оборудование:

Химическая посуда: Часовое стекло, пробирка с пробкой с газоотводной трубкой, спиртовка.

Химические реактивы: Глюкоза, порошок окиси меди, известковая или баритовая вода, металлический натрий, дистиллированная вода, нитрата свинца, раствор нитропруссита натрия, медный купорос, соляная и азотная кислоты, медная проволока.

Теоретическая часть

Качественный элементный анализ является одним из способов идентификации органических веществ. Задачей его служит определение элементов, образующих данное соединение. Это: углерод, водород, кислород, азот, сера, галогены.

Так как атомы в органической молекуле связаны ковалентными связями, необходимо разрушить молекулу с образованием ионных соединений или простых веществ, которые легко обнаружить известными аналитическими реакциями. Для этого органическое вещество окисляют или сплавляют его металлическим натрием.

Полное сжигание органического соединения, проводимое в атмосфере чистого кислорода в присутствии катализатора (например, оксида ванадия (V) V_2O_5), является ценным аналитическим методом. После сжигания навески соединения и взвешивания образовавшихся оксидов можно рассчитать его эмпирическую формулу. Поскольку такой анализ не позволяет установить количество присутствующего кислорода (почему?), его определяют обычно по разности масс. О наличии кислорода можно судить и с помощью спектральных методов.

Для того чтобы перейти от эмпирической формулы соединения к его точной молекулярной формуле, достаточно определить его приближенную молекулярную массу. В приведенной ниже задаче молекулярная масса была установлена по методу Раствора. Этот метод основан на том, что при добавлении к чистому веществу (растворителю) каких-либо примесей (растворенных веществ) происходит понижение его температуры плавления (точки замерзания). Уравнение, показанное ниже, используют для расчета приближенной молекулярной массы по понижению точки замерзания. Оно содержит криоскопическую константу, характерную для каждого растворителя. Чем больше константа, тем сильнее будет понижаться точка замерзания растворителя при добавлении определенного числа молей растворенного вещества. Следовательно, использование растворителей с большой криоскопической константой позволяет точнее определять молекулярную массу. Растворителем, наиболее пригодным для этих целей, является камфора, криоскопическая константа, которой равна 39.7.

$$\text{Молекулярная масса растворенного вещества} = K_f \frac{1000w_2}{\Delta T_{w1}}$$

где K_f – криоскопическая константа растворителя (чистого соединения),

присутствующего в избытке, температура плавления которого понижается); w_2 – количество растворенного вещества в смеси (г); w_1 – количество растворителя в смеси (г); ΔT – (температура плавления чистого растворителя) – (температура плавления смеси).

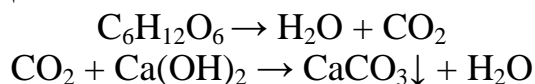
Экспериментальная часть

4.1. Открытие углерода и водорода в органическом веществе

Смешивают на часовом стекле равные объемы исследуемого органического вещества (например, глюкозы) и порошка окиси меди. Смесь пересыпают в сухую пробирку, которую закрывают с пробкой с газоотводной трубкой. Пробирку закрепляют в лапке штатива почти горизонтально и конец газоотводной трубы вводят в другую пробирку, содержащую несколько миллилитров прозрачной известковой или баритовой воды так, чтобы трубка была слегка погружена в жидкость. Смесь нагревают сначала осторожно, затем сильнее.

Наблюдают образование воды по появлению капель на холодных стенках пробирки и образование углекислого газа по появлению осадка углекислого кальция (или бария).

Уравнения реакций:



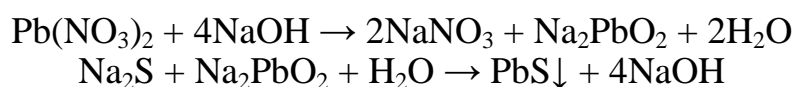
4.2. Открытие азота, серы и галогена

Небольшое количество исследуемого вещества помещают в сухую пробирку и кладут туда же кусочек металлического натрия. Пробирку нагревают до плавления натрия (после чего наблюдается вспышка), а затем до красного каления. Горячую пробирку быстро опускают в ступку с дистиллированной водой так, чтобы пробирка растрескалась (*осторожно, дальше от лица!*).

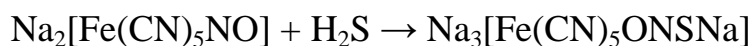
Черные кусочки сплава дальше разрушают пестиком, переливают содержимое ступки в пробирку и нагревают до кипения. Затем отфильтровывают. Фильтрат используют для проб на серу, азот и галогены. Жидкость должна быть бесцветной; желтая или коричневая, ее окраска указывает на неполное разрушение исходного вещества. В этом случае опыт повторяют с новой порцией вещества.

Открытие серы А. К 1 мл раствора нитрата свинца приливают раствор едкого натра по каплям до растворения первоначально образующегося осадка и затем добавляют несколько капель щелочной жидкости, полученной как, указано выше.

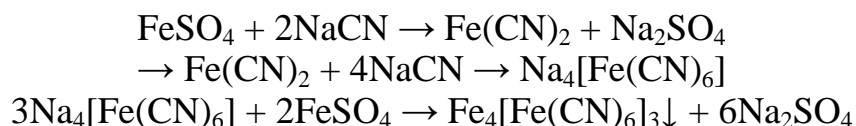
Появление темно-коричневой окраски или образование черного осадка сульфида свинца указывает, что исследуемое вещество содержало серу.



Б. К 1 мл щелочной жидкости добавляют 1-2 капли раствора нитропруссита натрия. В присутствие серы смесь приобретает ярко-фиолетовую окраску.

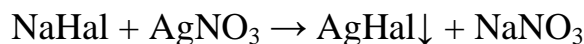


Открытие азота. К нескольким миллилитрам щелочной жидкости добавляют кристаллик железного купороса, кипятят смесь 1-2 мин., охлаждают, дают постоять 3-5 мин. и подкисляют разбавленной соляной кислотой. Образование синего осадка берлинской лазури указывает, что исходное вещество содержало азот. Если азота мало, то раствор после подкисления окрашивается в зеленый цвет.



Открытие галогена А. Несколько миллилитров щелочной жидкости подкисляют концентрированной азотной кислотой и кипятят (*в вытяжном шкафу!*) несколько минут для удаления сероводорода и синильной кислоты, которые мешают последующей реакции. К остывшей жидкости добавляют несколько капель раствора нитрата серебра.

Образование хлопьевидного осадка галогенида серебра указывает на присутствие галогена.



Б. Проба Бейльштейна на галогены.

Медную проволочку прокалывают в бесцветном пламени горелки до прекращения окрашивания пламени. Дав почерневшей проволочке остыть, погружают ее в органическое вещество и снова вводят проволочку в пламя. В присутствии галогенов пламя окрашивается в зеленый цвет.

Окраска пламени объясняется образованием летучих при высокой температуре галогенидов меди.

Следует помнить, что некоторые (производные пиридина, мочевины и др.), не содержащие галогена, дают положительную пробу Бейльштейна, по-видимому, в результате образования цианистой меди. Поэтому необходимо подтвердить наличие галогена вышеописанной реакцией с нитратом серебра.

Контрольные вопросы

1. Для чего применяется качественный элементный анализ органических соединений?
2. Для обнаружения простых веществ известными аналитическими реакциями, что нужно предварительно сделать с органической молекулой?
3. Как опытным путем можно открыть в органических соединениях:
 - а) углерод, водород;
 - б) азот, серу и галогены.
4. Многообразие структур органических соединений?
5. Какие основные положения теории химического строения органических молекул известны?

6. Почему сожжением органического соединения, проводимое в атмосфере чистого кислорода в присутствии катализатора (например, оксида ванадия (V) V_2O_5), не удастся установить количество присутствующего кислорода?

7. С помощью каких известных методов, можно судить о наличии кислорода в органическом соединении?

8. На чем основан метод Раствора (при определении молекулярной массы)?

9. По какой формуле вычисляется молекулярная масса растворенного вещества?

10. Рассчитайте молекулярную формулу соединения, 0.1824 г которого при сжигании дают 0.2681 г диоксида углерода и 0.1090 г воды. При растворении 25 г этого соединения в 100 г воды точка замерзания раствора понижается на 2.2°C по сравнению с точкой замерзания чистой воды.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№5. Лабораторная работа

Тема: Предельные углеводороды (алканы).

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры, изомерии и строения углеводородов ряда алканов. Получить и охарактеризовать свойства алканов.

Оборудование:

Химическая посуда: Пробирки, фарфоровая чашка, ступка, штатив, газоотводная трубка, спиртовка, стеклянные палочки.

Химические реактивы: Ацетат натрия, натронная известь (смесь NaOH и Ca(OH)_2), бромная вода и разбавленный раствор перманганата калия.

Теоретическая часть

Предельными называются углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой одинарной связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода. Их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n – число атомов углерода. В алканах атомы углерода находятся в степени гибридизации sp^3 . Валентные углы в алканах равны 109° (рис. 15,16,17).

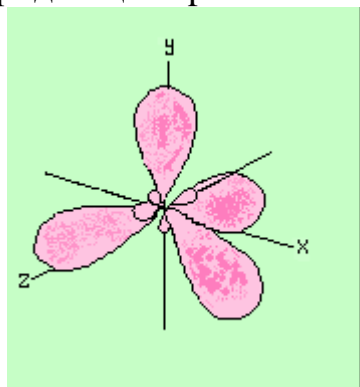


Рис. 15. Электронные орбитали атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации.

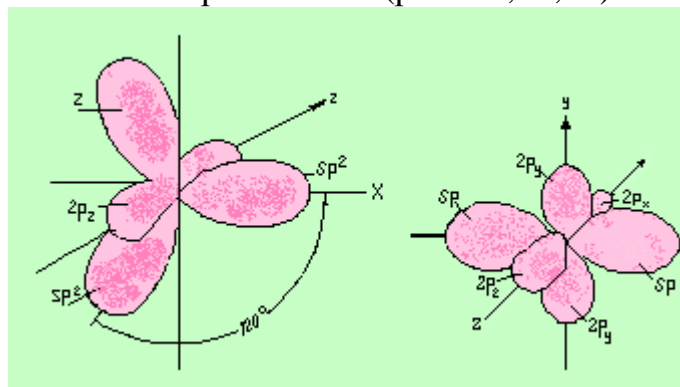


Рис. 16. Электронные орбитали атома углерода в состоянии p -гибридизации.

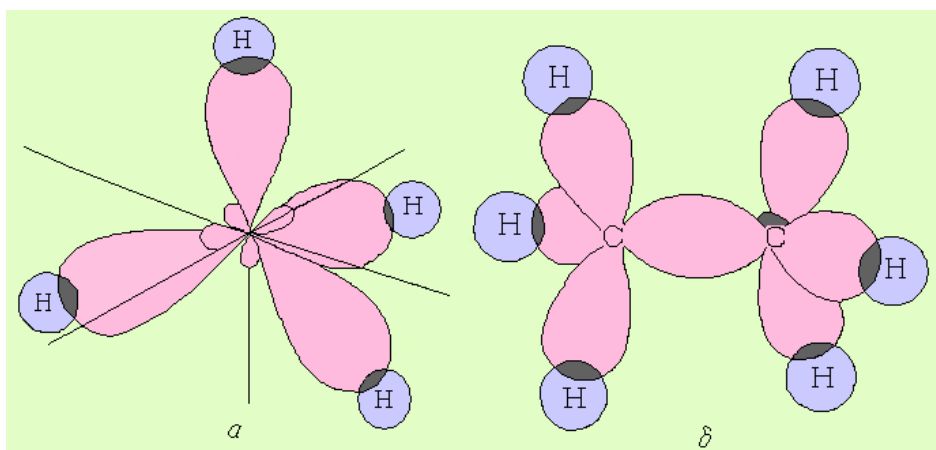


Рис. 17. Модель σ -связей в метане (а) и этане (б).

Номенклатура. Существуют различные системы номенклатуры органических соединений. В основу международной систематической номенклатуры положено название углеводородов нормального (неразветвленного) строения: *метан, этан, пропан и т.д.*, т.е., названия предельных углеводородов характеризуются суффиксом *-ан*.

Чтобы назвать углеводород с разветвленной цепью, его рассматривают, как продукт замещения атомов водорода в нормальном углеводороде углеводородными радикалами (*метил, этил и т.д.*). Для этого выделяют наиболее длинную цепь атомов углерода и нумеруют их, начиная с того конца, к которому ближе разветвление. В названии вещества цифрой указывают, при каком атоме углерода находится замещающая группа (радикал): если замещающих групп несколько, цифрами отмечают каждую из них.

Экспериментальная часть

5.1. Приготовление натронной извести (работу проводить в защитных очках)

30 г NaOH (две весовых части) растворить на не нагретой железной жаровне в одной весовой части воды. В полученный раствор ввести одну весовую часть свежеистолченного порошка окиси кальция. Жаровню поставить на горелку, смесь, помешивая высушить, нагревая жаровню, и сохранить в колбе, которую герметически закрыть резиновой пробкой.

5.2. Приготовление безводного уксуснокислого натрия

Кристаллический уксуснокислый натрий нагревать слабым пламенем на жаровне до тех пор, пока сначала расплавившаяся масса вновь начнет затвердевать. Полученный плав сохранять в колбе, закрытой резиновой пробкой.

5.3. Образование и свойства метана

В сухую пробирку помещают несколько граммов тщательно растертой в ступе смеси ацетата натрия и натронной извести. Укрепляют пробирку горизонтально, и, присоединив газоотводную трубу, нагревают смесь в пробирке с пламенем горелки сначала осторожно, а затем сильно. Опуская

газоотводную трубу в отдельные пробирки с бромной водой и перманганатом калия, устанавливают, изменяется ли окраска этих реактивов при пропускании пузырьков метана, т.е., происходит ли бромирование метана или его окисление.

Реакция образования метана из ацетата натрия и натронной извести (смеси NaOH и Ca(OH)₂) идет по схеме:



Контрольные вопросы

1. Какие углеводороды называются предельными, общая формула, тип гибридизации, связи, электронное строение, изомерия и номенклатура?
2. Конформации, их относительная энергия. Энантиомерия.
3. Какие типы разрыва связи алканов известны?
4. Что такое изомер и чем они различаются друг от друга?
5. Какие типы реакций для алканов характерны? Написать химические уравнения.
6. Как изменяются физические свойства алканов от длины углеродной цепи и степени ее разветвленности?
7. Как очистить метан от примеси оксида углерода (IV)?
8. На каком свойстве метана основано получение из него элементарного углерода (сажи)?
9. Чем отличается одновалентный радикал метана от молекулы метана?
10. Какие методы синтезов алканов известны? Написать химические уравнения.
11. Какое применение находит в практике реакция галогенирования алканов?
12. Какой объем воздуха расходуется при полном сгорании 1 л метана при нормальных условиях (н. у.)?
13. При сжигании газообразного углеводорода с плотностью по водороду 21, получено 16.5 г оксида углерода (IV) и 6.75 г воды. Определите формулу углеводорода.
14. Какое количество вещества и какая соль получается при пропускании продуктов горения 11.2 л этана через раствор гидроксида натрия, содержащего 80 г NaOH?
15. Какой объем кислорода (н.у.) потребуется для сжигания природного газа объемом 1 м³, в котором 95% метана?

№6. Лабораторная работа

Тема: Этиленовые углеводороды (олефины)

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры, изомерии и строения углеводородов ряда алкенов. Получить и охарактеризовать свойства алкенов.

Оборудование:

Химическая посуда: пробирки, «кипелки», штатив, газоотводная трубка, спиртовка, стеклянные палочки.

Химические реактивы: этиловый спирт, концентрированная серная кислота, бромная вода и перманганат калия.

Теоретическая часть

Этиленовыми называются углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойными связями. Этиленовые углеводороды имеют общую формулу C_nH_{2n} и составляют гомологический ряд этилена. В алкенах атомы углерода находятся в степени гибридизации sp^2 . Валентные углы в этиленах равны 120° (рис.18).

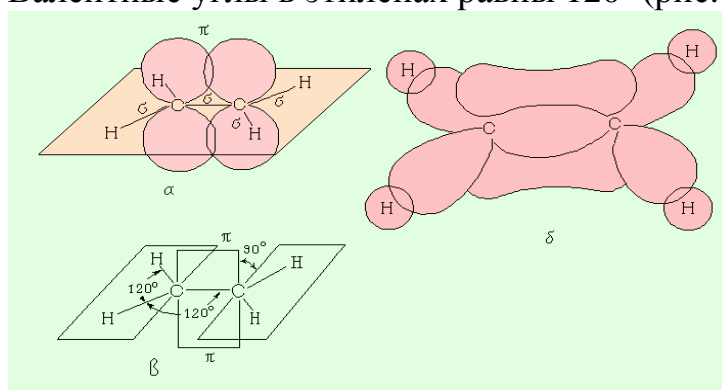
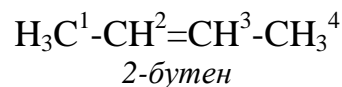
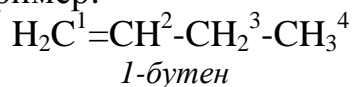


Рис. 18. Строение этилена на разном изображении: σ , π -связи; p и s -электронные облака.

Номенклатура. Названия углеводородов ряда этилена образуются путем изменения окончания *-ан-* на *-илен-* соответствующего предельного углеводорода. Например: этан C_2H_6 - этилен C_2H_4 , пропан C_3H_8 -пропилен C_3H_6 и т.д.

По систематической номенклатуре названия этиленовых углеводородов производят от названия соответствующих предельных углеводородов, заменяя окончание *-ан-* на *-ен-* с указанием номера атома углерода, за которым следует двойная связь. Главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена двойная связь.

Например:



Эти соединения являются *изомерами*. Для этиленовых углеводородов свойственна не только изомерия углеродного скелета, но и положения двойной связи в молекуле. Кроме того, для алкенов характерна пространственная (геометрическая) изомерия. Например, *цис-* и *транс-*изомеры этилена (рис. 19,20). Для обозначения геометрических изомеров предложены также буквенные обозначения: *Z* для *цис-* (от нем. *zusammen* – вместе) и *E* для *транс-*изомера (от нем. *Entgtgtn* – напротив).

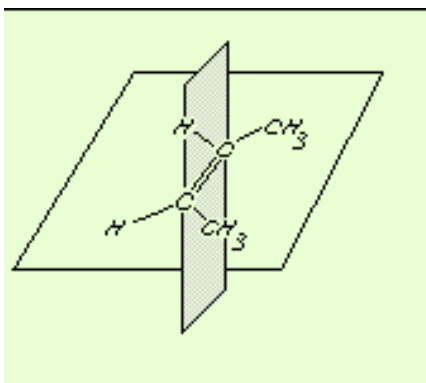


Рис. 19. Цис-изомер этилена

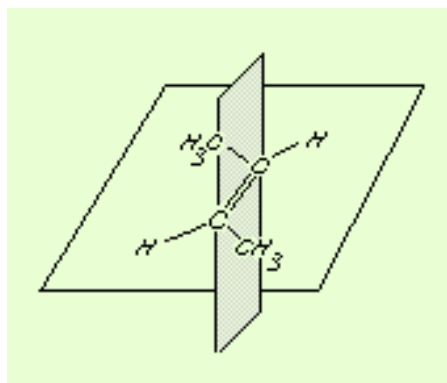


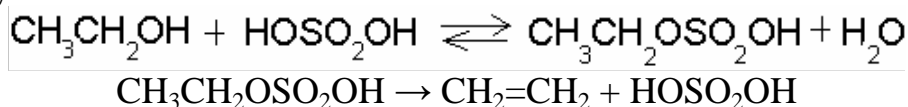
Рис. 20. Транс-изомер этилена

Экспериментальная часть

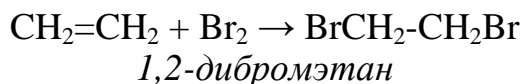
6.1. Образование и свойства этилена

Помещают в пробирку 1 мл спирта, и осторожно, при взбалтывании, приливают 4 мл концентрированной серной кислоты. В разогревшуюся смесь бросают кипяточный камешек, присоединяют газоотводную трубку и осторожно нагревают пробирку до начала равномерного выделения газа. Реакционная смесь при этом чернеет. Опуская газоотводную трубку в пробирку с бромной водой и перманганатом калия, устанавливают, происходит ли бромирование и окисление этилена.

