

Программа практикума по органической химии в 10 классах СУНЦ МГУ

Знакомство с органическим практикумом – оборудование и методы работы. Инструктаж по технике безопасности.

Методы очистки и разделения органических веществ.

1. Перекристаллизация бензойной кислоты (или ацетанилида) из воды. Определение температуры плавления.
2. Возгонка бензойной кислоты.
3. Тонкослойная хроматография. Анализ смеси гидронон.
4. Колоночная хроматография. Препаративное разделение смеси ферроцена и ацетилферроцена.

Синтезы органических веществ.

5. Знакомство с перегонкой. Синтез циклогексена. Рефрактометрия.
6. Нуклеофильное замещение. Синтез этилбромида.
7. Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Синтез нитробензола.
8. Получение красителей.
 - 8а. Синтез метилоранжа.
 - 8б. Синтез флуоресцеина.

Подготовка к работе в практикуме

На практическое занятие необходимо принести заранее оформленный лабораторный журнал. Записи в журнале ведутся только на правой стороне листа. Левая - для черновых записей, рисунков, вычислений. Сначала записывается дата, номер работы и название работы. Если проводится синтез, приводят уравнение основной реакции, по которой ведется расчет синтеза, схемы возможных побочных реакций и формулы побочных продуктов. Перед проведением синтеза необходимо подробно ознакомиться с химизмом процесса по лекциям или учебнику, даже, и особенно, в том случае, если тему еще "не проходили".

Расчет синтеза оформляют в виде таблицы 1, которая должна содержать все необходимые для работы сведения.

Таблица 1. РАСЧЕТ СИНТЕЗА

Исходные вещества		Требуемые количества				Избыток	
Вещество, название и формула	Константы (по литер. данным)	по теории		по методике		в моль	в г и мл
		в моль	в г и мл	в моль	в г и мл		

Составьте план работы и занесите его в лабораторный журнал. План работы не должен быть копией методики проведения эксперимента. Вы должны подробно, по пунктам описать последовательность ваших действий при проведении работы, нарисовать схемы приборов, которые вы должны будете использовать. Расчет синтеза и план работы необходимо подготовить до практикума.

К выполнению работы без оформленного журнала учащиеся не допускаются.

Во время выполнения работы составляется «Отчет о выполнении синтеза». Он включает в себя описание проведения синтеза и обязательно содержит наблюдения (изменения, проходящие в реакционной смеси, признаки, характеризующие протекание реакции: разогревание, изменение цвета, растворение или выпадение осадка и т.д.), отмечаются отступления от плана работ и их последствия, продолжительность отдельных операций и т.д. В отчет включаются и описания неудач с указанием их причин. Константы и выход вещества приводят в конце отчета в виде таблицы:

Таблица 2. Константы и выходы полученного вещества

Вещество, структурная формула	Константы		Выход	
	По лит. данным	установл.	в г	в %

При подготовке к работам, посвященным методам очистки и разделения органических веществ, составляют план работы и таблицу 2. Уравнения реакций и расчет синтеза (таблица 1) записывают только для синтетических работ.

1 . Перекристаллизация.

Цель работы: познакомиться с техникой перекристаллизации твердых веществ из воды, с техникой горячего фильтрования и фильтрования под уменьшенным давлением, научиться определять температуру плавления твердых веществ.

Реактивы и оборудование: бензойная кислота или ацетанилид - 0.5 г, уголь активированный, вода, стакан химический на 50 мл - 2 шт., воронка для горячего фильтрования или воронка химическая, стеклянный фильтр или воронка с гвоздиком.

В стакан помещают бензойную кислоту (или ацетанилид) и примерно 10 мл воды. Смесь нагревают до начала кипения. При этом органическое соединение полностью не растворяется, и поэтому для полного его растворения добавляют небольшими порциями (по 1-2 мл) горячую воду и снова доводят раствор до кипения. Если раствор окрашен, его охлаждают, добавляют небольшое количество активированного угля (0,1 грамм).