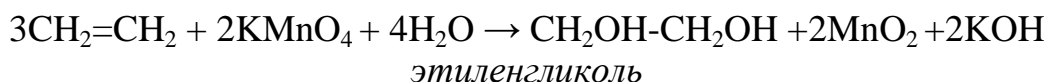
Получение:



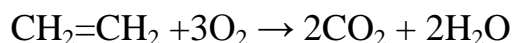
Свойства этилена. Присоединение брома:



Окисление KMnO_4 (p-p) – реакция Вагнера:



Горение:



Контрольные вопросы

1. Какие углеводороды называются этиленовыми, общая формула, тип гибридизации, связи и электронное строение?
2. Физические свойства и спектральные характеристики алкенов.
3. Какие частицы участвуют в образовании π -связи в молекуле этилена?
4. Почему невозможно свободное вращение атомов углерода вокруг π -связи в отличие от вращения вокруг σ -связей?
5. Чем отличаются друг от друга гомологи?
6. Чем отличаются друг от друга бутен-1 и бутен-2?
7. К какому типу относятся характерные для алкенов реакции, обусловленные наличием π -связи в молекулах?

8. Чем обусловлена пространственная изомерия пентена-2?
9. Способы образования двойной связи. Электронное строение двойной связи.
10. Какие механизмы химических превращений алкенов известны? Написать химические уравнения.
11. Какие виды сопряжения алкенов известны?
12. Напишите формулы всех изомеров имеющих молекулярную формулу C_5H_{10} и назовите их.
13. Через трубку с нагретым оксидом алюминия пропустили 100 г чистого этилового спирта. В результате было получено 33.6 л углеводорода. Сколько спирта (в процентах по массе) прореагировало при этом?
14. Каков состав (в % по объему) смеси 20 л бутана и бутена, если эта смесь реагирует с бромом массой 71.42 г?
15. Тепловой эффект реакции горения этилена равен 1401.6 кДж/моль. Какой объем его сгорит, если выделится 625.7 кДж/моль?

№7. Лабораторная работа

Тема: Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры, изомерии и строения углеводородов ряда алкинов. Получить и охарактеризовать свойства алкинов.

Оборудование:

Химическая посуда: пробирки, «кипелки», штатив, газоотводная трубка, спиртовка, стеклянные палочки.

Химические реактивы: Карбид кальция, вода, бромная вода, перманганат калия, аммиачный раствор гидроксида серебра, аммиачный раствор оксида меди (I), фильтровальная бумага, воронка, стакан и асбестовая сетка.

Теоретическая часть

Ацетилен – первый член гомологического ряда ацетиленовых углеводородов, имеющих общую формулу C_nH_{2n-2} .

В молекуле ацетилена еще на два атома водорода меньше, чем в молекуле этилена, поэтому образуется третья связь между атомами углерода: $HC\equiv CH$ Валентные углы в ацетилене равны 180° и молекула имеет линейную конформацию, что делает невозможной *цис-транс*-изомерию при тройной связи (рис. 21).

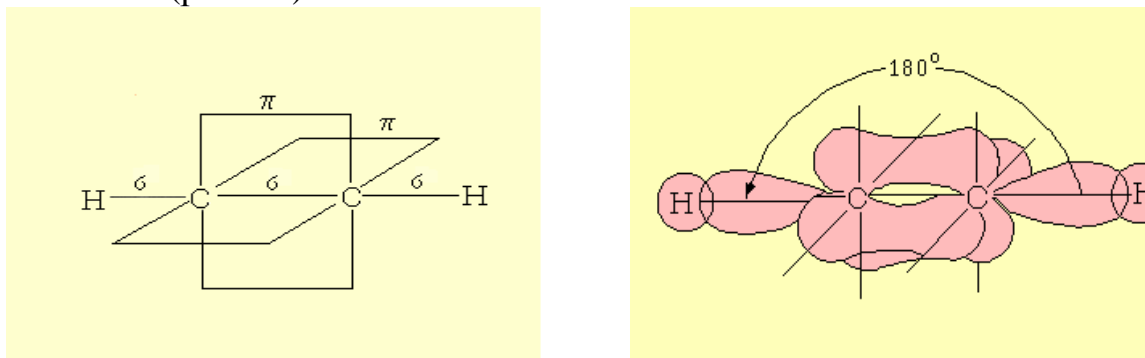
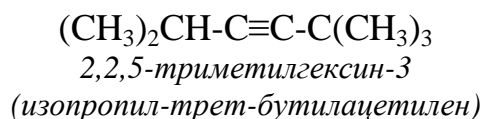


Рис. 21. Строение ацетилена

Номенклатура. Согласно номенклатуре ИЮПАК, при построении названий алкинов названия соответствующих полностью насыщенных углеводов окончание *-ан* заменяют окончанием *-ин*.

Для указания положения тройной связи и замещающих групп цепь нумеруют также, как в соответствующих алкенах:



При образовании названий простых алкинов часто пользуются рациональной номенклатурой, тогда их рассматривают как продукты замещения ацетилена. В качестве основной цепи выбирают цепь, содержащую максимальное число кратных связей, даже если она и не самая длинная.

Экспериментальная часть

7.1. Образование и свойства ацетилена

Выполняя эту работу, следует помнить, что ацетилен с воздухом образует смеси, способные при поджигании давать сильные взрывы.

На дно сухой пробирки помещают маленький кусочек карбида кальция. Осторожно приливают воду, закрывают газоотводной трубкой и пропускают газ через пробирки:

- 1) с бромной водой;
- 2) с раствором перманганата калия;
- 3) с аммиачным раствором гидроокиси серебра;
- 4) с аммиачным раствором оксида меди (I).

Отмечают происходящие изменения. Для испытания взрывчатых свойств ацетиленидов серебра и меди их отфильтровывают, сушат и осторожно нагревают на асбестовой сетке. Для наблюдения горения ацетилена его осторожно поджигают у газоотводной трубки. Ацетилен сгорает светящимся пламенем.

7.2. Приготовление аммиачного раствора гидрата окиси серебра.

Несколько кристалликов азотнокислого серебра разводить в воде. К этому же раствору добавить 10%-ный раствор аммиака до исчезновения осадка гидрата окиси серебра.

Написать уравнение реакции.

7.3. Приготовление аммиачного раствора гидрата окиси меди.

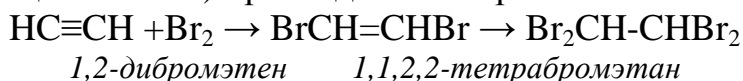
Щепотку однохлористой меди поместить в колбу с резиновой пробкой. Влить туда крепкий раствор аммиака, закрыть колбу пробкой и встряхнуть. Получается темно-синий раствор.

Написать уравнение реакции.

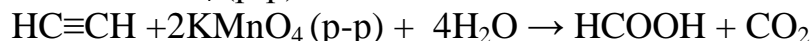
Получение ацетилена:



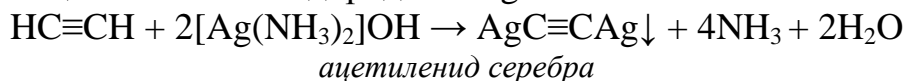
Свойства ацетилена: 1) присоединение брома



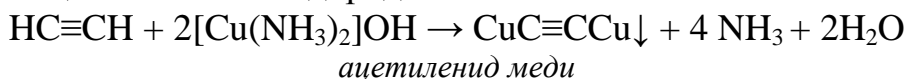
2) Окисление KMnO_4 (p-p)



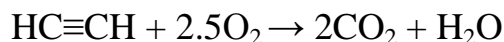
3) замещение атомов водорода на Ag



4) замещение атомов водорода $\text{HC}\equiv\text{CH}$ на Cu



5) горение ацетилена



Контрольные вопросы

1. Какие углеводороды называются ацетиленовыми, общая формула, тип гибридизации, связи и электронное строение?

2. Физические свойства и спектральные характеристики алкинов.

3. Основные способы введения тройной связи в молекулу. Электронное строение тройной связи.

4. Как отличить ацетилен от бутана?

5. Чем отличается тройная связь от двойной, и какая при этом соответственно форма молекул?

6. Какие механизмы химических превращений алкинов известны? Написать химические уравнения.

7. Какой тип реакции характерен для алкинов?

8. Какими реактивами и как можно отличить ацетилен от этилена?

9. У каких углеводородов происходит осевое и боковое перекрывание гибридных и негибридных электронных облаков при образовании связей в молекулах?

10. Сколько массовых долей примеси содержится в техническом карбиде кальция, если известно, что при растворении его образца массой 20 г выделяется 6.3 л ацетилена (н.у.)?

11. Карбид кальция, идущий для получения технического ацетилена, должен отвечать определенным требованиям: при действии воды на 1 кг его должно выделяться 260 л ацетилена. Каково содержание CaC_2 (в процентах по массе) в таком карбиде?

12. Сколько ацетальдегида образуется по реакции Кучерова из ацетилена, полученного из 7.1 кг карбида кальция?

13. Сколько литров ацетилена (н.у.) выделится, если в избытке воды растворить технический карбид кальция массой 50 г, содержащий в массовых долях 0.36 примесей?

14. Из этилового спирта массой 184 г получили бутadiен объемом 40 л. Какой практический выход его по отношению к теоретическому?

15. Известно, что смесь содержит 0.9 объемных долей метана, по 0.05 объемных долей этина и азота. Определите, какой объем воздуха потребуется для сжигания такой смеси объемом 20 л (н.у.)?

№8. Лабораторная работа

Тема: Ароматические углеводороды (арены)

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры, изомерии и строения углеводородов ряда аренов. Получить и охарактеризовать свойства аренов.

Оборудование:

Химическая посуда: Пробирки, штатив, газоотводная трубка, спиртовка, стеклянные палочки, трехгорлая колба с мешалкой, термометром и капельной воронкой, водяная баня.

Химические реактивы: Бензоат натрия, лакмусовая бумага, натронная известь (смесь NaOH и Ca(OH)₂), вода, толуол, бензол, раствор брома в CCl₄, железные опилки, раствор перманганата калия, бензол, азотная кислота (уд.в. 1.4), 2Н едкий натр, хлористый кальций, нитробензол, серная кислота (d – 1.84 г/см³), нитрат натрия, карбонат натрия, этиловый спирт, анилин, серная кислота (d – 1.84 г/см³), уголь активированный.

Теоретическая часть

Электронное строение. Бензол является простейшим представителем ароматических углеводородов. Формула, предложенная ученым Кекуле (1865) не объясняет многих свойств бензола. Например, бензол не реагирует с бромной водой и раствором KMnO₄, хотя в его формуле имеются три двойные связи. Глубокое изучение строения бензола разрешило это противоречие, объяснив свойства бензола электронным строением его молекулы (рис. 22,23,24).

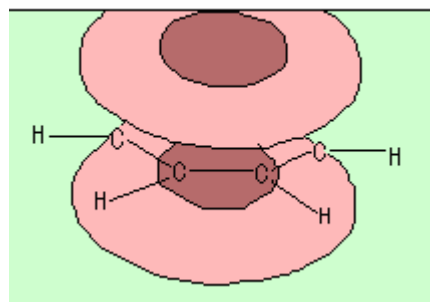


Рис. 22. Молекула бензола. Растяжение электронного облака

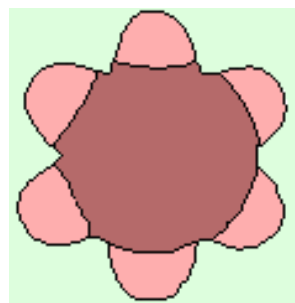


Рис. 23. Структурная модель молекулы бензола.

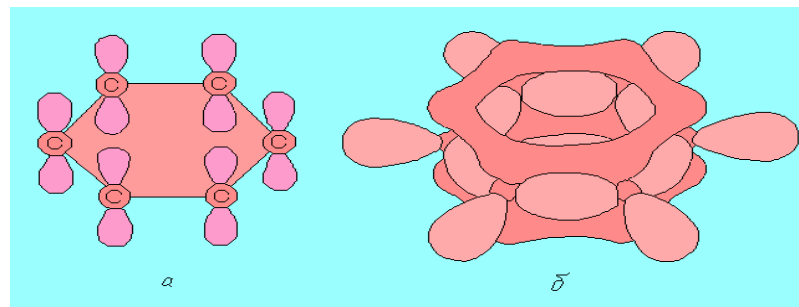


Рис. 24. Модель σ - и π -связей в бензоле: а— σ -связи и отдельные p-электронные облака; б— π -связи

Каждый атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Три гибридных облака каждого атома углерода образуют в плоскости кольца две σ -связи с соседними атомами углерода и одну σ -связь с атомом водорода, углы между этими связями равны 120° . Облако четвертого p -электрона, не участвующего в гибридизации, ориентированно перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Каждое такое облако одинаково перекрывается с такими же электронными облаками обоих соседних с ним атомов углерода над и под плоскостью кольца. В молекуле образуются не три отдельные π -связи, а единая π -электронная система из шести электронов, общая для всех атомов углерода. В результате сокращаются расстояния между атомами углерода. В молекуле бензола эти расстояния одинаковы и равны 0.14 нм. В случае простой и двойной связи эти расстояния составили бы 0.154 нм и 0.134 нм соответственно. Значит, в молекуле бензола нет двойных и простых связей. Молекула бензола - устойчивый шестичленный цикл из одинаковых CH -групп, лежащих в одной плоскости. Все связи между атомами углерода равноценны, чем и обусловлены характерные свойства бензола.

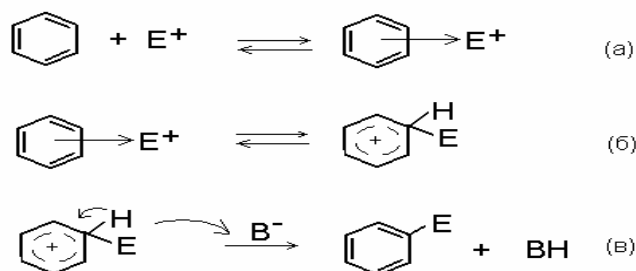
Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце

Электрофильное замещение, у ароматического кольца состоит в замене ароматически связанного атома водорода электрофильным агентом.

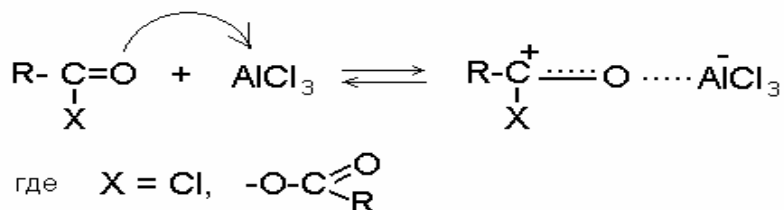
По аналогии с электрофильным присоединением к алифатическим двойным связям электрофильное ароматическое замещение начинается с образования π -комплекса, в котором электрофильный агент (обозначенный здесь E^+) связывается со всем π -электронным секстетом ароматического ядра. π -Комплекс перегруппировывается затем в карбокатион, в котором E^+ образует связь с определенным углеродным атомом (см. схему б), а положительный заряд делокализуется по всей остальной конъюгированной системе. Спектроскопическими исследованиями и при помощи изотопов доказано, что это промежуточное соединение существует реально. Оно обозначается как σ -комплекс.

Эта реакция аналогична электрофильному присоединению к олефинам. Однако в отличие от олефинов σ -комплекс стабилизируется не в результате присоединения основания (обозначенного здесь через B^-), а основание отрывает от σ -комплекса протон, причем снова образуется энергетически выгодное ароматическое состояние.

Схема электрофильного замещения в ароматическом кольце

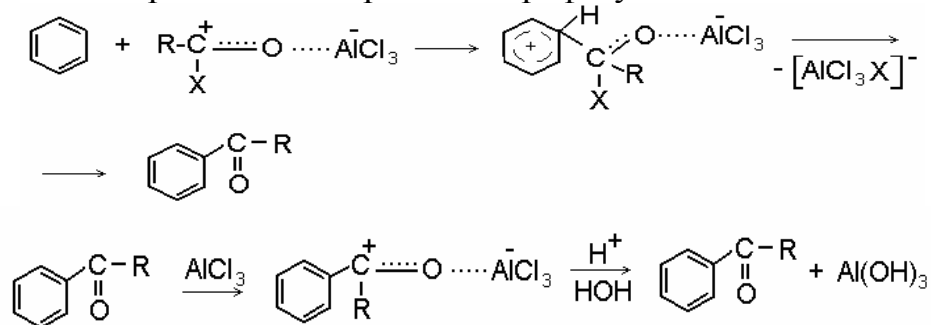


При ацилировании ароматических углеводородов по Фриделю-Крафтсу электрофильным агентом является комплекс $AlCl_3$ с ацилирующим средством. (В качестве ацилирующего средства чаще всего применяют хлорангидриды и ангидриды кислот). Комплексообразование катализатора Фриделя-Крафтса происходит по кислородному атому – месту молекулы с наибольшей основностью:



Точно также как с ацилирующим средством, $AlCl_3$ образует комплекс с получающимся карбонильным соединением, который в условиях реакции устойчив. В связи с этим при реакции Фриделя-Крафтса необходимо, по меньшей мере, 1-2 моля катализатора. По окончании реакции образовавшийся комплекс кетона с хлористым алюминием гидролитически разрушают (соляной кислотой со льдом).

Схема ацилирования по Фриделю-Крафтсу:



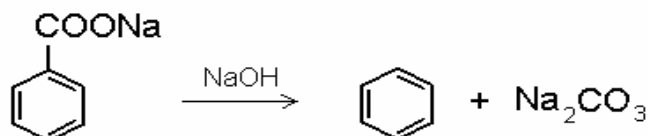
Экспериментальная часть

8.1. Образование и свойства бензола и его гомологов

8.1.1. Образование бензола

В пробирку с газоотводной трубкой помещают смесь ~ 2 г бензоата натрия и

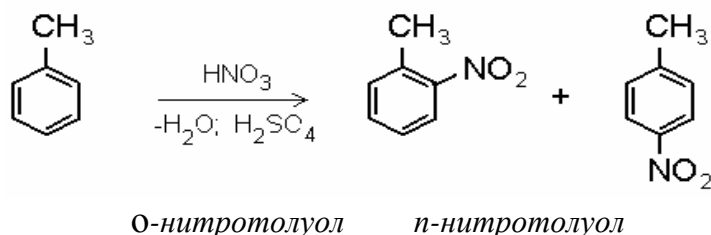
~ 4 г натронной извести. Пробирку осторожно нагревают. Конец газоотводной трубки помещают в пробирку с водой, где в верхнем слое образуется бензол, имеющий характерный запах.



8.1.2. Нитрование толуола

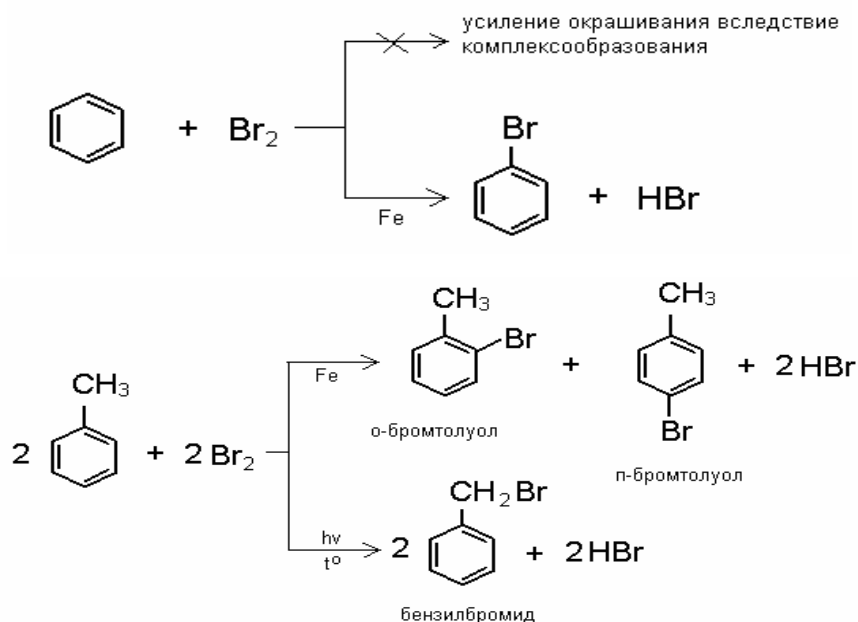
В пробирке готовят нитрующую смесь из 2 мл азотной кислоты и 2.5 мл серной кислоты. К охлажденной смеси в несколько приемов при встря-

живании вносят 1 мл толуола. После нагревания (~ 10 мин) на водяной бане, а затем охлаждения вливают в пробирку воды. Образующиеся нитротолуолы оседают на дно. Отметьте характерный миндальный запах.



8.1.3. Взаимодействие с бромом

В одну колбу помещают 4 мл бензола, в другую 4 мл толуола, затем в каждую добавляют по 4 мл раствора брома в CCl_4 . Содержимое каждой колбы делят на две части, в одну из которых вносят железные опилки.



Отмечают отсутствие признаков реакций при комнатной температуре. При осторожном нагревании наблюдают выделение HBr (покраснение влажной лакмусовой бумажки) во всех колбах кроме содержащей бензол с бромом без катализатора. Также отмечают разный запах веществ, образовавшихся при бромировании толуола в различных условиях.

8.1.4. Нитробензол

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Бензол – 45 мл
- Серная кислота – 65 мл
- Азотная кислота (уд.в. 1.4) – 50 мл

В трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и капельной воронкой, установленную под тягой, помещают серную кислоту и приливают порциями азотную кислоту при перемешивании и охлаждении (водяная баня). К полученной нитрующей смеси, которую предварительно охлаж-

дают до 40°C, из капельной воронки небольшими порциями приливают бензол с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси держалась в пределах 55-60°C. После приливания каждой порции бензола следует немного подождать для того, чтобы установилась температура реакционной массы. После добавления всего количества бензола колбу нагревают на водяной бане (при работающей мешалке) в течение 30 минут, при температуре внутри колбы 60-62°C. Затем колбу немного охлаждают и выливают реакционную массу в делительную воронку. Отделяют нитробензол от смеси кислот и промывают его сначала водой, затем 2Н едким натром, затем снова водой. Нитробензол сушат хлористым кальцием при нагревании на водяной бане до тех пор, пока он не станет прозрачным, и перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 205-210°C.

Вопросы по методике синтеза

1. Почему температура во время нитрования не должна превышать 60°C?
2. Что представляют собой бурые пары, выделяющиеся в процессе нитрования?
3. В каком слое находится нитробензол при выливании реакционной массы в делительную воронку?
4. С каким холодильником следует перегонять нитробензол?
5. Как определить конец перегонки нитробензола?
6. Техника безопасности:
 - а) при работе с концентрированной серной и азотной кислотами;
 - б) при работе с ароматическими нитропроизводными.

8.1.5. м-Динитробензол

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Нитробензол – 8.3 мл
- Серная кислота ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$) – 65 мл
- Нитрат натрия – 12.5 г
- Карбонат натрия
- Этиловый спирт

В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают 8.3 мл нитробензола и 25 мл концентрированной серной кислоты. Погружают термометр в реакционную смесь и нагревают до 80-90°C. Небольшими порциями прибавляют 12.5 г тонко растертого нитрата натрия, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 130°C. Нитрат натрия растворяется, серная кислота становится мутной. Образующийся м-динитробензол всплывает в виде маслянистого слоя. Нагревание продолжают 30 мин до полного растворения осадка. Затем содержимое колбы охлаждают до 70°C и при энергичном перемешивании выливают в стакан с 120 г толченого льда. м-Динитробензол выделяется в виде желтой аморфной массы. Воднокислотный слой декантацией сливают с осадка. К осадку добавляют 50 мл

воды и нагревают до кипения при перемешивании стеклянной палочкой. *m*-Динитробензол при этом плавится. Воду сливают декантацией, приливают к *m*-динитробензолу еще 50 мл воды и добавляют карбонат натрия до резко щелочной реакции. Охладив раствор, сливают воду через фильтр, а оставшийся на дне стакана *m*-динитробензол (в виде твердой лепешки) еще два раза плавят в горячей воде (по 50 мл). Охлажденный водный слой сливают через тот же фильтр. Кристаллы на фильтре промывают холодной водой, отжимают в фильтровальной бумаге и присоединяют к основной массе *m*-динитробензола, который вынимают из стакана и также отжимают в фильтровальной бумаге. Очищают *m*-динитробензол перекристаллизацией из этилового спирта. Выход 11 г.

m-Динитробензол (1,3-динитробензол) – кристаллическое вещество желтоватого цвета. Растворяется в бензоле. Температура кипения 291-302°C; температура плавления 89.57°C; $d_4^{30} = 1.565$.

8.1.6. Сульфаниловая кислота

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Анилин – 9.1 мл
- Серная кислота ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$) – 16.5 мл

Уголь активированный

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу емкостью 100 мл вносят 9.1 мл анилина и небольшими порциями при встряхивании добавляют 16.5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь сильно разогревается. Колбу закрывают воздушным холодильником и нагревают на масляной бане при 170-180°C (температура бани) в течение 1.5-2 ч. Окончание реакции устанавливают следующим образом: пробу сульфомассы растворяют в пробирке с небольшим количеством воды и добавляют раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. Если при этом не выделяются маслянистые капли анилина, реакция считается законченной.

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

Для очистки кислоту переносят в стакан. Растворяют в минимальном количестве горячей воды. Добавляют при необходимости немного активированного угля. Кипятят 5 мин и фильтруют через складчатый фильтр на воронке для горячего фильтрования. При охлаждении из фильтрата выделяются блестящие кристаллы сульфаниловой кислоты состава $n\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количе-

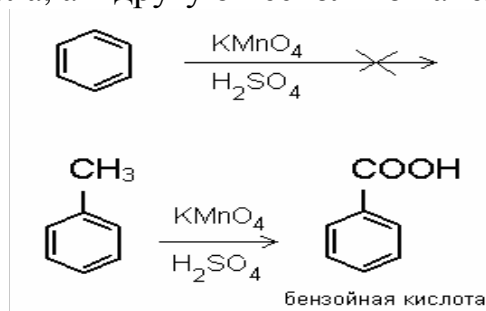
ством воды и сушат между листами фильтровальной бумаги на воздухе. Выход 11 г.

При хранении сульфаниловой кислоты на воздухе кристаллизационная вода выветривается.

Сульфаниловая кислота (*n*-аминобензолсульфо кислота, *n*-анилинсульфо кислота) – бесцветное кристаллическое вещество. Трудно растворима в этиловом спирте, диэтиловом эфире и воде.

8.1.7. Окисляемость ароматических углеводородов

Помещают в две пробирки по 1 мл раствора перманганата калия и по 1 мл разбавленной серной кислоты и затем добавляют в одну пробирку несколько капель бензола, а в другую несколько капель толуола.



Сильно встряхивают обе пробирки в течение нескольких минут. Одна из смесей в этих условиях быстро меняет окраску, что особенно заметно на поверхности раздела между углеводородом и водным слоем.

8.1.8. Окисление ароматических ядер в хиноны

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Гидрохинон – 10 г
- Бромат калия – 5.5 г
- Серная кислота 5%-ный раствор

При работе необходимо соблюдать осторожность!

В круглодонной колбе емкостью 200 мл растворяют 10 г гидрохинона в 100 мл воды, нагретой до 50°C . Раствор охлаждают до 20°C и медленно при помешивании небольшими порциями прибавляют 5 мл 5%-ного раствора серной кислоты (катализатор). Если гидрохинон взят недостаточно чистым, то после прибавления серной кислоты образуется черный клееобразный осадок. Жидкость от осадка отфильтровывают через складчатый фильтр. Затем в реакционную смесь в колбе вносят осторожно 5.5 г бромата калия, помещают термометрии и нагревают на водяной бане до 50°C . Начинается реакция окисления с образованием в качестве промежуточного продукта почти черного осадка хингидрона. Нагревание прекращают, так как температура самопроизвольно несколько повышается. Через 10-15 мин реакция окисления заканчивается. Черный цвет реакционной массы изменяется до ярко-желтого цвета *n*-бензохинона. В случае, если цвет не меняется полностью, следует добавить еще около 0.5 г бромата калия. Реакци-

онную массу нагревают до полного растворения бензохинона затем охлаждают до (80°C). Выпавший *n*-бензохинон 9.5 г. Для получения чистого продукта

Контрольные вопросы

1. Каким образом распределяется электронная плотность в бензольном кольце?
2. Что такое ароматичность? Критерий Хюккеля.
3. Какие методы синтезов аренов известны? Написать химические уравнения.
4. Механизмы реакций замещения в ароматических углеводородах? Написать химические уравнения.
5. Какие системы относятся к небензоидным ароматическим системам?
6. Как распознать бензол, толуол, пентен?
7. За счет каких связей соединены атомы углерода в бензольном кольце?
8. При помощи каких реактивов можно распознать бензол и винилбензол?
9. Какие данные соответствуют строению бензола и его гомологов?
10. Влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и скорость превращения?
11. В лаборатории из 25 л ацетиленов было получено 16 г бензола. Сколько это составляет (в процентах) от той массы, которая должна была образоваться согласно уравнению реакции?
12. При гидрировании 7.8 г бензола до циклогексана в присутствии катализатора и при нагревании поглотилось 3.36 л водорода. Определите выход циклогексана в процентах от теоретического.
13. Для нитрования 0.2 моль толуола потребовалось 50 г 94.6%-ной азотной кислоты. Какова масса образующегося продукта?
14. Какой объем бензола (плотность 0.8г/см³) можно получить из 33.6 л ацетиленов (н.у.)?
15. При хлорировании на свету бензола массой 117 г использовали хлор объемом 112 л (н.у.). Какова масса полученного продукта реакции?

№9. Лабораторная работа

Тема: Реакции нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода

Цель: Обучить студентов реакциям нуклеофильного замещения в предельных углеводородах.

Оборудование:

Химическая посуда: Круглодонная колба емкостью 200 и 250 мл, обратный холодильник, форштос, воронка, «бусинки», баня, делительная воронка, маска, стеклянные палочки, алонж.

Химические реактивы: Бутиловый спирт, бромистый калий, серная кислота, вода, сульфат натрия, этиловый спирт (95%-ный), бромистый калий, серная кислота (конц.).

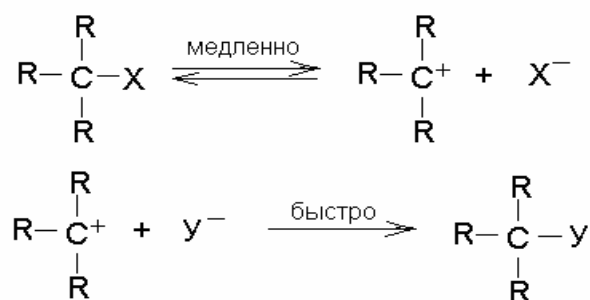
Теоретическая часть

В реакциях нуклеофильного замещения атом или группа атомов **X**, связанная с углеродом, вытесняется с обоими электронами связи нуклеофильным реагентом **Y**.

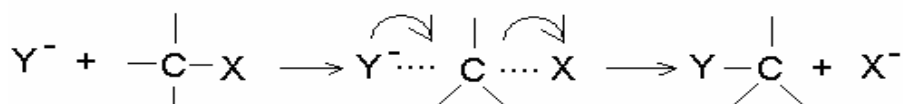
Для нуклеофильного замещения различаются с точки зрения механизма реакции два крайних случая:

- а) мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1);
- б) бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2).

Мономолекулярное нуклеофильное замещение протекает в две стадии:



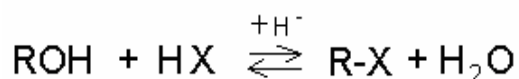
Бимолекулярное нуклеофильное замещение – одностадийный процесс, протекающий через стадии образования переходного состояния, в котором **Y** связан еще не очень прочно, а **X** еще не полностью освобожден от углеродного остатка



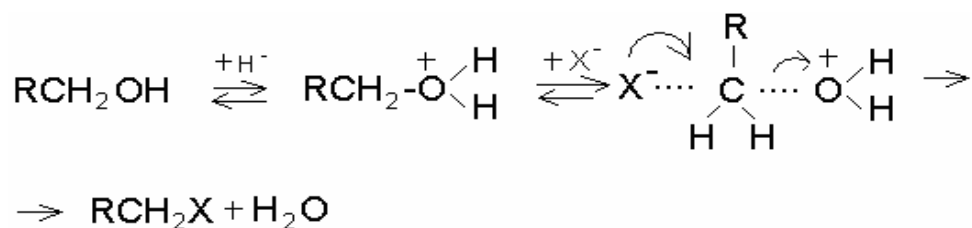
Возможными побочными реакциями процесса нуклеофильного замещения являются: 1) образование олефинов, 2) образование простых эфиров.

9.1. Образование галогенпроизводных из спиртов

Реакция замещения гидроксильной группы на галоген для первичных спиртов бимолекулярна. Она легко осуществляется в кислой среде и является обратимым процессом:



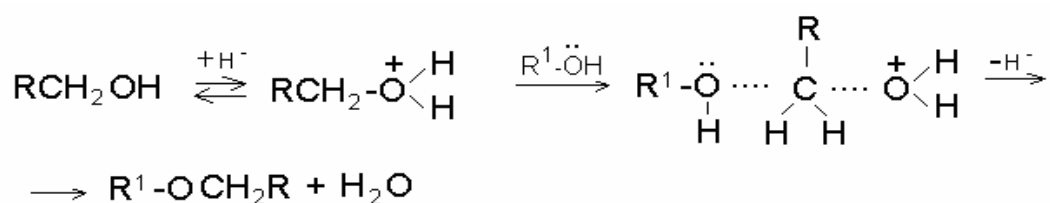
Механизм реакции:



9.2. Образование простых эфиров

В реакции образования простых эфиров нуклеофильным агентом является молекула спирта.

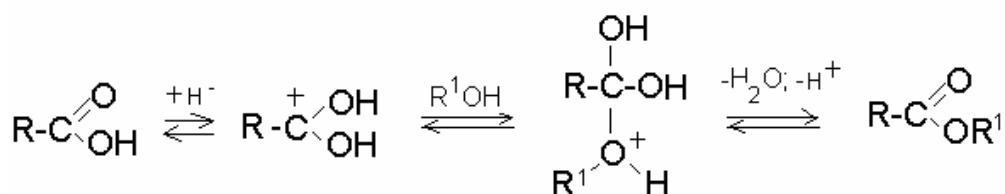
Механизм реакции:



9.3. Образование сложных эфиров (реакция этерификации)

Реакция между спиртами и органическими кислотами идет медленно вследствие малой активности карбонильной группы и ускоряется добавлением минеральных кислот. Реакция этерификации процесс обратимый.

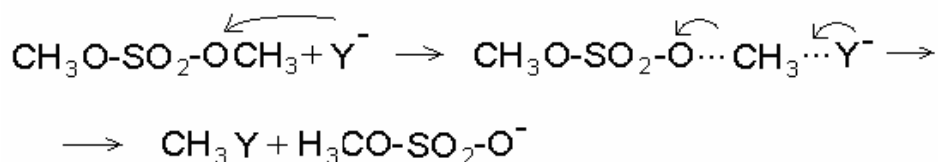
Механизм реакции:



Благодаря одинаковым условиям протекания и сходству механизмов реакций образования галогенпроизводных из спиртов, простых и сложных эфиров, оптимального выхода перечисленных продуктов можно ожидать при соблюдении следующих условий: кислая среда, увеличении концентрации одного из реагентов, удаление одного из образующихся продуктов из сферы реакции в процессе синтеза.

9.4. Нуклеофильное замещение в алкилсульфатах

В результате реакции с нуклеофильными агентами эфиры серной кислоты и сульфокислот расщепляются обычно по связи кислород-алкильная группа в отличие от эфиров карбоновых кислот, обычно расщепляются в этих условиях по связи кислород-ацильная группа.



Экспериментальная часть

Бромистый этил

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Этиловый спирт (95%-ный) – 16 мл
- Бромистый калий – 15 г
- Серная кислота (конц.) – 16 мл

К 16 мл концентрированной серной кислоты, помещенной в круглодонную колбу емкостью 200 мл, быстро и при постоянном перемешивании приливают 16 мл этилового спирта. После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси осторожно, при перемешивании и при постоянном внешнем охлаждении приливают 10 мл воды, затем прибавляют 15 г тонко растертого бромида калия.

Воду добавляют с целью подавления побочной реакции – образования диэтилового эфира и устранения потери бромоводородной кислоты за счет улетучивания. Для

Более полного использования бромоводорода этиловый спирт берут в некотором избытке.

Колбу соединяют с помощью стеклянной изогнутой трубки с водяным холодильником, через рубашку которого пропускают сильную струю воды (рис. 25). Бромистый этил летуч, поэтому его собирают в воду. Конец аллонжа опускают примерно на 1 см в воду с кусочками льда, налитую в приемник. Много воды наливать в приемник не следует, так как бромистый этил несколько растворим в ней: при 20°C в 100 г воды растворяется 0.914 г бромистого этила. Снаружи колбу-приемник охлаждают в бане со льдом.

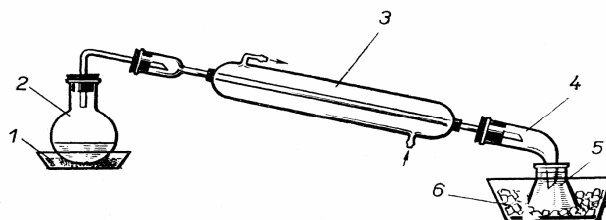


Рис. 25. Прибор для получения бромистого этила: 1 – песчаная баня; 2 – круглодонная колба; 3 – холодильник; 4 – аллонж; 5 – колба-приемник; 6 – баня со льдом.

Реакционную колбу нагревают на песчаной бане, следя за тем, чтобы вспенивающуюся реакционную смесь не перебросило в приемник. Бромистый этил отгоняется в виде тяжелых маслянистых капель, опускающихся на дно приемника. Если во время перегонки вода из приемника поднима-

ется в аллонж, приемник опускают на столько, чтобы конец аллонжа лишь немного был погружен в нее.

Когда перегонка бромистого этила закончится, содержимое приемника переливают в делительную воронку и сливают бромистый этил (нижний слой) в сухую колбу емкостью 50 мл. Колбу с бромистым этилом охлаждают смесью льда и соли. Осторожно, по каплям и при встряхивании добавляют из капельной воронки концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя под бромистым этилом. При обработке серной кислотой из бромистого этила извлекаются этиловый спирт (примесь), диэтиловый эфир (побочный продукт) и вода (происходит высушивание).

Бромистый этил переносят в сухую делительную воронку, отделяют верхний слой и переносят в колбу Вюрца. Перегонку сухого бромистого этила ведут на водяной бане; приемник охлаждают снаружи ледяной водой. Собирают фракцию, отгоняющуюся в интервале 35-40°C (основная масса бромистого этила перегоняется при 38-39°C). Выход бромистого этила 12 г.

Бромистый этил (бромэтан, этилбромид) – бесцветная жидкость; смешивается со спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом. Температура кипения 38.4°C; $d_4^{20} = 1.4555$; $n_D^{20} = 1.4239$.

Бромистый бутил

Методика синтеза

Исходные вещества:

- *n*-Бутиловый спирт – 15 мл
- Бромистый калий – 25 г
- Серная кислота (конц.) – 17 мл
- Гидросульфит натрия
- Гидрокарбонат натрия
- Хлорид кальция -

В круглодонную колбу емкостью 200 мл вливают 23 мл воды и 15 мл *n*-бутилового спирта. Затем вносят 25 г тонко растертого бромида калия и несколько Кипятильников. К колбе с помощью двурогого форштосса присоединяют капельную воронку и обратный водяной холодильник (рис. 26).

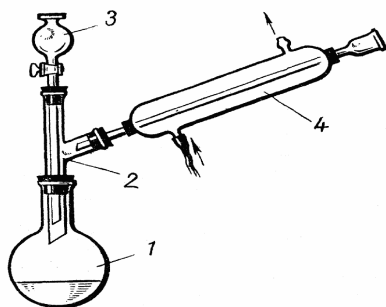


Рис. 26. Прибор для получения бромистого бутила. 1 – перегонная колба; 2 – двурогий форштосс; 3 – капельная воронка; 4 – холодильник.

Из капельной воронки с небольшими порциями (по 2-3 мл) приливают 17 мл концентрированной серной кислоты. После прибавления каждой порции смесь перемешивают поворачиванием колбы. Реакционную смесь нагревают на горелке с асбестовой сеткой до кипения и выдерживают при слабом кипении в течение 2 ч. Затем обратный холодильник заменяют нисходящим и, усилив нагревание, отгоняют *n*-бутил-бромид.

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

Сухой бромистый бутил перегоняют, собирая фракцию, кипящую в интервале 98-103°C. Выход 16-17 г.

n-Бромистый бутил (1-бромбутан, *n*-бутилбромид) – бесцветная жидкость. Смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, хорошо растворяется в ацетоне, в 100 г воды при 30°C растворяется 0.061 г. Температура плавления –112.4°C, температура кипения 101.6°C; $d_4^{20} = 1.299$; $n_D^{20} = 1.4398$.

При хранении на свету бромистый бутил разлагается с выделением брома, поэтому хранят его в склянках из темного стекла.

Вопросы по методике синтеза

1. Какова роль серной кислоты? Почему ее следует добавлять небольшими порциями и при перемешивании?
2. Что представляют собой верхние и нижние слои реакционной массы?
3. Как определить конец отгонки сырого бромистого бутанола?
4. В каком слое находится бутилбромид в дистилляте и при промывках водой?
5. Техника безопасности при работе с концентрированной серной кислотой и огнеопасными органическими жидкостями.