Затем раствор кипятят и фильтруют в горячем виде с использованием воронки для горячего фильтрования. Если воронки для горячего фильтрования нет, можно воспользоваться следующим приемом: в чистый химический стакан наливают 2-3 мл воды, помещают воронку со складчатым фильтром в колбу и осторожно нагревают так, чтобы пары кипящей жидкости обогрели воронку, в которую приливают фильтруемый раствор, который должен быть все время горячим. Прозрачный раствор оставляют охлаждаться сначала на воздухе, за-

тем охлаждают водой со льдом. Выпавшие кристаллы отделяют отсасыванием при пониженном давлении на стеклянном фильтре (или на воронке с гвоздиком).

Внимание! Работа с вакуумными приборами должна проводиться в очках!

Затем кристаллы промывают холодной водой (2-3 мл), отжимают стеклянной пробкой или палочкой с расплюснутым концом на воронке, переносят на лист фильтровальной бумаги и отжимают, затем оставляют сушиться на воздухе, предохраняя от попадания пыли.

Определяют выход и температуру плавления очищенного вещества.

2. Возгонка бензойной кислоты

Цель работы: познакомиться с методом очистки некоторых веществ с помощью возгонки. Метод основан на способности данных веществ к сублимации – способности переходить из твердого в газообразное состояние.

Реактивы и оборудование: бензойная кислота, чашка фарфоровая, воронка химическая.

Для очистки бензойную кислоту помещают в фарфоровую чашку, накрытую кружком фильтровальной бумаги с проделанными в нем отверстиями (0,5-1 мм). Сверху чашку накрывают перевернутой воронкой подходящего диаметра. Носик воронки необходимо закрыть ватным тампоном. Края фильтровальной бумаги не должны выступать за края чашки.

Медленно нагревают фарфоровую чашку, бензойная кислота осаждается в виде блестящих игольчатых кристаллов.

Определяют выход и температуру плавления очищенной бензойной кислоты.

3. Тонкослойная хроматография. Анализ смеси гидразонов.

Цель работы: познакомиться с методом аналитической тонкослойной хроматографии (ТСХ)

Хроматография (от греч. χρώμα - цвет) — метод разделения и анализа смесей веществ. Основан на распределении веществ между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюентом).

Реактивы и оборудование: Пластинки "Silufol", смесь растворителей (гептан-эфир-хлороформ, 3:1:1), стеклянный стакан 50-100 мл, часовое стекло или чашка, тонкие капилляры 5-10 штук, анализируемая смесь веществ.

На пластинке размером 20*40 мм проводят карандашом черту на расстоянии 5 мм от короткой стороны, наносят на черту тонкими капиллярами четыре капли растворов стандартных веществ и исследуемой смеси, содержащей два из этих веществ (смесь выдает преподаватель). Диаметр цветных пятен на пластинке должен быть не более 2 мм, расстояние между пятнами - 5 мм.

Помещают пластинку с нанесенными растворами в стакан объемом 25-30 мл, в который налита смесь гептан-эфир-хлороформ на высоту не более 3 мм. Закрывают стакан часовым стеклом и следят за прохождением фронта растворителя. После того, как растворитель поднимется почти до верха пластинки, ее вынимают и быстро отмечают положение фронта растворителя. Измеряют длину пробега пятен (x) и фронта растворителя (y), определяют их соотношение и определяют качественный состав исследуемой смеси.

4.Разделение смеси ферроцена и ацетилферроцена

Цель работы: познакомиться с методом препаративной колоночной хроматографии

Реактивы и оборудование: Оксид алюминия «для хроматографии», петролейный эфир, диэтиловый эфир, смесь ферроцена и ацетилферроцена для разделения, хроматографическая колонка, пластинки "Silufol".

В сухую чистую бюретку или колонку диаметром 8-10 мм помещают небольшой тампон из ваты, насыпают окись алюминия "для хроматографии" на высоту 6 см, утрамбовывают ее, слегка постукивая по бюретке куском толстостенного вакуумного каучука. Над слоем оксида алюминия помещают второй ватный тампон для предохранения от взмучивания при последующем добавлении в колонку растворов хроматографируемых веществ.

Растворяют 0,1-0,2 г смеси ферроцена и ацетилферроцена в 8-10 мл петролейного эфира. Постарайтесь максимально полно растворить хроматографируемые соединений, для этого перемешивайте смесь и петролейный эфир в течение нескольких минут. Но учтите, что в смеси могут содержаться нерастворимые в петролейном эфире примеси. Если они останутся в осадке – ничего страшного.