Контрольные вопросы

1. Механизмы нуклеофильного замещения S_N1 S_N2 ?
2. От каких факторов зависит скорость реакции S_N1 S_N2 ?
3. Что такое нуклеофил и нуклеофильность?
4. Почему S_N2 реакцию называют согласованным процессом?
5. Понятие о лимитирующей стадии.

6. Порядок реакции. Моно- и бимолекулярные реакции S_N . Какой карбокатион - первичный, вторичный или третичный – наиболее стабилен и почему?

7. Как определяется молекулярность многостадийного процесса?

8. Почему S_N2 реакция наиболее легко протекает у sp^2 -гибризованного атома углерода?

9. Каким образом влияют растворители на S_N1 и S_N2 реакции?

10. Реакции элиминирования. Механизм образования олефинов. Соотношение реакций S_N и E.

11. Механизм образования простых эфиров из спиртов.

12. Объясните механизм реакций и назовите соединения, которые получатся из 2-метилбутанола-2 в результате реакции S_N и E.

13. Нуклеофил, электрофил. Кто кого атакует?

14. Напишите реакции превращения бутанола-1 в хлористый бутил с помощью реагентов:

1)HCl

2)PCl₃

3)PCl₅

4)SOCl₂

15. Что такое реакционноспособное промежуточное соединение?

№10. Лабораторная работа

Тема: Спирты, многоатомные спирты

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры, изомерии и строения спиртов и многоатомных спиртов. Получить и охарактеризовать свойства спиртов и многоатомных спиртов.

Оборудование:

Химическая посуда: Круглодонные колбы емкостью 50 и 200мл, баня, холодильник, колбонагреватель, пробирки, стеклянные палочки, двурогий форштосс, соединенный с обратным холодильником и капельной воронкой.

Химические реактивы: Безводный этиловый спирт, металлический натрий, вода, фенолфталеин, ледяная уксусная кислота, изоамиловый спирт, бихромат калия, раствор йода, разбавленная щелочь, разбавленный раствор сульфата меди, раствор щелочи, глицерин, этиленгликоль, соляная кислота, кислая серноокислая соль, изопропиловый спирт, дихромат натрия, серная кислота (конц.), бутиловый спирт, гидроксид натрия, хлорид кальция.

Теоретическая часть

Спирты это органические соединения, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп. По числу гидроксильных групп спирты делятся на:

4) одноатомные, содержащие одну группу –ОН. Например, CH₃OH – метанол;

C₂H₅OH – этанол;

5) двухатомные, имеющие две группы –ОН.

Например, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ – этиленгликоль;

б) трехатомные, содержащие три гидроксильные группы:

$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ - глицерин

Строение. В молекуле спирта связи С-С и С-Н – это ковалентные σ – связи. Атом кислорода образует с атомом водорода и углерода также ковалентные σ – связи, но эти связи полярные, так как более электроотрицательный атом кислорода смещает к себе электронное облако связи, как атома углерода, так и от атома водорода.



Поэтому водород, как более свободный от электронов, становится подвижным и легко замещается. В то же время поляризация связи С-О приводит к тому, что гидроксильная группа может замещаться на другие анионы.

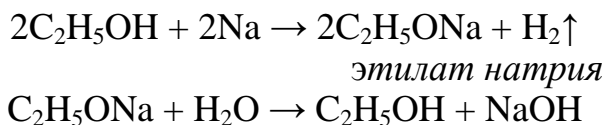
Экспериментальная часть

10.1. Образование и гидролиз алкоголята

В колбу с безводным спиртом осторожно погружают кусочек чистого (свежеотрезанного, очищенного от корочек и отжатого от керосина) металлического натрия размером с горошину. Для предотвращения разогревания смеси и выкипания спирта колбу охлаждают холодной водой. Жидкость постепенно густеет, натрий покрывается слоем твердого алкоголята и реакция замедляется настолько, что для ее ускорения требуется слегка нагревать колбу. Если натрий все же полностью не растворится, то ее удаляют с помощью изогнутой проволоочки и помещают в банку для остатков натрия.

Полученный концентрированный раствор алкоголята при охлаждении закристаллизовывается.

Добавляют в колбу 5 мл воды и определяют реакцию полученного раствора по фенолфталеину.



10.2. Окисление вторичных спиртов в кетоны. Ацетон

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Изопропиловый спирт – 20 мл
- Дихромат натрия – 22.8 г
- Серная кислота (конц.)

В круглодонную колбу емкостью 200 мл вставляют двурогий форштосс, соединенный с обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 16). В колбу наливают 20 мл изопропилового спирта. Затем в небольшом стакане растворяют 22.8 г дихромата натрия в 60 мл воды и осторожно при помешивании приливают концентрированной серной кислоты.

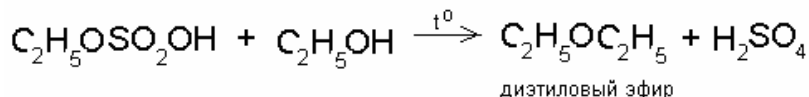
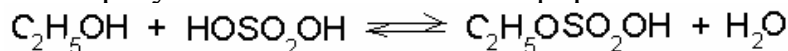
Полученный раствор смеси помещают в капельную воронку и осторожно небольшими порциями (по 1-2 мл) прибавляют в колбу. Сразу начинается реакция окисления, сопровождающаяся выделением теплоты и сильным разогреванием реакционной смеси. Последующие порции хромовой смеси приливают постепенно при встряхивании колбы и после некоторого ее остывания. Когда вся хромовая смесь будет прибавлена, колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем реакционную смесь в колбе охлаждают, переливают в колбу Вьюрца с нисходящим холодильником и отгоняют ацетон на водяной бане в предварительно взвешенную колбочку, собирая фракцию, кипящую в пределах 55-58°C. Выход ацетона около 10 г.

Ацетон (диметилкетон, 2-пропанол) – бесцветная жидкость с характерным запахом, с водой смешивается во всех отношениях. Температура плавления -95.35°C; температура кипения 56.24°C; $d_4^{20} = 0.7908$; $n_D^{20} = 1.3590$.

10.3. Этерификация

10.3.1. Образование простых эфиров

В колбу, снабженную обратным холодильником, смешивают 1 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. Сильно разогреваемую смесь нагревают до кипения, при этом, не обнаруживая ни образования горючих паров, ни появления запаха эфира. Удалив нагретую колбу от горелки, очень осторожно приливают к смеси еще 5-10 капель спирта, при этом сразу же появляется запах эфира.



10.3.2. Дибутиловый эфир

Методика синтеза

Исходные вещества:

- *n*-Бутиловый спирт – 25 мл
- Серная кислота (конц.) – 17 мл
- Гидроксид натрия
- Хлорид кальция

В круглодонную колбу емкостью 100 мл (с коротким горлом) наливают 25 мл *n*-бутилового спирта и при перемешивании добавляют 2.8 мл концентрированной серной кислоты. В смесь вносят кипятильники. Колбу соединяют с двурогим форштоссом, снабженным капельной воронкой и водяным холодильником с ловушкой (рис. 27).

Осторожно нагревают на масляной бане до слабого кипения. При температуре 91°C отгоняется тройная смесь: *n*-бутиловый спирт – вода – дибутиловый эфир, а при температуре 93.5°C – двойная смесь: *n*-бутиловый спирт – вода. Дистиллят по мере накопления сливают из ловушки в мерный цилиндр (на 10 мл). Верхний слой (смесь *n*-бутилового спирта и дибутилового эфира) сливают в капельную воронку и по каплям снова вводят в реакционную смесь.

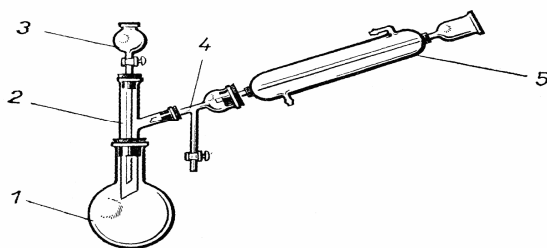


Рис. 27. Прибор для получения дибутилового эфира. 1 – круглодонная колба; 2 – двурогий форштосс; 3 – капельная воронка; 4 – «ловушка» для воды; 5 – водяной холодильник.

Нагревание прекращают примерно через 3 ч, когда выделится вода в количестве, рассчитанном по уравнению реакции. При выполнении синтеза очень важно следить, чтобы реакционная смесь не перегревалась. В противном случае содержимое колбы чернеет (происходит обугливание), выделяется оксид серы (IV), образуются бутилены и продукты их полимеризации. Если перегонка идет медленно, горло колбы охлаждают и нижнюю часть форштосса прикрывают асбесом.

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

Высушивают дибутиловый эфир хлоридом кальция. Сухой продукт переносят в круглодонную колбу емкостью 50 мл, фильтруя его через маленький складчатый фильтр. Колбу соединяют с дефлегматором (рис. 28) и отгоняют фракцию, кипящую до 135°C. Эту фракцию отбрасывают. Затем колбу охлаждают, вносят в нее небольшой кусочек металлического натрия (с полгорошины) и отгоняют дибутиловый эфир, собирая его в пределах 140-145°C.

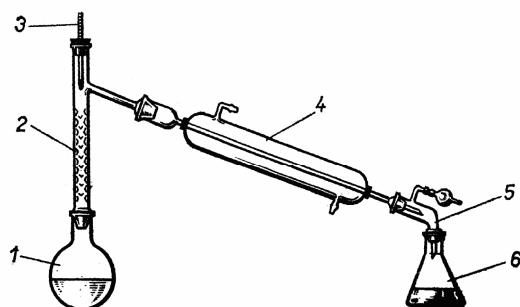
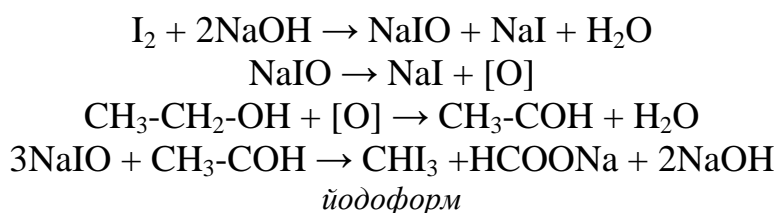


Рис. 28. Прибор для фракционной разгонки жидких веществ: 1 – перегонная колба; 2 – дефлегматор; 3- термометр; 4 – холодильник; 5 – аллонж; 6 – приемник.

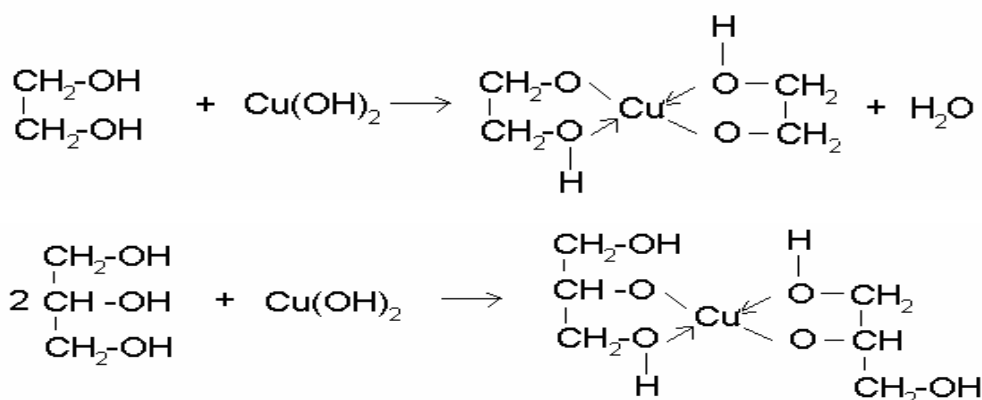
Перегонку нельзя вести досуха, так как простые эфиры, взаимодействуя с кислородом воздуха, образуя пероксиды, взрывающиеся при нагревании. Выход дибутилового эфира 10 г.

Дибутиловый эфир (1-бутоксидутан, бутиловый эфир) – бесцветная



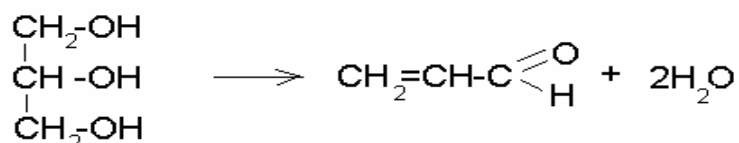
10.6. Комплексообразование многоатомных спиртов

В 3-х пробирках получают гидроксид меди, для чего в разбавленный раствор сульфата меди вводят раствор щелочи. Затем в пробирки добавляют по 3-5 капель жидкого спирта: глицерина, этиленгликоля и этилового спирта. Пробирки встряхивают и отмечают появления в некоторых из них характерной окраски жидкости. Затем добавляют к этим растворам избыток разбавленной соляной кислоты и снова наблюдают изменение окраски.



10.7. Дегидратация глицерина

К нескольким каплям глицерина в сухой колбе добавляют 1 г кислой серноокислой соли, смесь встряхивают и осторожно нагревают. Образование акролеина обнаруживают по появлению характерного, очень едкого запаха.



Контрольные вопросы

1. Номенклатура, изомерия и классификация спиртов.
2. Как проявляется водородная связь в физических свойствах и спектральных характеристиках спиртах?
3. Чем обусловлены необычные свойства спиртов?
4. Какова электронная природа и полярность С-О и О-Н связей?
5. Качественные реакции на одноатомные, двухатомные и трехатомные спирты. Написать химические уравнения.
6. Какие группы веществ можно распознать при помощи свежеосажденного гидроксида меди(II) и раствора лакмуса?

7. Синтезы спиртов с помощью металлоорганических соединений – планирование и ограничения.

8. Почему спирты могут протонировать даже основания умеренной силы?

9. Из 8.4 т этилена за одно прохождение через контактный аппарат было получено 3.35 т этилового спирта. Сколько это составляет процентов от теоретически возможного выхода?

10. Найти молекулярную массу спирта, в молекуле которого содержится одна гидроксильная группа, если известно, что из 3.7 г спирта натрий вытесняет 560 мл водорода (в пересчете на н.у.).

11. Какие эфиры образуются при нагревании смеси метилового спирта, этилового спирта и серной кислоты? Напишите уравнения реакций.

12. Как, исходя из метана, получить метанол? Напишите уравнения соответствующих реакций?

13. При взаимодействии 20%-ного раствора уксусной кислоты массой 120 г с метиловым спиртом образовался сложный эфир (метилацетат) массой 29.6 г. Какая масса метанола вступила в реакцию?

14. При взаимодействии пропионовой кислоты массой 100 г с 14%-ным раствором гидроксида калия массой 400 г образовалась калиевая соль массой 89.6 г (что составляет 80% от теоретического выхода). Сколько массовых долей кислоты прореагировало?

15. Для реакции с этиловым спиртом взята уксусная кислота, полученная при каталитическом окислении бутана объемом 56 л (н.у.). Чему равна масса образующегося эфира, считая его выход равным 75% от теоретического?

№11. Лабораторная работа

Тема: Фенолы

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры и строения фенолов. Получить и охарактеризовать свойства фенолов.

Оборудование:

Химическая посуда: Круглодонная колба емкостью 50 и 100 мл, пробирки, стеклянные палочки, механическая мешалка, обратный водяной холодильник закрытый сверху хлоркальциевой трубкой.

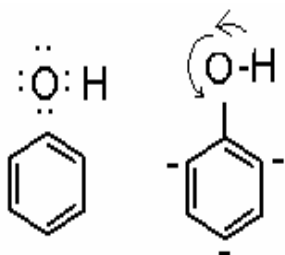
Химические реактивы: Фенол или нафтол, разбавленный раствор щелочи, серная кислота, бромная вода, 1 и 2%-ный раствор фенола и нафтола, 3%-ный раствор хлорида железа (III), 2Н NH₄OH, раствор соды, перманганат калия, фенол, бромистый этил, (или иодистый этил), натрий металлический, этиловый спирт (абсолютный), гидроксид натрия, хлорид кальция, диэтиловый эфир.

Теоретическая часть

Строение фенола. Взаимное влияние атомов в молекуле. В молекуле фенола атом кислорода соединен с атомом углерода ковалентной связью за

счет одного неспаренного p – электрона, с атомов водорода за счет другого неспаренного p – электрона: $2s^2 2p^4$. Кроме того, у кислорода имеется пара p – электронов, не участвующая в образовании связи. π – электронное облако бензольного ядра взаимодействует с этой парой π – электронов, как бы втягивая их в свою систему, вследствие чего электронная плотность связи O-H смещается в большей степени, чем в спиртах, то есть связь становится более полярной.

В итоге возрастает возможность водородного атома отделиться в виде протона, что невозможно для спиртов.

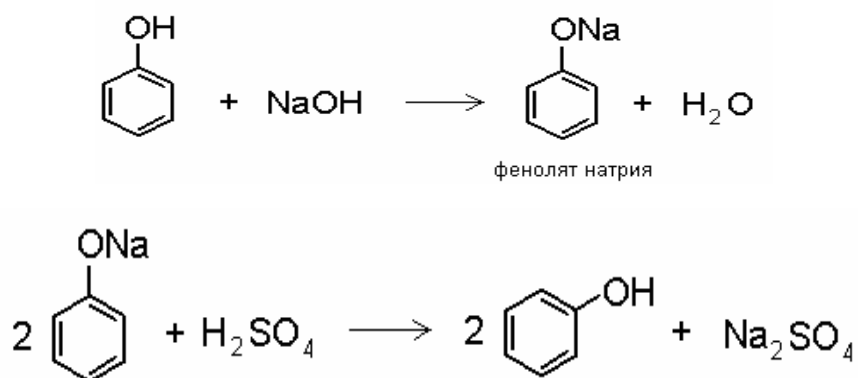


В то же время p – электроны кислорода, притягиваясь к бензольному ядру, повышают в нем электронную плотность в положениях 2,4,6, увеличивая реакционную способность бензольного ядра. Таким образом, происходит взаимное влияние: бензольное кольцо повышает кислотность гидроксильной группы, а гидроксильная группа активизирует бензольное кольцо.

Экспериментальная часть

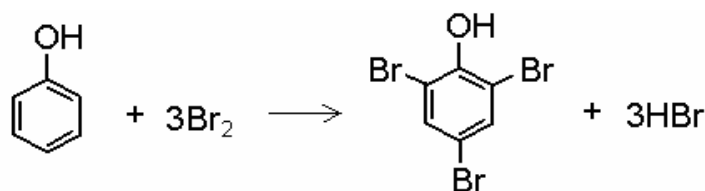
11.1. Образование и разложение фенолятов

К 0.5 г исследуемого фенола (фенола или нафтола) добавляют разбавленный раствор щелочи до полного растворения. Из полученных прозрачных растворов при подкислении серной кислоты выделяется в осадок исходное вещество.



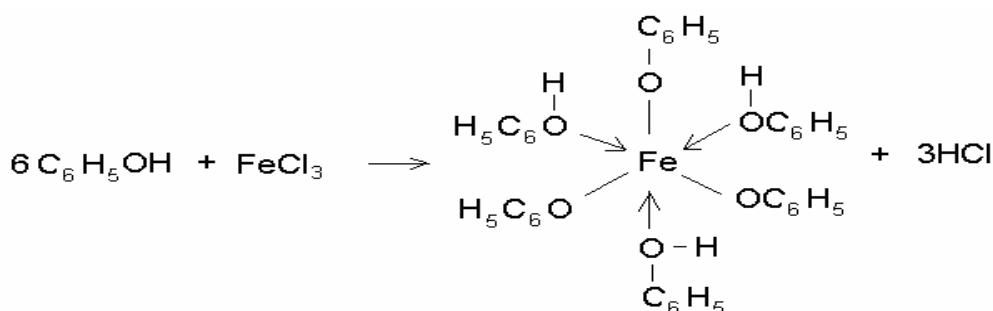
11.2. Бромирование фенола

В пробирку наливают 2 мл 2%-ного раствора фенола и приливают избыток бромной воды (~ 5 мл). Выделяется хлопьевидный осадок 2,4,6-трибромфенола.



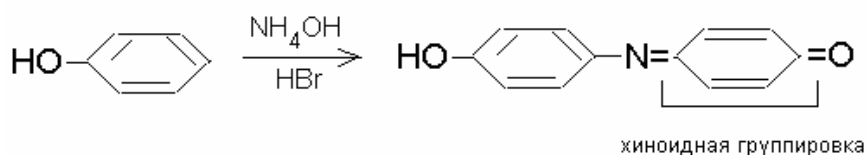
11.3. Реакция фенолов с хлорным железом

В пробирку наливают 2-3 мл 1%-ного раствора фенола (нафтола) и добавляют несколько капель 3%-ного раствора хлорида железа. Наблюдается появление фиолетового окрашивания вследствие образования комплексного фенолята железа. Окрашивание характерно и для многоатомных фенолов гидрохинона, пирогалолла и т.д.



11.4. Индофеноловая проба

В пробирку наливают 1 мл концентрированного раствора фенола и добавляют к нему 3 мл 2Н NH₄OH, затем 3 мл насыщенного раствора бромной воды через несколько секунд, появляется синее окрашивание за счет образования красящего вещества – индофенола.



Окраска индофенола обусловлена наличием хиноидной группировки.

11.5. Окисляемость фенола и нафтола

К 0.5-1 мл водного раствора фенола или нафтола добавляют равный объем раствора соды и по каплям прибавляют раствор перманганата калия при встряхивании. Отмечают изменение окраски раствора, вследствие образования *n*-хинона.

11.6. Этилфениловый эфир (фенетол)

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Фенол – 9.4 г
- Бромистый этил – 9.6 мл
- (или иодистый этил - 15.4 мл)

- Натрий металлический – 2.3 г
- Этиловый спирт (абсолютный) – 40 мл
- Гидроксид натрия
- Хлорид кальция
- Диэтиловый эфир

Круглодонную колбу емкостью 100 мл соединяют с механической мешалкой и обратным водяным холодильником, закрытым сверху хлор-кальциевой трубкой (рис. 19). В колбу помещают 30 мл абсолютного этилового спирта. Третье отверстие колбы закрывают пробкой. Приоткрывая пробку, в колбу постепенно вносят 2.3 г металлического натрия с блестящей поверхностью, нарезанного на мелкие кусочки. Натрий держат в стаканчике с керосином, перед внесением в колбу его тщательно отжимают в фильтровальной бумаге. Перемешивание механической мешалкой ускоряет реакцию образования этилата натрия. К полученному раствору алкоголята натрия приливают раствор 9.4 г фенола в 10 мл абсолютного этилового спирта. После этого к колбе присоединяют капельную воронку и постепенно, по каплям и при перемешивании приливают 9.6 мл бромистого этила (или иодистого этила - 15.4 мл). Реакционную смесь нагревают на водяной бане (температура воды примерно 70°C) до тех пор, пока раствор не перестанет показывать щелочную реакцию на лакмус (около 4 ч). Реакцию ведут в спиртовом растворе; этиловый спирт хорошо растворяет и фенолят натрия, и этилгалогениды, обеспечивая гомогенность среды и легкое протекание реакции.

По окончании реакции колбу соединяют с нисходящим водяным холодильником и отгоняют по возможности полно этиловый спирт и этилгалогенид, не вступивший в реакцию.

Колбу охлаждают и затем добавляют к ее содержимому 20 мл 50%-ного раствора гидроксида натрия, который связывает не вступивший в реакцию фенол. Одновременно растворяется образовавшийся при реакции бромид натрия.

Фенетол экстрагируют эфиром в делительной воронке (3 раза порциями по 20, 15 и 15 мл). Эфирные вытяжки объединяют и сушат хлоридом кальция. Отгоняют эфир, а затем из той же колбы фенетол. Собирают фракцию, кипящую при 169-174°C. Выход 9 г.

Фенетол (этилфениловый эфир, этоксибензол) – бесцветная жидкость с приятным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, нерастворим в воде. Температура плавления -30.2°C; температура кипения 172°C; $d_4^{20} = 0.9666$; $n_D^{20} = 1.5076$.

Контрольные вопросы

1. Почему фенолы более кислые по сравнению с алифатическими спиртами?

2. Как образуются феноляты простых и сложных эфиров? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Какие реакции характерны для фенолов и фенолятов как ароматических соединений с повышенной реакционной способностью?
4. Какие реакции характерны для фенолов?
5. Как распознать в лабораторных условиях растворы фенола и муравьиного альдегида?
6. Почему у фенола ярко выражены кислотные свойства?
7. Как влияют электроноакцепторные заместители в ядре на кислотность гидроксильной группы фенола?
8. Как влияет увеличение гидроксильных групп в молекуле фенола к действию окислителей?
9. Какова активность фенолов в реакциях электрофильного замещения?
10. Почему фенол плохо растворим в холодной воде?
11. Как влияет бензольное кольцо на кислотные свойства гидроксильной группы молекулы фенола?
12. Осуществите следующие превращения:

$$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$$
13. Какое количество хлорбензола необходимо для получения 101 кг фенола, считая, что 10% составляют производственные потери?
14. Какое количество фенолята калия можно получить из 10 г едкого кали и 10 г фенола?
15. Какие методы идентификации фенолов известны?

№12. Лабораторная работа

Тема: Альдегиды

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры и строения альдегидов. Получить и охарактеризовать свойства альдегидов.

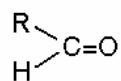
Оборудование:

Химическая посуда: Сухие пробирки, медная проволока, горелка, пробка с газоотводной трубкой, водяная баня, плитка, фарфоровая чашка, стакан емкостью 100 мл, снабженной мешалкой и термометром, коническая колба на 500 мл.

Химические реактивы: Этиловый спирт, оксид меди (II), бихромат калия, серная кислота, безводный ацетат натрия, вода, концентрированная соляная кислота, формальдегид, ацетальдегид, аммиачный раствор окиси серебра, раствор щелочи, дистиллированная вода, муравьиный и уксусные альдегиды, сульфат меди, фуксинсернистая кислота, раствор йода в йодистом калии, 10%-ный формалин, аммиак, бензальдегид (свежеперегнаный), ацетон, гидроксид натрия (10%-ный водный раствор), соляная кислота, бензол, едкое кали, циклогексанон, (циклогексанол), перманганат калия.

Теоретическая часть

Альдегидами называют органические соединения, в молекулах которых содержится функциональная группа:

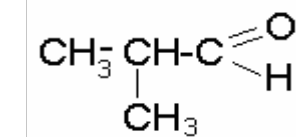


Общая формула гомологического ряда предельных алифатических альдегидов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

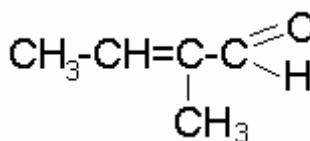
Строение и химические свойства. Строение альдегидов можно выразить следующими электронными и структурными формулами:

В молекуле альдегида связь между атомами углерода и кислорода осуществляется двумя парами электронов. Электронное облако связи смещено к кислороду, как к более электроотрицательному атому, в результате чего кислород приобретает частично отрицательный заряд, а углерод – частично положительный заряд, то есть связь $\text{C}=\text{O}$ поляризуется. Это обуславливает большую реакционную способность альдегидов: с одной стороны атом кислорода оказывает влияние на атом водорода функциональной группы, в результате чего он легко поляризуется; с другой стороны для группы $\text{C}=\text{O}$ характерны реакции присоединения и поляризации.

По номенклатуре ИЮПАК наличие альдегидной группы обозначается суффиксом *-ал* (*-аль*):

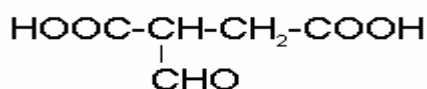


2-метилпропаналь



2-метил-2-бутеналь

Если альдегидная группа не входит в главную цепь из-за наличия старших групп, то она обозначается префиксом *формил*:

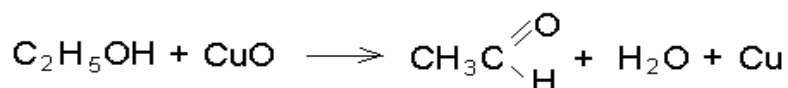
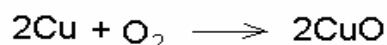


2-формилбутандиовая кислота

Экспериментальная часть

12.1. Получение альдегидов

В сухую пробирку помещают 3-4 мл спирта. Медную проволоку, свернутую в спираль, накаливают в окислительном пламени горелки. Затем быстро опускают горячую медную спираль в пробирку со спиртом. Спирт бурно вскипает, происходит восстановление оксида меди до ярко-красной металлической меди, спирт окисляется до альдегида. Полученный альдегид (опыт можно повторить несколько раз) используется для последующих опытов. Вместо оксида меди можно использовать бихромат калия с серной кислотой.

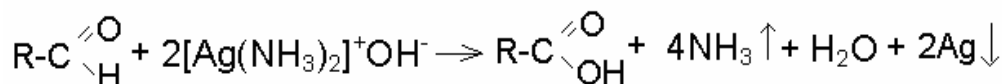


Вместо оксида меди можно использовать бихромат калия с серной кислотой по методике, описанной для окисления изоамилового спирта.

12.2. Окисление альдегидов

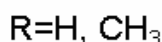
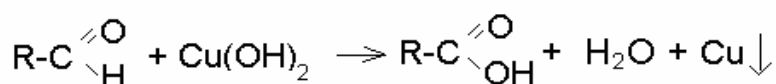
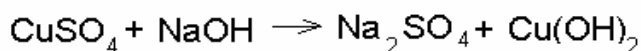
а) реакция «серебряного зеркала» (качественная реакция на альдегиды): в одну пробирку наливают 1 мл раствора формальдегида, в другую – 1 мл раствора ацетальдегида и добавляют в каждую пробирку по 1 мл аммиачного раствора окиси серебра. Если серебро не выделяется, то нагревают пробирки несколько минут на водяной бане 50-60°C.

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.



б) Восстановление альдегидами соединений двухвалентной меди:

К 1 мл раствора альдегида (муравьиного или уксусного) добавляют 0.5 мл разбавленного раствора щелочи и затем и затем по каплям раствор сульфата меди. Полученную смесь нагревают до начала кипения, при этом осадок изменяет свою окраску.



12.3. Цветные реакции альдегидов

Реакции альдегидов с фуксинсернистой кислотой: наливают в две пробирки по 1 мл бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют по несколько капель раствора формальдегида и ацетальдегида. Жидкость в пробирках приобретает окраску.

12.4. Образование йодоформа из альдегидов

В колбу наливают 1 мл раствора йода в йодистом калии и 5 мл раствора щелочи до исчезновения окраски. Затем добавляют водный раствор ацетальдегида, выпадает осадок с характерным запахом йодоформа.



12.5. Получение уротропина

В фарфоровую чашку наливают 2-3 мл 10%-ного формалина, добавляют 4-5 мл аммиака и выпаривают при перемешивании на водяной бане. Образуется кристаллический уротропин. При подкислении и нагревании вновь выделяется формальдегид.

12.6. Бензальацетон

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Бензальдегид (свежеперегнаный) – 10 мл
- Ацетон – 20 мл
- Гидроксид натрия (10%-ный водный раствор)
- Соляная кислота
- Бензол

В стакане емкостью 100 мл, снабженной мешалкой и термометром, смешивают 20 мл ацетона (значительный избыток ацетона необходим для предотвращения образования дибензальацетона), 10 свежеперегнанного бензальдегида и 10 мл воды. Стакан с реакционной смесью помещают в водяную баню и, поддерживая температуру смеси 25-30°C, приливают в нее при перемешивании постепенно 2.5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Смесью перемешивают 2 ч при комнатной температуре. После окончания реакции конденсации к реакционной массе приливают разбавленную соляную кислоту до кислой реакции на лакмус и смесь переливают в делительную воронку. Верхний слой – органический – в виде желтого масла отделяют от водного слоя.

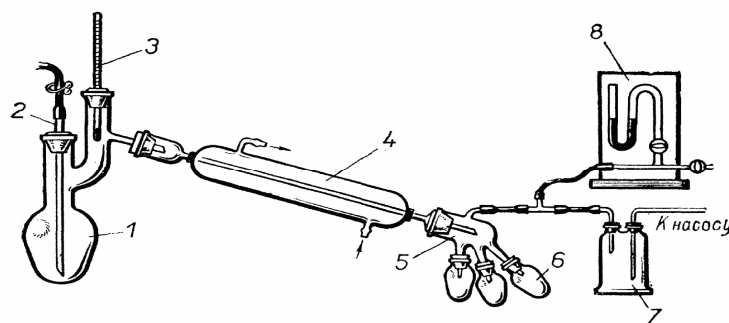


Рис. 29. Прибор для перегонки в вакууме: 1 – перегонная колба; 2 – капилляр; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – аллонж – «паук»; приемник; 7 – предохранительная склянка; 8 – манометр.

Водный слой переливают в маленькую делительную воронку и экстрагируют 8 мл бензола; бензольную вытяжку соединяют с органическим слоем из смеси, объединенный органический раствор в делительной воронке переливают 5 мл воды и отделяют водный слой. Сначала отгоняют бензол на водяной бане, потом бензальацетон в вакууме (рис. 29).

Причем первые несколько миллилитров дистиллята, имеющего зеленоватый оттенок, отделяют. Собирают фракцию с температурой кипения 148-160°C (25 мм. рт. ст.), имеющую светло-желтый оттенок. Бензальацетон при стоянии кристаллизуется. Выход бензальацетона 10 г.

Бензальацетон (метилстирилкетон) – бесцветное кристаллическое вещество в виде пластинок; растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле). Температура плавления 42°C; температура кипения 260°C; $d_{15}^{15} = 1.0377$; $n_D^{45} = 1.5836$.

12.7. Бензиловый спирт и бензойная кислота из бензальдегида (реакция Каннициаро)

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Бензальдегид – 21 мл
- Едкое кали – 19 г

Растворяют 19 г едкого кали в 13 мл воды (*очки!*), охлажденный раствор переливают в колбу емкостью 200-250 мл и постепенно, энергично встряхивая содержимое колбы, прибавляют к нему бензальдегид. Образовавшуюся густую массу оставляют в закрытой колбе до последующего занятия.

На следующем занятии к смеси прибавляют воду в количестве, необходимом для полного растворения выделившихся кристаллов бензойнокислого калия (50 мл), и переливают раствор в делительную воронку. Бензиловый спирт извлекают эфиром (25 и 15 мл эфира). Эфирный экстракт промывают насыщенным раствором бисульфита натрия, раствором соды и сушат безводным сульфатом натрия. Отгоняют эфир и перегоняют бензиловый спирт.

Водный раствор, слитый из делительной воронки после экстрагирования эфиром, подкисляют соляной кислотой, выделившуюся бензойную кислоту отфильтровывают, перекристаллизовывают из воды, сушат и определяют температуру плавления.

Вопросы по методике синтеза

1. Почему при обработке реакционной массы эфиром (среда щелочная) извлекается лишь бензиловый спирт? Что произошло бы при экстракции из кислой среды?
2. Зачем эфирный экстракт промывают раствором бисульфита натрия?
3. Какой эфир применяется для экстракции, его строение, температура кипения правила работы с ним?

4. Сушка жидкостей. Какие осушители можно использовать для сушки спиртов?

5. Отгонка эфира. Перегонка низкокипящих жидкостей?

6. Перекристаллизация твердых веществ и определение температур их плавления.

7. Техника безопасности при работе с диэтиловым эфиром (огнеопасность, наркотическое действие) и едкими щелочами.

12.7. Адипиновая кислота

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Циклогексанон – 10.5 мл (Циклогексанол – 10.5 мл)
- Перманганат калия – 30.5 г Перманганат калия – 40.0 г)

В конической колбе на 500 мл смешивают циклогексанон с раствором перманганата калия в 250 мл воды, смесь нагревают до 30°C и добавляют 2 мл 10%-ного раствора едкого натра. Смесь самопроизвольно нагревается.

Когда температура ее достигает 45°C (~ через 15 минут), эту температуру поддерживают в течение 20 минут, охлаждая колбу льдом. Затем после незначительного повышения температура начинает падать (около 25 минут). Колбу нагревают на плитке с асбестом для завершения реакции и коагуляции двуокиси марганца до исчезновения в реакционной среде перманганата калия. Присутствие перманганата калия определяют нанесением капли реакционной массы на фильтровальную бумагу. Наличие перманганата калия определяется по окрашенному кольцу вокруг пятна двуокиси марганца. Если после 10-15 минут нагревания перманганат калия не исчезает, его разрушают добавлением раствора бисульфита натрия (повторяют пробу на присутствие перманганата калия). Смесь фильтруют через воронку Бюхнера, осадок двуокиси марганца хорошо промывают теплой водой и фильтрат упаривают до объема 70 мл в фарфоровой чаше на плитке с асбестом (под тягой). Если раствор окрашен и непрозрачен, его предварительно осветляют активированным углем. Горячий раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 1-2 (кислая реакция на конго), добавляют еще 10 мл кислоты и оставляют для кристаллизации.

Вопросы по методике синтеза

1. Для чего к смеси раствора циклогексанона и перманганата калия добавляют щелочь?

2. Для чего раствор после упаривания подкисляют концентрированной соляной кислотой?

3. Техника безопасности при работе с концентрированной соляной кислотой и перманганатом калия.

Контрольные вопросы

1. Номенклатура, изомерия и классификация.

2. Каким образом распределяется электронная плотность в C=O группе?
3. Какие основные спектральные линии характерны для C=O группы?
4. Как взаимодействуют альдегиды с нуклеофилами? Напишите уравнения реакций?
5. Способы образования карбонильной группы.
6. С помощью каких реактивов можно определить альдегидную группу?
7. Как влияет высокая степень поляризации связи C=O в альдегидах?
8. Почему температуры кипения альдегидов ниже, чем у спиртов?
9. Как влияет разветвление цепи в молекуле альдегида на ее температуру кипения?
10. Качественная реакция на альдегиды.
11. Какие типы реакций характерны для альдегидов?
12. Как влияет слабокислая среда на поляризацию группы C=O?
13. Для получения 1 т 99%-ного уксусного альдегида затрачивают до 1.5 т 87%-ного технического этилового спирта. Рассчитайте процент выхода альдегида.
14. В лаборатории при окислении 10 мл метилового спирта (плотность 0.8) было получено 120 г 3%-ного раствора формальдегида. Сколько это составляет (в процентах) от того количества, которое должно получиться согласно уравнению реакции?
15. Как альдегиды могут присоединять водород, синильную кислоту, магнийорганические соединения, гидросульфит натрия?

№13. Лабораторная работа

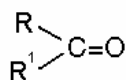
Тема: Кетоны

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры и строения кетонов. Получить и охарактеризовать свойства кетонов.

Оборудование:

Химическая посуда: Сухие пробирки, колбы, горелка, стеклянные палочки, пробка, коническая колба объемом 10 мл, фарфоровый стакан емкостью 250 мл.

Химические реактивы: Ацетон, 10%-ный раствор щелочи, 1%-ный раствора нитропруссид натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$), водный раствор ацетальдегида или ацетона, раствор йода, ацетон, насыщенный раствор бисульфита натрия, гидрохлорид гидроксиламина, вода, ацетата натрия кристаллический, циклогексанон, бензальдегид, этиловый спирт, ацетон, едкий натр.



Теоретическая часть

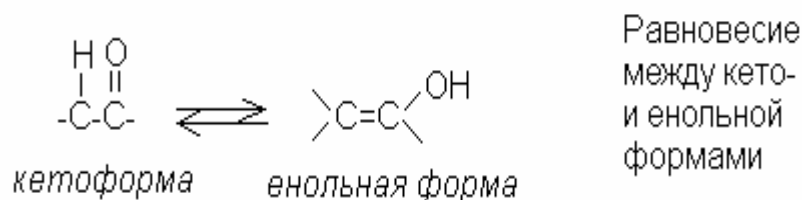
К классу кетонов относятся органические вещества, содержащие группу

называемой карбонильной группой или карбонилем, причем две валентности атома углерода карбонила заняты алкильными радикалами.

Общая формула гомологического ряда кетонов также как и у альдегидов $C_nH_{2n}O$.

Названия простых кетонов обычно составляют из названий радикалов, связанных с карбонильной группой и слова кетон. Для названий более сложных кетонов используют суффикс *-он*.

Соединения в которых, по крайней мере один атом водорода присоединении к атому углерода, соседнему с карбонильной группой, могут существовать в двух изомерных формах. Изомер, содержащий карбонильную группу, называется *кето-формой*. Другой изомер не содержит карбонильной группы. Вместо нее имеется карбонильная группа при двойной углерод-углеродной связи. Этот изомер называется *енольной-формой*.



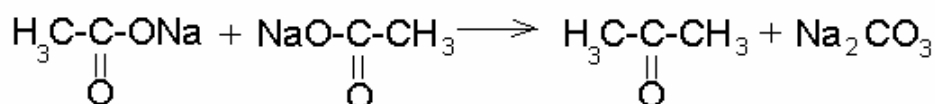
Экспериментальная часть

13.1. Получение ацетона

В сухую пробирку помещают 0.5 г безводного ацетата натрия, закрывают пробкой с газоотводной трубкой и нагревают ее. Конец газоотводной трубки помещают в пробирку с 0.5 мл воды, в которой конденсируются пары образующегося ацетона.