Внимание! *Петролейный и диэтиловый эфиры относятся к легковоспламеняющимся жидкостям – ЛВЖ. Рядом не должно быть открытого огня!*

Полученный раствор выливают в колонку. По мере прохождения раствора по колонке появляется желто-

оранжевая зона ферроцена, которая спустя некоторое время полностью отделяется от более темно-окрашенного основного слоя. Когда уровень раствора опустится до верхнего тампона, осторожно добавляют петролейный эфир порциями по 2-3 мл. После того, как весь окрашенный в оранжевый цвет раствор ферроцена в петролейном эфире перейдет в приемник, и из колонки начнет поступать бесцветный элюат, петролейный эфир прекращают добавлять, дают его уровню опуститься до верхнего тампона, заменяют приемник и осторожно приливают в колонку диэтиловый эфир, которым вымывают в другой приемник ацетилферроцен. Растворители из обоих растворов отгоняют на роторном испарителе.

Определяют массу выделенных ферроцена и ацетилферроцена и их температуру плавления. По литературным данным т.пл. ферроцена 172-173°C, ацетилферроцена 85-86°C.

Чистоту разделения можно проверить с помощью ТСХ. На пластинку для ТСХ наносят три капли: первая - раствор смеси ферроцена и ацетилферроцена в петролейном эфире, вторая - раствор чистого ферроцена в петролейном эфире и третья - раствор чистого ацетилферроцена в диэтиловом эфире. В качестве растворителя (элюента) используют смесь петролейного и диэтилового эфира (1:1 по объему)

Препаративное разделение прошло хорошо, если после хроматографии образцов ферроцена и ацетилферроцена на пластинке имеется только одно пятно

5. Синтез циклогексена

Цель работы: познакомиться с методом перегонки, освоить приемы работы с концентрированной серной кислотой, научиться работать с делительной воронкой, научиться определять показатель преломления вещества.

Реактивы и оборудование: циклогексанол - 10 мл, конц. серная или фосфорная кислота, натрий хлористый, кальций хлористый прокаленный, круглодонная колба на 50 мл, короткий дефлегматор (4-5 "елочек"), прямой холодильник, 2 маленьких приемника, аллонж, делительная воронка.

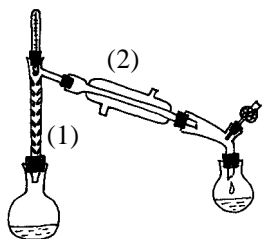
Перед началом работы необходимо выписать константы исходных веществ – циклогексанола и серной кислоты (т. кип., растворимость в воде, плотность), написать уравнения основной и побочных реакций, рассчитать теоретический выход продукта, заполнить таблицу «Расчет синтеза».

Внимание! Все этапы работы проводятся в вытяжном шкафу, включая первый этап мытья посуды!!

В круглодонную колбу вносят 10 мл циклогексанола в 0,5 мл конц. серной кислоты (вместо серной кислоты можно использовать фосфорную). Собирают прибор для перегонки (Рис. 1), снабдив колбу дефлегматором (1), термометром, нисходящим холодильником (2) и приемником, охлаждаемым льдом.

Внимание! При сборке прибора соблюдать максимальную осторожность, не делать резких движений. Стек-

лянная посуда хрупка и дорога. Перед началом нагревания показать собранный прибор преподавателю!



Аллóнж (от фр. *allonge* — удлинитель, надставка) — конструктивный элемент химических приборов. Применяется при перегонке для соединения холодильника с приёмником.

Рис.1. Прибор для перегонки

Реакционную смесь нагревают на песчаной бане до 150-160°C (измеряют температуру песчаной бани) и медленно собирают охлаждающийся циклогексен в приемник. Через 1,5-2 часа нагревание прекращают, прибавляют к дистилляту твердый хлорид натрия до образования насыщенного раствора (до прекращения растворения соли), отделяют циклогексен в делительной воронке, сушат его прокаленным хлоридом кальция и, предварительно отфильтровав осушитель, перегоняют.

Получают по методике 5 г циклогексена с т.кип. 84°C, $n_D^{20} = 1,4465$.