После остывания в первую пробирку добавляют 1 каплю концентрированной соляной кислоты. При этом наблюдается сильное вспенивание от выделения двуоксида углерода.

Образующийся во второй пробирке, водный раствор ацетона используют в опыте для получения йодоформа.



13.2. Цветные реакции кетонов

Реакция кетонов с нитропруссидом натрия: в пробирку помещают 1-2 мл ацетона, прибавляют 1-2 капли 1%-ного раствора нитропруссиды натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) и несколько капель 10%-ного раствора щелочи. Образуется красное окрашивание.

13.3. Образование йодоформа из альдегидов и кетонов

К 1-2 мл водного раствора ацетальдегида или ацетона добавляют 1 мл раствора йода и несколько капель раствора щелочи до исчезновения окраски. При нагревании образуется желтый осадок йодоформа с характерным запахом.



13.4. Образование бисульфитного производного ацетона

В пробирке к 2 мл ацетона прибавляют насыщенный раствор бисульфита натрия. Закрыв отверстие пробирки пробкой, смесь сильно встряхивают. При охлаждении выпадает кристаллический осадок.

13.5. Оксим циклогексанона

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Гидрохлорид гидроксиламина – 0.15 моль
- Вода – 60 мл
- Ацетата натрия кристаллический – 0.12 моль
- Циклогексанон – 0.1 моль

В конической колбе объемом 100 мл готовят раствор гидрохлорида гидроксиламина и кристаллического ацетата натрия в 60 мл воды. На магнитной мешалке при перемешивании раствор нагревают до 60°C и прибавляют к нему по каплям раствор циклогексанон. По окончании прибавления перемешивают еще полчаса при температуре 60-70°C, после чего хорошо охлаждают в ледяной бане и выпавший оксим отфильтровывают. Кристаллизуют из водного этанола (H₂O:C₂H₅OH = 2:1). Определяют температуру плавления.

Вопросы по методике синтеза

1. Какую роль в данной реакции играет ацетат натрия?
2. Перевести количества вещества, данные в молях, в граммы.
3. Техника безопасности при работе с низкокипящими растворителями.

13.6. Дибензилиденацетон (стирилкетон)

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Бензальдегид - 10 мл
- Этиловый спирт – 80 мл
- Ацетон – 4 мл
- Едкий натр – 10 г

В фарфоровый стакан емкостью 250 мл вливают раствор едкого натра в 100 мл воды и спирт. Стакан помещают на водяную баню и при перемешивании приливают половину заранее приготовленной смеси бензойного альдегида и ацетона. Через 15 мин приливают вторую половину этой сме-

си, поддерживая температуру реакционной массы в пределах 20-25°C, после чего перемешивают еще 20 минут. Светло-желтый хлопьевидный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой до нейтральной реакции фильтрата и сушат на воздухе.

Продукт перекристаллизовывают из спирта. Определяют температуру плавления.

Вопросы по методике синтеза

1. Для чего в реакционную массу добавляют спирт?
2. Правила безопасности работы со щелочью и ацетоном.

Контрольные вопросы

1. Номенклатура, изомерия и классификация.
2. Как влияет распределение электронной плотности в C=O группе кетона на химические свойства кетонов?
3. Какова прочность связи в C=O группе и чем она отличается от C=C связи?
4. Какие реакции характерны для кетонов? Напишите уравнения реакций.
5. Способы образования кетонов. Написать уравнения реакций.
6. Под влиянием каких реагентов происходит окисление кетонов, и до каких продуктов окисляется?
7. При термическом разложении 200 кг 70%-ного метилпропилкетона получают 130 кг 68%-ную уксусную кислоту. Рассчитайте процент выхода кислоты.
8. Если оставить 4-метил-4-окси-2-пентанон в щелочном растворе, из него с низким выходом образуется ацетон. Почему?
9. Что такое альдолная конденсация?
10. При йодоформном окислении ацетона в уксусную кислоту иодуксусная кислота не образуется. Почему не происходит галогенирования по обеим сторонам от карбонильной группы?
11. Почему кетоны по спектрам ядерного магнитного резонанса трудно отличить от альдегидов?
12. Напишите механизмы альдольных конденсаций, катализируемых основанием, для представленных ниже соединений. В каком случае не удастся выделить β-оксикарбонильное соединение?
 - а) 2-метилпропаналь
 - б) ацетофенон
 - в) циклопентанон
 - г) (R) – 2-метилбутаналь
13. При восстановлении α-галогенкетонов гидразином получают алкены, а не ожидаемые галогенкетоны. Напишите механизм реакции, в результате которого образуется алкен.

14. Растворители, способные к образованию водородных связей, сдвигают поглощение связи C=O в сторону низких частот по сравнению со спектрами, снятыми в тетрахлориде углерода. Почему?

15. Что такое кето-енольное равновесие?

№14. Лабораторная работа

Тема: Карбоновые кислоты

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры и строения карбоновых кислот. Получить и охарактеризовать свойства карбоновых кислот.

Оборудование:

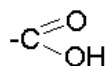
Химическая посуда: Сухие пробирки, стеклянные палочки, лакмусовая бумага, колба емкостью 200 и 250 мл, соединенная с обратным холодильником.

Химические реактивы: 1%-ный раствор мыла (или соли любой кислоты), 10%-ный раствор серной кислоты, уксусная кислота, раствор соды, порошок магния, бромбензол, эфир абсолютный, магний (стружка), кристаллик йода, хлоруксусная кислота,

фенол, гидроксид натрия, соляная кислота, карбонат натрия, диэтиловый эфир.

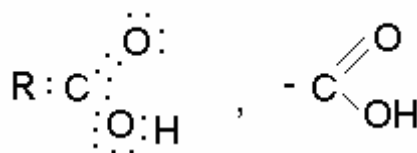
Теоретическая часть

Карбоновыми кислотами называются органические соединения, в молекулах которых содержится одна или две функциональные карбоксильные группы



Если в молекуле содержится один карбоксил, то кислота называется одноосновной, если два – двухосновной.

Строение карбоксильной группы. Электронное строение карбоксильной группы можно представить так:

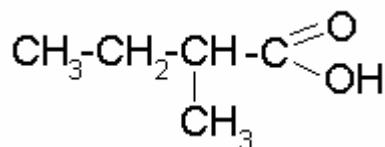


Атом кислорода, связанный с углеродом двойной связью, оттягивает электроны в свою сторону.

Углерод приобретает некоторый положительный заряд и притягивает электроны второго атома кислорода из группы (ОН), что приводит к сдвигу электронного облака связи О-Н в направлении кислорода. В результате всего этого связь -C=O становится более прочной, чем в карбонильной группе, а связь О-Н менее прочной чем в спиртах.

Формула гомологического ряда кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

Номенклатура ИЮПАК разрешает сохранять для многих кислот их тривиальные названия. Н: муравьиная - HCOOH , уксусная - CH_3COOH , пропионовая - $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и т.д. Для более сложных случаев названия кислот производят от названия углеводородов с тем же числом атомов углерода, что и в молекуле кислоты, с добавлением окончания *-овая* и слова *кислота*.

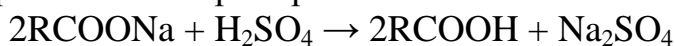


*2-метибутановая кислота
(α-метилмасляная кислота)*

Экспериментальная часть

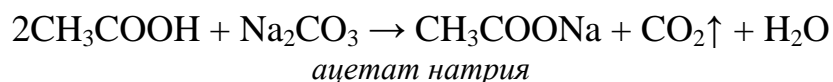
14.1 Получение карбоновых кислот

В пробирку наливают 2-3 мл 1%-ного раствора мыла (или соли любой кислоты) и по каплям прибавляют 10%-ную серную кислоту. При этом происходит выделение жирных кислот, которые при стоянии затвердевают в верхней части пробирки.

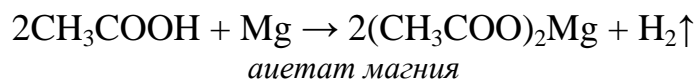


14.2. Свойства карбоновых кислот

а) кислые свойства: раствор уксусной кислоты испытывают синей лакмусовой бумажкой. При этом наблюдается ее покраснение. В пробирку вливают 2-3мл раствора соды и понемногу добавляют уксусной кислоты. Наблюдается выделение углекислого газа (качественная реакция на кислоты).



б) к уксусной кислоте добавляют порошок магния. Происходит выделение водорода.



14.3. Бензойная кислота

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Бромбензол – 16 мл
- Эфир абсолютный – 60 мл
- Магний (стружка) – 2.5 г
- Кристаллик йода

В колбу емкостью 250 мл, соединенную с обратным холодильником (каким?), закрытым хлоркальциевой трубкой, помещают исходные вещества. Если реакция не начинается сразу, то колбу погружают в теплую воду до начала реакции. После окончания бурного периода реакции ее поддерживают легким нагреванием на водяной бане.

По окончании реакции колбу охлаждают снаружи водой со льдом. Затем убирают холодильник и при непрерывном охлаждении и встряхивании пропускают через эфирный раствор магнийорганического соединения углекислый газ. Углекислый газ получают в особой установке, состоящей из аппарата Киппа и двух промывных склянок с концентрированной серной кислотой для высушивания CO_2 . Пропускание заканчивается, когда жидкость в колбе разделяется на два слоя: нижний малоподвижный – продукт реакции, верхний – эфир.

В колбу при охлаждении и встряхивании вносят несколько кусочков льда, пока нижний слой не превратится в белый осадок. Колбу присоединяют к обратному холодильнику и через форштосс постепенно прибавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты. Перемешивание смеси продолжают до тех пор, пока весь осадок не растворится. Эфирный раствор, содержащий бензойную кислоту, отделяют, добавляют к нему 2Н раствор едкого натра, встряхивают в делительной воронке и сливают нижний водный слой, содержащую натриевую соль бензойной кислоты. Операцию повторяют 2 раза. К щелочному раствору добавляют 2Н соляную кислоту до явно кислой реакции на конго, причем бензойная кислота выпадает в осадок. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Вещество высушивают и определяют температуру плавления.

Вопросы по методике синтеза

1. Что такое хлоркальциевая трубка? Как и для чего ее применяют?
2. Как определить конец реакции фенилмагниибромида?
3. Для чего при насыщении реакционной массы углекислотой содержимое колбы охлаждают льдом и встряхивают?
4. Почему из аппарата Кипа CO_2 поступает в герметически закрытую колбу?
5. Как определить конец насыщения углекислотой? Что представляют собой слои в колбе?
6. Для чего при разложении полученной смешанной магниевой соли кроме воды добавляют соляную кислоту?
7. В каком слое (водном или эфирном) находится бензойная кислота в кислой среде?
8. В виде какого производного и в какой слой перейдет бензойная кислота при подщелачивании?
9. Как выделяют бензойную кислоту из раствора NaOH?
10. Как определить полноту экстракции бензойной кислоты из эфира?
11. Как определить полноту осаждения бензойной кислоты из щелочного раствора?

14.4. Феноксисукусная кислота

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Хлоруксусная кислота – 10 г
- Фенол – 6 г
- Гидроксид натрия – 15 г
- Соляная кислота
- Карбонат натрия
- Диэтиловый эфир

В круглодонной колбе емкостью 200 мл растворяют 15 г гидроксида натрия в 30 мл воды, затем в полученный раствор при перемешивании вносят 6 г фенола (*осторожно!*). К охлажденному до комнатной температуры щелочному раствору фенола добавляют небольшими порциями 10 г хлоруксусной кислоты, растворенной в 20 мл воды. (Реакция среды после внесения хлоруксусной кислоты должна быть щелочной).

Колбу соединяют с обратным водяным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч. После этого реакционную смесь опять охлаждают до комнатной температуры и осторожно подкисляют 10%-ным раствором соляной кислоты до кислой реакции. Выделившуюся феноксиуксусную кислоту экстрагируют эфиром в делительной воронке (2 раза порциями по 20-25 мл). Объединенные эфирные вытяжки помещают в коническую колбу емкостью 200 мл и нейтрализуют 10%-ным раствором карбоната натрия, добавляя его постепенно при перемешивании (выделяется CO_2). В конце этой операции среда должна быть щелочной. На нейтрализацию эфирной вытяжки обычно требуется 80-100 мл 10%-ного раствора карбоната натрия. Феноксиуксусная кислота в виде натриевой соли переходит в водный слой. Его отделяют в делительной воронке от эфирного слоя и помещают в стакан или коническую колбу емкостью 200 мл.

Свободную феноксиуксусную кислоту выделяют из натриевой соли подкислением раствора концентрированной соляной кислотой, которую добавляют небольшими порциями при перемешивании до кислой реакции. В колбу с выпавшим в осадок феноксиуксусной кислотой охлаждают в ледяной воде. Феноксиуксусную кислоту отфильтровывают и промывают на фильтре небольшим количеством холодной воды. Очищают ее перекристаллизацией из воды. Сушат на воздухе и определяют температуру плавления (99°C). Выход 7 г.

Феноксиуксусная кислота (фениловый простой эфир гликолевой кислоты) – бесцветное кристаллическое вещество. Растворима в этиловом спирте, диэтиловом эфире, бензоле, уксусной кислоте.

Контрольные вопросы

1. Номенклатура, изомерия и классификация.
2. Как влияет на поляризацию связи $\text{C}=\text{O}$ наличие $-\text{OH}$ -группы в карбоксильной группе?
3. Чем обусловлены высокие температуры кипения карбоновых кислот?

4. Каким характером обладают карбоновые кислоты? Написать уравнения реакций.
5. Методы идентификации кислот.
6. Методы получения. Написать соответствующие химические реакции.
7. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



8. При действии избыточного количества магния на 1 кг раствора уксусной кислоты выделилось 122.4 л водорода (н.у.). Какова процентная концентрация уксусной кислоты?
9. Какими химическими реакциями можно отличить муравьиную кислоту от уксусной?
10. Сколько карбоната натрия необходимо для нейтрализации 50 г 30%-ного раствора муравьиной кислоты?
11. Чем объяснить усиление кислотных свойств (повышение степени диссоциации) у галогензамещенных карбоновых кислот?
12. Каким реактивом можно распознать муравьиную кислоту среди других кислот?
13. При взаимодействии 96%-ного раствора этанола объемом 200 мл (плотность 0.8 г/см³) и 60%-ного раствора уксусной кислоты массой 200 г образовался эфир, 0.05 массовых долей которого улетучилось при отгонке. Чему равна масса эфира?
14. Почему нельзя утверждать, что муравьиная кислота является амфотерным соединением?
15. При помощи каких реактивов можно распознать муравьиную кислоту, глицерин и формалин?

№15. Лабораторная работа

Тема: Сложные эфиры

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры и строения сложных эфиров. Получить и охарактеризовать свойства сложных эфиров.

Оборудование:

Химическая посуда: Круглодонные колбы емкостью 50 и 250 мл, баня, плитка, стеклянные палочки, обратный холодильник, колба Вюрца емкостью 100 мл, соединенная с капельной воронкой и нисходящим водяным холодильником.

Химические реактивы: Этиловый спирт, уксусная кислота, концентрированная серная кислота, вода, хлористый натрий, муравьиная кислота, этиловый спирт 96%, серная кислота конц., уксусная кислота ледяная, этиловый спирт (95%-ный), серная кислота ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$), карбонат натрия, хлорид кальция.

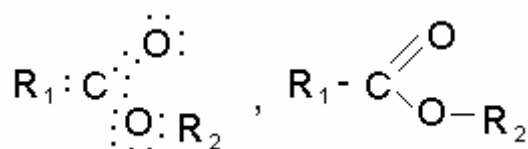
Теоретическая часть

Сложным эфиром карбоновой кислоты называют продукт замещения гидроксильной группы кислоты на остаток спирта RO-.

Получение и строение сложных эфиров. При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии катализаторов (H₂SO₄, HCl) образуются сложные эфиры:



Эта реакция называется *реакцией этерификации*. Сложные эфиры можно рассматривать как производные кислот, у которых водород в гидроксиле замещен на радикал. Строение сложных эфиров можно выразить следующими электронными и структурными формулами:



Экспериментальная часть

15.1. Образование сложного эфира

Смешивают в 2-х колбах по 2 мл этилового спирта с 2 мл уксусной кислоты. В одну из колб добавляют 0.5 мл концентрированной серной кислоты. Встряхнув колбы, помещают их на 10 мин. в горячую (60-70°C) водяную баню, следя за тем, чтобы жидкость в колбах не кипела. Затем охлаждают обе колбы в холодной воде и добавляют в каждую по 2мл воды. Отмечают запах сложного эфира и разницу в объемах слоя эфира в колбах. Затем добавляют по 2 мл насыщенного раствора хлористого натрия и наблюдают изменения объема эфирного слоя.

15.2. Этилформиат (муравьиноэтиловый эфир)

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Муравьиная кислота – 67 мл
- Этиловый спирт 96% - 77 мл
- Серная кислота конц. – 10 мл

Исходные вещества помещают в круглодонную колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником, и кипятят в течение часа на водяной бане. **К колбе с помощью насадки нисходящий холодильник и отгоняют образовавшийся муравьиноэтиловый эфир до максимального подъема температуры.** После падения температуры на 3-4°C перегонку прекращают. Полученный дистиллят промывают небольшими количествами 10% раствора соды (10 мл), а затем водой (20 мл). После отделения эфирного слоя его помещают в сухую колбу и высушивают хлористым кальцием. Затем эфир перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 52-54°C.

15.3. Этилацетат (уксусноэтиловый эфир)

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Уксусная кислота ледяная – 20 мл
- этиловый спирт (95%-ный) – 23 мл
- Серная кислота ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$)
- Карбонат натрия
- Хлорид кальция

В колбу Вьюрца емкостью 100 мл, соединенную с капельной воронкой и нисходящим водяным холодильником, наливают 3 мл этилового спирта. Осторожно при перемешивании добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают на масляной водяной бане до 140°C (термометр в бане).

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

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

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

Выход 20 г.

Этилацетат (уксусноэтиловый эфир, этиловый эфир уксусной кислоты) - бесцветная жидкость с приятным запахом. Смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом, бензолом, ограниченно растворяется в воде (при 20°C образует 8.5%-ный раствор). Температура

плавления -83.6°C ; температура кипения 77.15°C ; $d_4^{20} = 0.901$; $n_D^{20} = 1.3724$.

Вопросы по методике синтеза

1. Для чего этилформиат промывают раствором соды? Почему не рекомендуется промывка щелочью?
2. В каком слое эфир находится при промывках?
3. Чем объяснить, что этилформиат кипит при более низкой температуре, чем исходные вещества?
4. Техника безопасности при работе с муравьиной, серной кислотами, с низкокипящими горючими жидкостями?
5. Как потушить загоревшийся этанол, муравьиную кислоту?

Контрольные вопросы

1. Номенклатура, изомерия и классификация.
2. Какая реакция называется переэтерификацией и гидролизом?
3. Какие катализаторы используются при образовании эфиров?
4. Механизм реакции этерификации. Роль серной кислоты. Исследование реакции этерификации с помощью меченых атомов
5. Обратимость реакции этерификации. Гидролиз сложного эфира в кислой и щелочной средах.
6. Почему при обработке карбоновых кислот спиртами в кислой среде, образующуюся в ходе реакции воду необходимо удалять?
7. Методы идентификации эфиров?
8. Зависимость скорости реакции этерификации от строения спирта (первичный, вторичный, третичный).
9. Почему спирты гораздо легче реагируют с галогенангидридами или ангидридами кислот, чем с кислотами?
10. Для реакции с бутиловым спиртом взята уксусная кислота, полученная при каталитическом окислении бутана объемом 72 л (н.у.). Чему равна масса образующегося эфира, считая его выход равным 84% от теоретического?
11. С помощью каких реактивов можно определить кетонную группу?
12. При взаимодействии 90%-ного раствора пропанола объемом 100 мл (плотность 0.5 г/см^3) и 50%-ного раствора уксусной кислоты массой 100 г образовался эфир. Чему равна масса эфира?
13. При взаимодействии уксусной кислоты массой 50 г с 40%-ным раствором гидроксида натрия массой 50 г образовалась натриевая соль массой 76 г. Сколько массовых долей кислоты прореагировало?
14. Какова реакционная способность сложных эфиров по сравнению с простыми эфирами?
15. Методы идентификации сложных эфиров?

№16. Лабораторная работа

Тема: Липиды. Жиры

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры и строения липидов и жиров. Получить и охарактеризовать свойства липидов и жиров.

Оборудование:

Химическая посуда: Фарфоровая чашка, плитка, песочная баня, стеклянная палочка.