6. Синтез бромэтана

Цель работы: научиться рассчитывать синтез, продолжить освоение метода синтеза с одновременной отгонкой продукта, получить навык работы с легкокипящими жидкостями.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт 15 мл, конц. серная кислота 27 мл, бромид калия 23 г, колбы на 25, 50 и 100 мл, дефлегматор, термометр, прямой холодильник, аллонж, два приемника, делительная воронка.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл вливают 15 мл этилового спирта, добавляют 12 мл воды и при постоянном встряхивании и охлаждении (20°C) постепенно приливают 27 мл конц. H_2SO_4 . Затем при перемешивании присыпают 23 г бромида калия, предварительно тонко измельченного в ступке.

Внимание! Не перепутайте порядок смешивания реактивов!

Колбу соединяют с дефлегматором и длинным нисходящим холодильником, к которому присоединяют аллонж и приемник. Бромэтан очень летуч, поэтому погон собирают в воду, погрузив в нее конец аллонжа примерно на 1 см. Реакционную смесь нагревают на песчаной или воздушной бане до тех пор, пока в приемник не перестанут переходить опускающиеся на дно маслянистые капли этилбромида. Если реакционная смесь в колбе начинает слишком пениться, то на короткое время нагревание прекращают.

После окончания выделения бромэтана отделяют его от большей части воды декантацией (т.е. аккуратно

сливают воду). Остатки воды отделяют в делительной воронке и переливают нижний слой в сухую колбу на 25 мл. Для отделения от примеси диэтилового эфира, образующегося в процессе реакции, к бромэтану при охлаждении колбы смесью льда с солью по каплям при встряхивании приливают серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя под бромэтаном (около 5 мл). Весь эфир при этом растворяется в серной кислоте и одновременно происходит высушивание бромэтана. Осторожно переливают смесь через воронку в сухую делительную воронку, отделяют нижний слой кислоты, а бромэтан осторожно переливают в предварительно охлажденную круглодонную колбу емкостью 50 мл, которую соединяют с дефлегматором, нисходящим холодильником, аллонжем и сухим приемником, охлаждаемым холодной водой. **Прибор готовят заранее.**

Колбу с бромэтаном нагревают на водяной бане и собирают вещество в предварительно взвешенный приемник. Выход по методике 16 г, n_D^{20} 1.4239.

7. Синтез нитробензола

Цель работы: освоить приемы работы с концентрированной азотной кислотой, продолжить освоение методов выделения и очистки веществ.

Реактивы и оборудование: бензол - 9 мл, конц. азотная кислота - 10 мл, конц. серная кислота - 12.5 мл, карбонат натрия 5-8%-ный раствор, хлорид кальция прокаленный, круглодонная колба (100-150 мл), обратный холодильник, коническая колба, делительная воронка, насадка Вюрца, прямой холодильник, аллонж, 2 приемника на 25-30 мл.

Внимание! Перед началом работы вспомните правила ТБ при работе с концентрированными кислотами!

Приготовление нитрующей смеси: в коническую колбу емкостью 50 мл вливают 12.5 мл конц. серной кислоты и к ней осторожно, небольшими порциями при встряхивании добавляют 10 мл конц. азотной кислоты. **(Тяга, очки!)**

Внимание! Не перепутайте порядок вливания кислот. Может произойти резкое выделение оксидов азота, расплескивание нитрующей смеси

В круглодонную колбу с воздушным холодильником вливают бензол и постепенно, *небольшими* порциями добавляют нитрующую смесь, охлажденную до комнатной температуры. После каждого прибавления колбу с воздушным холодильником встряхивают.

Температура смеси не должна превышать 60°C (при более высокой температуре образуется динитробензол). В случае необходимости колбу охлаждают водой. После прибавления всей нитрующей смеси колбу помещают в водяную баню, нагретую до 60°C и ведут реакцию при этой температуре в течение 30 мин, часто и энергично перемешивая жидкость. Затем реакционную смесь выливают в коническую колбу на 250 мл, содержащую 150 мл воды, перемешивают жидкость, охлаждают, и при помощи делительной воронки отделяют слой нитробензола.

Нитробензол промывают в делительной воронке 5-8%-ным раствором карбоната натрия от кислот до исчезновения кислой реакции на лакмус.

Внимание! Будьте осторожны, выделяется углекислый газ!