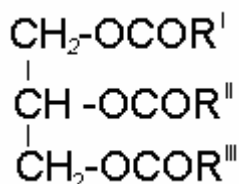
Химические реактивы: Жир или масло, концентрированный раствор щелочи, вода, насыщенный раствор поваренной соли, гидроксид меди (II), раствор медного купороса.

Теоретическая часть

К липидам относятся жиры и жироподобные вещества растительного и животного происхождения. Обычно их подразделяют на две подгруппы: простые липиды – жиры и сложные липиды, к которым относятся фосфатиды, цереброзиды и фосфосфингозиды.

Природные животные и растительные жиры (растительные жиры называют обычно *маслами*) состоят главным образом из глицеридов (сложные эфиры глицерина и различных органических кислот, в основном C₁₀ – C₁₈). Жиры содержат две или три главные кислоты и некоторые другие кислоты в меньшем количестве. Так как спирт во всех природных жирах один и тот же – глицерин, наблюдаемые между жирами различия обусловлены исключительно органическими кислотами. Запасные жиры или жиры депо – один из метаболических энергетических резервов живых систем.

Строение жиров. Жиры имеют следующую общую формулу:



В состав твердых жиров входят главным образом эфиры предельных (пальмитиновой и стеариновой) кислот, а в состав жидких растительных масел – эфиры непредельной (олеиновой) кислоты. При действии водорода (в присутствии никеля в качестве катализатора) жидкие жиры превращаются в твердые вследствие присоединения водорода по месту двойной связи между атомами углерода в этерифицированных молекулах непредельной кислоты. Такой процесс называют *гидрогенизацией*, или *отверждением* жиров и используют, например, для получения из растительных масел пищевого *маргарина*.

Экспериментальная часть

16.1. Омыление жиров щелочью в водном растворе

В небольшую фарфоровую чашку помещают 3 г жира или масла и 6-7 мл концентрированного раствора щелочи. Нагревают смесь на сетке или

песочной бане до слабого кипения при перемешивании палочкой 20-30 мин. Время от времени в смесь подливают воду взамен выкипевшей для сохранения первоначального объема.

Затем в чашку при перемешивании палочкой добавляют 10-15 мл горячего насыщенного раствора поваренной соли, после чего дают смеси отстояться и остыть. На поверхности водного раствора всплывает слой мыла, затвердевающий при охлаждении; его отделяют и охлаждают до следующих опытов.

Водный раствор, оставшийся после отделения мыла, испытывают на присутствие глицерина. Для этого готовят осадок гидроксида меди, прибавляя к раствору медного купороса избыток щелочи, и приливают к осадку испытуемый раствор. Глицерин обнаруживается по образованию окрашенного комплексного соединения.

Контрольные вопросы

1. Номенклатура, изомерия и классификация.
2. Способы получения жиров.
3. Спектральные характеристики сложных эфиров.
4. Какие вещества образуются в результате омыления RCOOR^1 ?
5. Способы образования жиров? Написать уравнения реакций.
6. Кислоты или щелочи ускоряют процесс омыления?
7. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих эфиров:
а) муравьинометилового; б) уксуснометилового; в) этилового эфира пропионовой кислоты.
8. Сколько жира потребовалось бы для получения 9.2 т глицерина, если принять, что жир представляет чистый тристеарин, и что при нагревании с водой удалось расщепить 85% жира?
9. Сколько кальцинированной соды потребуется для реакции со стеариновой кислотой массой 28.4 г и сколько соответственно образуется стеарата натрия при 95%-ном выходе?
10. На каком химическом свойстве основано применение стеарата натрия в качестве мыла?
11. Почему мыло утрачивает свои моющие свойства в жесткой воде?
12. Достаточно ли будет для реакции с триолеиновым глицеридом массой 17.68 г водорода, который может выделиться при дегидроциклизации 0.02 моль гексана (если образуется бензол)?
13. При помощи каких реакций можно установить, что имеется раствор мыла?
14. Чем по составу отличаются машинное и растительные масла?
15. При помощи какого одного реактива можно распознать растворы уксусной кислоты, стеарата натрия и этилового спирта?

№17. Лабораторная работа

Тема: Углеводы

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры и строения углеводов. Получить и охарактеризовать свойства углеводов.

Оборудование:

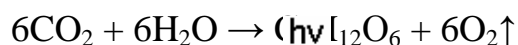
Химическая посуда: Пробирки, водяная баня, плитка, стеклянная палочка, фарфоровая чашка на 250 мл.

Химические реактивы: Аммиачный раствор оксида серебра, 1%-ный и 2%-ный растворы глюкозы, сахарозы, крахмала, 10%-ный раствор гидроксида натрия, 5%-ный раствор медного купороса, фелинговый раствор, фруктоза, концентрированная серная кислота, резорцин, сульфат кобальта, щелочь, крахмальный клейстер, раствор йода, азотная кислота (25%-ный раствор), карбонат калия порошок, уксусная кислота (конц.), активированный уголь.

Теоретическая часть

Углеводы (сахара) – органические соединения, состав которых выражается общей формулой $C_n(H_2O)_m$, где m и $n > 4$.

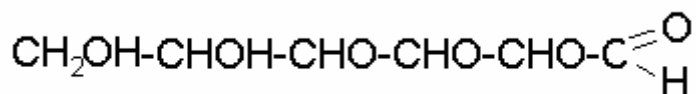
Углеводы в растениях образуются в результате *фотосинтеза*, осуществляемого за счет солнечной энергии с участием зеленого пигмента растений - *хлорофила*:



К углеводам относятся глюкоза, фруктоза, сахароза, крахмал, целлюлоза и т.д.

Глюкоза, ее строение и свойства. Состав глюкозы выражается формулой $C_6H_{12}O_6$.

На основании свойств было установлено, что глюкоза – альдегидоспирт, ее молекула имеет строение:



Циклическое строение глюкоза имеет в кристаллическом состоянии, в водных же растворах она существует в различных формах, взаимно преобразующихся друг в друга.

Экспериментальная часть

17.1. Свойства моно-, дисахаридов и полисахаридов

17.1.1. Реакция серебряного зеркала

К аммиачному раствору оксида серебра, налитому в тщательно вымытую пробирку, добавляют равный объем 2%-ного раствора глюкозы. Смесь нагревают в течение нескольких минут на горячей водяной бане, на стенках пробирки осаждается металлическое серебро в виде зеркального слоя.

17.1.2. Окисление альдегидов. Монокалиевая соль сахарной кислоты

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Глюкоза – 27 г
- Азотная кислота (25%-ный раствор) - 160 мл
- Карбонат калия порошок
 - Уксусная кислота (конц.)
 - Активированный уголь

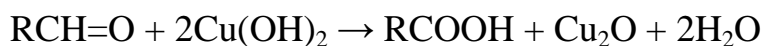
В фарфоровой чашке на 250 мл смешивают 27 г глюкозы с 160 мл 25%-ного раствора азотной кислоты и нагревают на слабо кипящей водяной бане, непрерывно помешивая жидкость стеклянной палочкой. Нагревание ведут до тех пор, пока не закончится реакция окисления (прекращение выделения оксидов азота) и раствор упарится до консистенции сиропа, окрашенного в желтовато-коричневый цвет. Затем реакцию массу растворяют небольшим количеством воды (примерно 5 мл). Нагревая на водяной бане, постепенно нейтрализуют ее порошком карбоната калия до щелочной реакции по лакмусу. Получают хорошо растворимую среднюю калиевую соль сахарной кислоты. К охлажденному раствору при помешивании стеклянной палочкой прибавляют по каплям ледяную уксусную кислоту до тех пор, пока раствор не начнет пахнуть уксусной кислотой. При этом средняя соль переходит в кислую. Смесь оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы кислой калиевой соли сахарной кислоты отфильтровывают и промывают их несколькими каплями ледяной воды. Затем переносят эту соль, окрашенную в коричневый цвет, в стаканчик, растворяют ее в возможно малом количестве горячей воды (примерно 20 мл). Добавляют в охлажденный раствор несколько кусочков активированного угля (0.3г) и кипятят смесь 5 мин. Горячую смесь отфильтровывают. Фильтрат переливают в горячий стаканчик. По охлаждении из него выпадают бесцветные кристаллы кислого сахарнокислого калия. Их отфильтровывают и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход соли сахарнокислой соли около 10 г.

Сахарная кислота кристаллизуется из спирта в виде бесцветных игл, растворима в воде, спирте, нерастворима в эфире. Температура плавления 125-126°C (разложением).

17.1.3. Взаимодействие сахаров с гидроксидом меди

В три пробирки наливают по 2-3 мл водных 1%-ного раствора глюкозы, сахарозы, крахмала, в каждую пробирку прибавляют по 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и по 2-3 капли 5%-ного раствора медного купороса. В пробирках с глюкозой и сахарозой образовавшийся вначале осадок гидроксида меди при встряхивании растворяется. При этом раствор окрашивается в интенсивно синий цвет вследствие образования комплекс-

ных алколголятов меди. Осторожно нагревая в пламени горелки верхнюю часть жидкости до кипения, наблюдают за окраской смеси. При наличии свободного гликозидного гидроксила или свободной альдегидной группы глюкоза окисляется – синий цвет раствора при нагревании исчезает и появляется желтый или красный осадок гидроксида или оксида меди (I). Наблюдают ли какие-либо изменения в пробирке с крахмалом?



17.1.3. Взаимодействие сахаров с фелинговым раствором

В пробирку с фелинговым раствором добавляют глюкозу, а в другую пробирку – сахарозу. При нагревании в пробирке с глюкозой исчезает синий цвет и появляется желтый осадок гидроксида меди (I) или красный осадок оксида меди (I). Сахароза не изменяет окраски раствора.

17.1.5. Проба Селиванова на кетозы

В пробирку помещают 2-3 мл фруктозы (или меда), 1мл концентрированной серной кислоты, прибавляют несколько кристаллов резорцина и нагревают. Появляется вишнево-красное окрашивание.

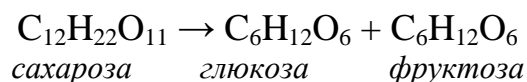
17.1.6. Качественная реакция на сахарозу

В пробирку помещают 2-3 мл раствора сахарозы, приливают несколько капель раствора сульфата кобальта (CoSO₄) и избыток раствора щелочи. Появляется фиолетовое окрашивание.

17.1.7. Гидролиз сахарозы

В пробирку помещают 4-6 мл 1%-ного раствора сахарозы, несколько капель разбавленной серной кислоты и кипятят 5-10 мин. после охлаждения кислоту нейтрализуют раствором щелочи и проверяют содержимое на вышеописанные характерные реакции: 1) серебряного зеркала; 2) взаимодействие с реактивом Фелинга;

3) пробу Селиванова.



17.1.8. Качественная реакция на крахмал

В пробирку наливают 1 мл крахмального клейстера и добавляют несколько капель раствора йода. Появляется синее окрашивание. При подогревании синее окрашивание исчезает, что указывает на физический процесс – адсорбцию йода коллоидными частицами крахмала, кроме того, образуется комплексное соединение полисахарида с йодом.

Контрольные вопросы

1. Номенклатура, изомерия и классификация.
2. Спектральные характеристики углеводов.
3. Методы получения углеводов. Написать химические уравнения.
4. Какие свойства проявляет глюкоза как альдегид?

5. Какие свойства проявляет глюкоза как спирт?
6. С помощью каких реакций можно доказать:
 - а) наличие в молекуле глюкозы пяти гидроксильных групп;
 - б) наличие в молекуле глюкозы альдегидной группы?
7. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
углекислый газ → крахмал → глюкоза → углекислый газ
8. Какими реактивами необходимо воспользоваться, чтобы распознать глицерин, рибозу, сахарозу?
9. Какие продукты образуются в результате окисления глюкозы аммиачным раствором оксида серебра?
10. Какой объем воздуха (н.у.) необходим для полного окисления глюкозы количеством вещества 5 моль?
11. Какими реактивами, и при каких условиях можно распознать растворы сахарозы и глюкозы?
12. Какая масса глюконата кальция может быть получена из технической глюкозы массой 200 г (в которой 10% несахаристых примесей), если выход соли 80% от теоретически возможного?
16. Сколько картофеля, содержащего 20% крахмала, требуется для получения 1 кг C_2H_5OH считая, что потери составляет 15%?
17. Из 100 кг мелких древесных опилок, содержащих 60% клетчатки, в результате гидролиза получено 36 кг глюкозы. Вычислить выход глюкозы в процентах.
18. Какой объем водорода (н.у.) (при 90%-ном его использовании) необходим для восстановления глюкозы массой 90 г в шестиатомный спирт (сорбит)?

№18. Лабораторная работа

Тема: Амины, анилины

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры и строения аминов и анилинов. Получить и охарактеризовать свойства аминов и анилинов.

Оборудование:

Химическая посуда: Пробирки, водяная баня, плитка, стеклянная палочка, колба Эрленмейера, круглодонная колба емкостью 500 мл, снабженная обратным воздушным холодильником или стеклянной трубкой длиной 25-30 см, вставленной в резиновую пробку, фарфоровая чашка.

Химические реактивы: Анилин, уксусный ангидрид, 10%-ный раствор едкого натра, серная кислота конц., соляная кислота конц., активированный уголь, нитробензол, железо (мелкие опилки), соляная кислота ($d = 1.18 \text{ г/см}^3$), гидроксид калия, диэтиловый эфир, гидроксид натрия, олово (гранулированное), метанол, натр едкий, серная кислота конц., бромистый этил, уксусная кислота, уксусный ангидрид.

Теоретическая часть

Аминами называются производные углеводородов, образованные замещением в последних атомах водорода на группы $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}'$ или $-\text{NR}'\text{R}''$:

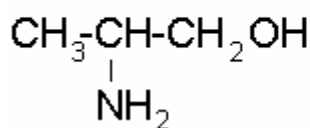


В зависимости от числа атомов водорода у атома азота, замещенных радикалами, амины называются первичными, вторичными или третичными. При этом не имеет значения, какие радикалы (первичные, вторичные или третичные) являются заместителями.

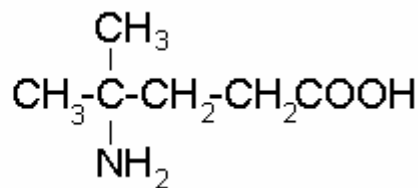
Группа $-\text{NH}_2$, входящая в состав первичных аминов, называется *аминогруппой*. Группа $-\text{NH}$ во вторичных аминах называется *иминогруппой*.

Названия аминов обычно производят от названий входящих в них радикалов с применением окончания *-амин*: метиламин $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, пропиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, *втор-*бутиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, *трет-*бутиламин $(\text{CH}_3)_3\text{C-NH}_2$ и т.д.

В более сложных случаях аминогруппу рассматривают как функциональную группу и ее название *амино-* ставят перед названием основной цепи (ИЮПАК):



2-аминпропанол-1



4-амино-4-метилпентановая кислота

Изомерия аминов обусловлена как изомерией радикалов (собственно изомерия), так и метамерией. Так, например, диметиламин CH_3NHCH_3 изомерен (метамерен) этиламину $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{NH}_2$.

Анилин является производным аммиака, у которого один атом водорода замещен ароматическим радикалом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$). Основные свойства анилина проявляются слабее, чем у аммиака и аминов предельного ряда. Так, например, раствор анилина не дает щелочной реакции на лакмус. Это объясняется влиянием ароматического радикала фенила - C_6H_5 , снижающего электронную плотность на атоме азота аминогруппы и уменьшающего основные свойства анилина. Аминогруппа, в свою очередь, оказывает влияние на ароматическое кольцо. Увеличивая электронную плотность в положениях 2,4,6, аминогруппа повышает реакционную способность ароматического кольца.

Экспериментальная часть

18.1. Свойства

18.1.1. Основные свойства аминов

К раствору анилина в спирте прибавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до появления осадка гидрохлорида анилина. При добавлении к смеси раствора щелочи выделяется анилин в виде масла.

18.1.2. Анилин. Получение анилина восстановлением нитробензола железом.

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Нитробензол – 10.3 мл
- Железо (мелкие опилки) – 20 г
- Соляная кислота ($d = 1.18 \text{ г/см}^3$) – 90 мл
- Гидроксид калия
- Диэтиловый эфир
- Гидроксид натрия

В круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным воздушным холодильником или стеклянной трубкой длиной 25-30 см, вставленной в резиновую пробку, вносят 20 г железных опилок. Для повышения активности железные опилки предварительно кипятят кислотой. Затем в колбу наливают 10.3 мл нитробензола. Приливают концентрированную кислоту порциями по 1-2 мл при встряхивании реакционной смеси (кислоту приливают через отверстие, куда вставлен холодильник). Если реакция восстановления идет слишком бурно, колбу охлаждают холодной водой. После прибавления 20 мл соляной кислоты остальное ее количество (70 мл) приливают порциями по 8-10 мл. Затем колбу нагревают на кипящей водяной бане 30 мин при периодическом встряхивании. Реакция восстановления заканчивается, когда из колбы исчезнет запах нитробензола (горького миндаля) и часть железа окислится в оксид железа (II, III) красно-коричневого цвета. В горячую смесь приливают 20 мл воды осторожно порциями раствор 30 г гидроксида натрия в 40 мл воды до сильно щелочной реакции на лакмус. Причем раствор щелочи наливают в последний момент, когда собран прибор для перегонки анилина с водяным паром (рис. 30), иначе значительная часть анилина может испариться.

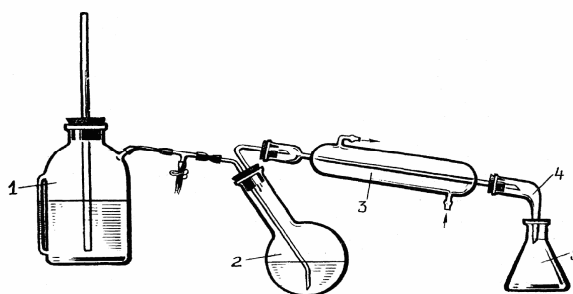


Рис. 30. Прибор для перегонки с водяным паром: 1 – парообразователь; 2- перегонная колба; 3 – холодильник; аллонж; 5 – приемник.

Из горячей реакционной массы отгоняют анилин с водяным паром. В пробирке собирается эмульсия анилина, которая постепенно расслаивается. Если из холодильника начинает стекать мутноватая жидкость, то приемник меняют. Перегонку заканчивают, когда в приемнике соберется примерно 80 мл совершенно прозрачного дистиллята. Дистиллят переносят в делительную воронку и отделяют анилин (нижний слой).

Анилин (аминобензол) – бесцветная жидкость, с характерным запахом, темнеет на свету и на воздухе, плохо растворим в воде, смешивается со спиртом, эфиром, бензолом. Температура плавления -6.15°C ; температура кипения 184.4°C ; $d_4^{20} - 1.0217$; $n_D^{20} - 1.5863$.

18.1.3. Анилин. Получение анилина восстановлением нитробензола оловом

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Нитробензол – 10 мл
- Олово (гранулированное) – 8 г
- Соляная кислота ($d - 1.18 \text{ г/см}^3$) – 10 мл
- Метанол – 10 мл

В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным воздушным холодильником вносят 8 г олова. Затем в колбу наливают 10 мл нитробензола. Приливают концентрированную кислоту порциями и 10 мл метанола. Если реакция восстановления идет слишком бурно, колбу охлаждают холодной водой. Затем колбу нагревают на кипящей водяной бане 3 ч при периодическом встряхивании. Реакция восстановления заканчивается, когда из колбы исчезнет запах нитробензола (горького миндаля). Полученный анилин отделяют от гранул олова декантацией.

Анилин (аминобензол) – бесцветная жидкость, с характерным запахом, темнеет на свету и на воздухе, плохо растворим в воде, смешивается со спиртом, эфиром, бензолом. Температура плавления -6.15°C ; температура кипения 184.4°C ; $d_4^{20} - 1.0217$; $n_D^{20} - 1.5863$.

18.2. Ацетанилид

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Анилин – 9 мл
- уксусный ангидрид – 15 мл

В круглодонную колбу с обратным холодильником, помещенную в водяную баню, вносят исходные вещества и нагревают баню до кипения. После этого через форштосс холодильника приливают 50 мл воды, колбу хорошо охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды.

После высушивания определяют температуру плавления.

Вопросы по методике синтеза

1. Для чего после завершения реакции ацетилирования добавляют воду? Что при этом происходит?
2. Как проводится очистка вещества с помощью перекристаллизации? Каким требованиям должен отвечать растворитель для кристаллизации?
3. На каком свойстве основано применение активированного угля?
4. Как проводят горячее фильтрование?
5. Как определяют температуру плавления вещества? Как по ней судят о чистоте вещества?
6. Способы сушки кристаллических веществ.
7. Техника безопасности при работе с анилином, уксусным ангидридом, огнеопасным и токсическими органическими растворителями.