Водой промывать не рекомендуется из-за образования трудноразделимой стойкой эмульсии. Промытый нитробензол для высушивания переливают в круглодонную колбу на 50 мл, добавляют несколько кусочков прокаленного хлорида кальция и нагревают колбу с обратным воздушным холодильником при 60°C до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. Можно оставить с осушителем до следующего раза.

Нитробензол переливают в перегонную колбу с воздушным холодильником (*почему опасно охлаждать холодной водой?*) и перегоняют с насадкой Вюрца, нагревая колбу на сетке. После отгонки непрореагировавшего бензола собирают нитробензол при температуре 204-207°C в чистую сухую колбочку.

Внимание! Досуха отгонять нельзя (почему?).

Нитробензол - слегка желтоватая жидкость с запахом горького миндаля. Выход по методике 11 г (89% от теории), n_D^{20} 1.5530.

8. Получение красителей

8а. Синтез метилоранжа

Цель работы: провести реакции диазотирования и азосочетания, познакомиться со структурной формулой метилоранжа и с причинами изменений его окраски в кислой и щелочной средах. Работа дает возможность оценить, насколько аккуратно работают учащиеся и точность соблюдения методики.

Реактивы и оборудование: гидроксид натрия - 1,2 г, сульфаниловая кислота двухводная - 2,1 г, нитрит натрия - 0,8 г, конц. серная кислота - 1,2 мл, диметиланилин - 1,25 мл, соляная кислота 1 М раствор, вода, лёд, стакан химический на 50 мл.

Растворяют 0,4 г едкого натра в 5 мл воды и при нагревании в полученный раствор вносят сульфаниловую кислоту (2,1 г из расчета на двухводную). После растворения всей кислоты жидкость должна иметь щелочную реакцию по лакмусу. К полученному раствору прибавляют 0,8 г нитрита натрия.

Полученный раствор охлаждают до 10°C и приливают при постоянном перемешивании к смеси 1,2 мл концентрированной серной кислоты, 8 мл воды и 10 г толченого льда.

Полученную диазобензолсульфо кислоту сочетают с диметиланилином следующим образом: растворяют 1,25 мл диметиланилина в 1 мл 1 М HCl, охлаждают льдом, и к полученному раствору приливают раствор

дiazобензолсульфокислоты. К смеси прибавляют раствор 0,8 г NaOH в 8 мл воды.

Через час выделившуюся в виде оранжево-красных листочков натриевую соль красителя отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды.

Выход по методике 2,8 г.

86. Синтез флуоресцеина

Цель работы: освоить метод сплавления твердых реагентов в тигле, познакомиться со структурной формулой флуоресцеина и взаимосвязью её с явлением флуоресценции.

Реактивы и оборудование: фталевый ангидрид - 1,5 г, резорцин - 2,3 г, цинк хлористый - 0,7-1 г, кислота соляная 2-3%, банка металлическая.

Почему реакцию проводят в металлической банке?

Тщательно растирают в ступке смесь фталевого ангидрида с резорцином и нагревают смесь на песчаной бане при 180°C. В качестве сосуда для нагревания можно взять небольшую чистую сухую консервную банку. Когда смесь расплавится, в нее при перемешивании вносят хлорид цинка, предварительно обезвоженный плавлением и затем измельченный в порошок. Затем температуру бани поднимают до 210°C и нагревание продолжают до тех пор, пока масса не станет абсолютно твердой, для этого требуется 1-2 ч.

Охлажденный хрупкий плав извлекают из банки, откалывая его каким-либо острым инструментом, тонко измельчают и кипятят 10 мин в фарфоровой чашке с 20 мл 2-3%-ной соляной кислоты.

Флуоресцеин отфильтровывают от водного раствора, промывая водой до тех пор, пока фильтрат не перестанет показывать кислую реакцию и сушат.

Выход почти количественный (~ 100 %).

Несколько крупинок препарата растворяют в водном растворе аммиака, разбавляют водой и наблюдают интенсивную флуоресценцию полученного раствора.

Литература

Лукашев Н.В., Дайнеко В.И., Казеннова Н.Б. Методические разработки к практическим работам по органической химии для школ с углубленным изучением химии. М.: МГУ, ХимФак, 1986 - 56 стр.