18.3. Сульфаниловая кислота

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Анилин – 9.3 г
- Натр едкий – 4 г
- Серная кислота конц. – 5.5 мл
- Соляная кислота конц.

В фарфоровой чашке осторожно, при перемешивании, соединяют анилин с серной кислотой. Полученный остаток тщательно растирают и нагревают при температуре 170-190°C в течение 1-2 ч так, чтобы из пробы реакционной массы не выделялся анилин при растворении в щелочи. После этого еще горячую реакционную массу измельчают и помещают в колбу Эрленмейера с 10%-ным раствором едкого натра, приготовленном из 4 г щелочи. Смесь кипятят с активированным углем 5 мин, отфильтровывают горячим и подкисляют до pH 3 соляной кислотой. Выпавший при охлаждении продукт перекристаллизовывают из воды.

Вопросы по методике синтеза

1. Механизм реакции сульфирования. Сульфлирующие агенты.
2. Обратимость реакции сульфирования. Десульфирование.
3. Объясните способ анализа пробы реакционной массы на анилин.
4. Рассчитайте примерное количество соляной кислоты, необходимое для нейтрализации щелочи.
5. Техника безопасности при работе с концентрированными кислотами, едкими щелочами, ароматическими аминами.

18.4. Диэтиланилин

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Анилин – 9.8 мл
- Бромистый этил – 21 мл
- Гидроксид натрия. – 13.3 г

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонной колбе емкостью 100 мл, соединенной с обратным водяным холодильником (лучше шариковым), кипятят на асбестовой сетке 9.8 мл анилина с 10.5 мл бромистого этила до тех пор, пока реакционная масса не затвердеет (около 2 ч). К охлажденной реакционной массе, содержащей бромистый этилфениламмоний, небольшими порциями при размешивании приливают раствор 6.65 г гидроксида натрия в 20 мл воды (колбу при этом охлаждают в бане с холодной водой). Выделившийся этиланилин отделяют с помощью делительной воронки и снова переносят в реакционную колбу. Добавляют к нему 10.5 мл бромистого этила и кипятят до затвердения реакционной массы. По охлаждении бромистый диэтилфениламмоний растворяют в воде. Переливают раствор в стакан и кипятят (*в вытяжном шкафу!*) в течение нескольких минут для удаления не вступившего в реакцию бромистого этила. Затем раствор охлаждают и добавляют к нему небольшими порциями при размешивании раствор 6.65 г гидроксида натрия в 20 мл воды. Выделившийся диэтиланилин отделяют с помощью делительной воронки, высушивают твердым гидроксидом калия, фильтруют через небольшой складчатый фильтр в колбу Вьюрца и перегоняют. Собирают фракцию, кипящую при 214-216°C. Выход 10 г.

Диэтиланилин (N-фенилдиэтиламин) – маслянистая жидкость желтоватого цвета. Легко растворяется в диэтиловом эфире и этиловом спирте, трудно – в воде. Температура плавления -34.4 и -38.8°C; температура кипения 215.5°C; $d_4^{20} = 0.9351$.

18.5. Ацетамид

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Уксусная кислота – 28.5 мл
- Карбонат аммония – 15 г

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу емкостью 100 мл наливают 28.5 мл уксусной кислоты и постепенно при перемешивании добавляют 15 г растертого в порошок карбоната аммония (*осторожно!*). Происходит вспенивание вследствие выделения оксида углерода (IV). Затем в колбу вносят несколько кипятильников, закрывают ее пробкой с небольшим дефлегматором, соединенным с термометром и коротким воздушным холодильником. Смесь нагревают на горелке с асбестовой сеткой 30-40 мин до слабого кипения (жидкость не должна перегоняться). Затем нагревание усиливают и ведут отгонку воды и уксусной кислоты с такой скоростью, чтобы за 10 мин отгонялось около 5 мл жидкости (в качестве приемника используют мерный цилиндр). Когда температура паров поднимется до 160°C, воздушный холодильник удаляют, а отводную трубку дефлегматора быстро вставляют непосредственно в сухой приемник, который охлаждают холодной водой, налитой в кристаллизатор. Когда температура паров повысится до 210°C,

приемник меняют. Отводную трубку дефлегматора вставляют в предварительно взвешенную сухую коническую колбу емкостью 25-50 мл и отгоняют почти чистый ацетамид. Собирают фракцию, кипящую в интервале 210-220°C. В приемнике ацетамид затвердевает. Выход 11 г.

Очищают ацетамид перекристаллизацией из смеси 10 мл бензола и 3 мл этилацетата или из хлороформа.

Ацетамид (этанамид) – бесцветное кристаллическое вещество, из хлороформа кристаллизуется в виде игл. Легко растворим в глицерине, горячем этаноле, трудно растворим в эфире. Температура плавления 81-83°C; температура кипения 222°C.

18.6. Сукцинимид

Методика синтеза

Исходные вещества:

- Янтарная кислота – 14.8 г
- Аммиак (28%-ный раствор) – 18 мл
- Этанол

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В колбу Вьюрца емкостью 50 мл с низкоприпаянной отводной трубкой помещают 14.8 г янтарной кислоты. При охлаждении в бане с холодной водой и перемешивании постепенно приливают 18 мл 28%-ного раствора аммиака. При этом большая часть янтарной кислоты переходит в раствор. Колбу соединяют с водяным холодильником и осторожно нагревают на горелке с асбестовой сеткой. Когда отгонится около 13 мл воды, холодильник убирают, а нагревание постепенно усиливают. При этом отгоняется еще некоторое количество воды и аммиака. Когда температура поднимается до 250°C, отводную трубку колбы Вьюрца вставляют во взвешенную сухую коническую колбу емкостью 25 мл и отгоняют сукцинимид. Внимательно следят, чтобы застывающий сукцинимид не забил отводную трубку перегонной колбы. В случае необходимости его расплавляют, осторожно нагревая трубку горелкой. Перегонку заканчивают, когда станет заметным разложение остатка в перегонной колбе (температура к этому моменту поднимается до 280°C). Выход 8 г.

Очищают сукцинимид перекристаллизацией из этанола (на 1 г сукцинимиды требуется 1 мл спирта).

Сукцинимид (бутанимид; 2,5-дикетопирролидин) – бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 124-126°C; температура кипения 287.5°C; $d_4^{16} - 1.412$.

Контрольные вопросы

1. Номенклатура, изомерия и классификация.
2. Какими свойствами обладают амины?
3. Чем отличаются основные свойства анилина по сравнению с аммиаком и аминами?

4. Методы получения аминов и анилинов. Написать уравнения химических реакций.

5. Осуществите следующие превращения:



6. В лаборатории путем восстановления 61.6 г нитробензола получено 44 г анилина. Сколько это составляет в процентах от теоретически возможного выхода?

7. К разбавленному водному раствору анилина был добавлен избыток брома, получилось 3.3 г осадка. Сколько граммов анилина содержалось в растворе?

8. Какой объем воздуха (н.у.) необходим для сжигания метиламина объемом 8 л?

9. Какую реакцию на индикатор показывают амины жирного ряда?

10. Какая масса 8%-ного раствора брома необходима для реакции с анилином массой 18.6 г?

11. С помощью какого реактива, и по каким признакам можно обнаружить анилин?

12. Определите молекулярную формулу соединения, если плотность паров вещества по водороду равна 22.5, а массовые доли С – 0.535, Н – 0.155, N – 0,312. Как называется это вещество?

13. Чем объяснить, что первые члены аминов жирного ряда хорошо растворимы в воде, а первый член ароматических аминов совсем не растворяется?

14. Определите, сколько хлорида фениламмония образовалось, если к анилину массой 13.95 г добавили хлороводород, выделившийся при хлорировании (по первой стадии) метана объемом 5 л (н.у.)?

15. Какие свойства присущи анилину в отличие от бензола?

№19. Аминокислоты

Тема: Аминокислоты

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры и строения аминокислот. Получить и охарактеризовать свойства аминокислот.

Оборудование:

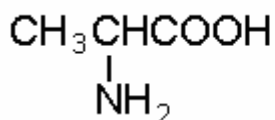
Химическая посуда: Пробирки, колбы, стеклянная палочка, индикаторная бумага.

Химические реактивы: Аминоуксусная кислота, раствор щелочи, формалин, оксида меди (II).

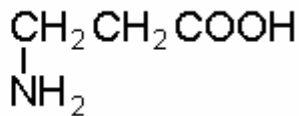
Теоретическая часть

Аминокислотами называются соединения, в молекуле которых содержатся одновременно амины и карбоксильные группы. Простейшим представителем их является аминоксусная кислота (глицин) $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$.

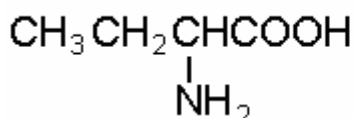
В зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу различают: α -, β -, γ -аминокислоты и т. д.



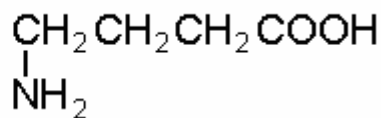
*α -аминопропионо-
кислота*



*β -аминопропионо-
кислота*



α -аминомаслянная кислота



γ -аминомаслянная кислота

α -Аминокислоты играют важнейшую роль в процессах жизнедеятельности живых организмов, так как являются теми соединениями, из которых строится молекула любого белка. Природные аминокислоты могут быть получены при гидролизе белковых веществ животного и растительного происхождения. Все α -аминокислоты, часто встречаются в живых организмах, имеют тривиальные названия, которые обычно и употребляются.

Экспериментальная часть

19.1. Амфотерность аминокислот

Растворяют 0.5 г аминокислоты (глицина в 4-5 мл воды), определяют индикаторной бумажкой pH-раствора, после чего его делят на две части и проводят следующие опыты. К одной части раствора добавляют раствор щелочи до появления не исчезающей окраски. В другую пробирку добавляют ту же щелочь к смеси 1 мл формалина и 3-4 мл воды (также до появления окраски). После смешения растворов наблюдают исчезновение окраски (появление кислой реакции). При дальнейшем прибавлении к смеси окрашенного раствора щелочи окраска продолжает исчезать (в растворе глицин существует в виде биполярного иона, обуславливающего почти нейтральную реакцию раствора; со связанной аминогруппой глицин проявляет ярко выраженные свойства кислот).

19.2. Цветная реакция на аминокислоты

Ко второй части глицина из предыдущего опыта добавляют 0.5 г оксида меди (II). При кипячении смеси образуется ярко-синий раствор.

Контрольные вопросы

1. Номенклатура, изомерия и классификация.
2. Спектральные характеристики аминокислот.
3. Способы получения аминокислот. Написать химические уравнения.
4. Доказать амфотерность аминокислот с помощью соответствующих химических реакций.

5. Какая связь называется пептидной?
6. Составьте уравнения реакций между α -аминопропионовой кислотой и:
- а) гидроксидом натрия; б) соляной кислотой
7. Действием брома на пропионовую кислоту получили соединение, в молекуле которого один атом водорода замещен на бром, а затем это соединение обработали аммиаком. Напишите формулу образовавшегося соединения и его изомеров.
8. Какой объем 95%-ного метанола (плотность 0.8 г/см^3) необходим для реакции с аминокислотой количеством вещества 2 моль?
9. Как при помощи раствора лакмуса отличают аминокислоту (гликокол) от метиламина?
10. Какой объем аммиака потребуется для реакции с хлоруксусной кислотой массой 18.9 г (реакцию с группой – COOH исключить)?
11. Какое количество вещества и какую соль можно получить, если провести реакцию между гликоколом (аминокислотой) массой 15 г с достаточным количеством йодоводородной кислоты?
12. Каким химическим способом отличить аминокислоту от уксусной?
13. Сколько граммов карбида кальция (содержащего 10% примесей) необходимо, для получения соответствующими реакциями 2 моль аминокислоты?
14. Какими реактивами можно воспользоваться для распознавания ацетата натрия, гидрохлорида гликокола, глицерина?
15. Какие реакции показывают, что аминокислоты обладают основными свойствами?

№20. Дазосоединения

Тема: Дазосоединения

Цель: Обучить студентов изучению номенклатуры и строения дазосоединений. Получить и охарактеризовать свойства дазосоединений.

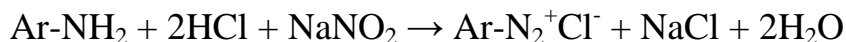
Оборудование:

Химическая посуда: Пробирки, водяная баня, лед, стеклянная палочка, коническая колба.

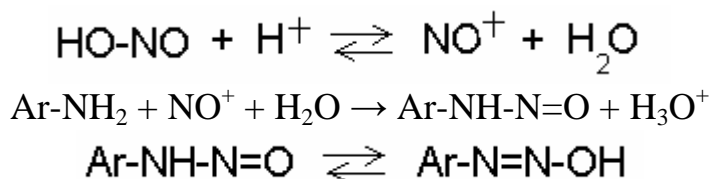
Химические реактивы: Сульфаниловая кислота, нитрит натрия, диметиланилин, 2Н раствор едкого натра, фенолфталеин, раствор нитрита натрия в 15 мл воды, 2Н соляной кислоты, дазобензолсульфо кислота, диметиланилин.

Теоретическая часть

Дiazосоединения получают из ариламинов действием азотистой кислоты – реакция диазотирования. Реакцию проводят в водной среде при температуре не выше 5°C и соотношении амин: минеральная кислота ≈ 1: 2.5.

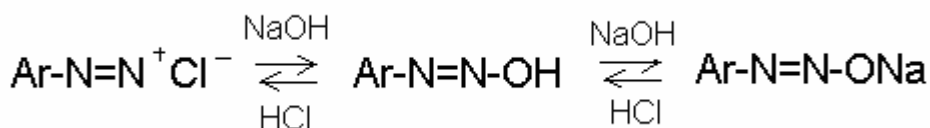


Азотистая кислота в кислой среде дает несколько диазотирующих агентов. Например, диазоний катион (NO^+), взаимодействие которого приводит к образованию нитрозоамина, находящегося в равновесии с диазогидратом:



диазогидрат

Диазогидраты проявляют амфотерные свойства: при действии кислот дают соли диазония, при действии щелочей – диазотаты



Экспериментальная часть

20.1. Метилоранж

Методика работы

Исходные вещества:

- Сульфаниловая кислота – 5 г
- Нитрит натрия – 2 г
- Диметиланилин – 3.2 мл

Диазотирование. В конической колбочке растворяют при нагревании (40°) сульфаниловую кислоту в 12-14 мл 2Н раствора едкого натра. Если через некоторое время вся кислота не растворится, нужно прибавить немного щелочи так, чтобы реакция стала слабощелочной на фенолфталеин. К полученному раствору прибавляют раствор нитрита натрия в 15 мл воды. Затем смесь охлаждают до 3-5° (иногда при этом выпадает кристаллический осадок натриевой соли сульфаниловой кислоты, это не является препятствием к продолжению работы). Охлажденную смесь тонкой струйкой (или небольшими порциями, если выпал осадок) вносят в стакан с 35 мл 2Н соляной кислоты, охлажденной до 3-5°, и выдерживают 20-30 мин. стакан при этом должен стоять в бане со смесью льда и воды.

Во время диазотирования реакционную массу необходимо перемешивать

вать и поддерживать температуру не выше 5°, следя за тем, чтобы реакция была все время кислой на бумажку Конго (глубоко синий цвет). При исчезновении кислой реакции необходимо добавить немного 2Н соляной кислоты.

Азосочетание. В сухой колбочке растворяют диметиланилин в 3мл концентрированной соляной кислоты.

Полученный раствор разбавляют 10 мл воды, охлаждают до 5° и приливают к суспензии диазобензолсульфокислоты, полученной ранее. Смесь перемешивают несколько минут. Затем медленно, небольшими порциями, прибавляют охлажденный 2Н раствор едкого натра до явно щелочной реакции на фенолфталеин, следя при этом, чтобы температура не поднималась выше 5° (наблюдать за изменением цвета реакционной массы!). Затем реакционную массу оставляют стоять в ледяной бане 20 минут. Выделившуюся натриевую соль красителя отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды.

Вопросы по методике синтеза.

1. С какой целью сульфаниловую кислоту растворяют в щелочи?
2. Почему в ходе реакции поддерживают низкую температуру?
3. Почему при диазотировании щелочной раствор сульфаниловой кислоты и нитрита натрия прибавляют к соляной кислоте и нельзя применять обратный порядок?
4. Техника безопасности при работе с ароматическими аминами и нитритом натрия.

Контрольные вопросы

1. Механизм реакции диазотирования ароматических аминов. Образование нитрозил-катиона.
2. Механизм реакции азосочетания.
3. Влияние заместителей в бензольном кольце на устойчивость солей диазония.
4. Какие соединения могут применяться в качестве азосоставляющей?
5. В какой среде проводят азосочетание с фенолами? С аминами?
6. Почему амины не вступают в реакцию азосочетания в сильно кислой среде, а фенолы - в сильно щелочной?
7. В виде каких форм, и в каких средах существуют диазосоединения?
8. Какое строение имеет диазокатион?
9. В виде каких пространственных изомеров существуют арилдиазогидрокси соединения и их соли?
10. Какие способы образования диазотирующих агентов известны?
11. С чего начинается механизм реакции диазотирования?
12. Какие условия необходимы для реакций диазотирования?
13. Как осуществляют контроль за ходом реакции диазотирования?
14. Какие побочные реакции могут протекать при диазотировании ароматических аминов?
15. Какие способы диазотирования известны?

Сунушталуучу адабияттар

1. Грандберг И.И. Органикалык химия. - М.: Дрофа, 2001. 672 б.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органикалык химия. - М., 1981. 529 б.
3. Терней А. Азыркы органикалык химия. – М.: Мир, 1981, т. 1. 678 с., т.2. 652 б.
4. Васильева Н.В. Органикалык синтезде теориялык киришүү. М. 1976.192 б.
5. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Органикалык химиянын теориялык негиздери. М.1979. 519 б.
6. Гинзбург О.Ф., Петров А.А. Органикалык химия боюнча лабораториялык иштер.– М.: Жогорку мектеп, 1974. – 286 б.
7. Симонов А.М., Пожарский Ф.Т. Немиров Г.В., Назаров З.Н. ж.б. Органикалык химия боюнча практикум. Ростов-на-Дону:, 1971. – 143 б.
8. Беккер Г., Беккер В., Доллике Г. И. ж.б. Органикум. Органикалык химия боюнча практикум.– М. Мир, 1979, кн. 1. – 453 с.; 2-китеп. – 442 б.
9. Птицина О.А., Куплетская Н.В., Тимофеева В.К., Васильева Н.В. Органикалык синтез боюнча лабораториялык иштер. М. 1979. 256 б.
10. Никольский Б.П., Григорьев О.Н., Позин М.Е. ж.б. Справочник химика.– М.: Л.: Химия, 1984. 1168 б.
11. Адылов С.А., Асанов Ш.А. Органикалык химия курсу.- Бишкек 2003.

Рекомендуемая литература

1. Грандберг И.И. Органическая химия. - М.: Дрофа, 2001. 672 с.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1981. 529 с.
3. Терней А. Современная органическая химия. – М.: Мир, 1981, т. 1. 678 с., т.2. 652 с.
4. Васильева Н.В. Теоретическое введение в органический синтез. М. 1976.192 с.
5. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. М.1979. 519 с.
6. Гинзбург О.Ф., Петров А.А. Лабораторные работы по органической химии.– М.: Высшая школа, 1974. – 286 с.
7. Симонов А.М., Пожарский Ф.Т. Немиров Г.В., Назаров З.Н. и др. Практикум по органической химии. Ростов-на-Дону: изд. Ростовского университета, 1971. – 143 с.
8. Беккер Г., Беккер В., Доллике Г. И др. Органикум. Практикум по органической химии.– М. Мир, 1979, кн. 1. – 453 с.; кн. 2. – 442 с.
9. Птицина О.А., Куплетская Н.В., Тимофеева В.К., Васильева Н.В. Лабораторные работы по органическому синтезу. М. 1979. 256 с.
10. Никольский Б.П., Григорьев О.Н., Позин М.Е. и др. Справочник химика.– М.: Л.: Химия, 1984. 1168 с.

**Г.А. Жумабаева
С.А. Буйлашова**

Органикалык химия

Педагогикалык багытта, күндүзгү бөлүмдө окуган студенттер үчүн органикалык химиядан лабораториялык практикум боюнча кыскача усулдук колдонмо

Органическая химия

Краткое руководство для лабораторного практикума по органической химии для студентов дневной формы обучения педагогических специальностей

Технический редактор: Ч.А. Жакыпова
Компьютерная верстка: Д.А. Дононбаева., Ж.Ж.Жумашева

Отпечатано в полиграфическом комплексе
БГУ им. К.Тыныстановы.
Заказ 265. Тираж 50.
Тел.: (03922) 52696.