

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПЕТРА ВЕЛИКОГО»**

**Институт биомедицинских систем и биотехнологий
Высшая школа биотехнологий и пищевых производств**

**Методические указания
по организации и проведению лабораторных работ по дисциплине
«Биоорганическая химия»**

**Направление подготовки 19.03.01 «Биотехнология» и 19.03.04 «Технология
продукции и организация общественного питания»**

Квалификация (степень) выпускника - бакалавр

**Наименование ООП 19.03.01 «Биотехнология» и 19.03.04 «Технология
продукции и организация общественного питания»**

Форма обучения - очная, очно-заочная, заочная

**Санкт-Петербург
2020 г.**

Авторы:

Л.М. Попова, д.х.н, профессор, профессор ВШБиПП, Е.И. Почкаева, зав. лабораторией ВШБиПП

Л.М. Попова, Е.И. Почкаева, Ю.Г. Базарнова Методические указания по организации и проведению лабораторных работ по дисциплине «Биоорганическая химия»: под редакцией директора ВШБиПП, д.т.н., профессора Базарновой. – СПб., 2020. – 31 с.

Методические указания одобрены на заседании Высшей школы биотехнологий и пищевых производств ИБСиБ, протокол № 9 от 30.04.20

Методические указания составлены в соответствии с учебным планом и рабочей программой дисциплин(ы) «Биоорганическая химия» и предназначены для студентов УГСН 19.00.00 «Промышленная экология и биотехнологии», обучающихся по образовательным программам бакалавриата.

Содержание

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА.....	4
1. Основные правила работы в лаборатории биоорганической химии	5
1.1 Техника безопасности при работе с органическими веществами.....	6
1.2 Критерии и контроль чистоты продуктов органического синтеза.....	8
1.3 Оформление результатов лабораторной работы.....	9
Лабораторная работа №1. Очистка бензойной кислоты методом кристаллизации.....	10
Лабораторная работа №2. Экстракция.....	18
Лабораторная работа №3. Этилбромид.....	22
Лабораторная работа №4. Изоамилацетат (Уксусноизоамиловый эфир).....	25
Лабораторная работа №5. Уксусноэтиловый эфир.....	27
Лабораторная работа №6. Бензойная кислота.....	30
Лабораторная работа №7. Пентаацетат β -D-глюкозы (1,2,3,4,6-пента-O-ацетил- β -D-глюкопираноза).....	32
СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	34

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Методические указания по организации и проведению лабораторных работ по дисциплине «**Биоорганическая химия**» предназначены для подготовки бакалавров, обучающихся по УГСН 19.00.00 «Промышленная экология и биотехнологии».

Цель лабораторного практикума – ознакомить студентов со свойствами органических соединений, освоить практические навыки осуществления выделения, очистки и идентификации продуктов органического синтеза, а также правила пользования справочной литературой в области органической химии и смежных областей прикладной химической науки.

Настоящие методические указания включают лабораторные работы, которые позволят студентам закрепить теоретические знания, полученные ими в результате освоения лекционного материала, и направлены на формирование следующих компетенций:

ОПК-2: Способен применять основные принципы и методы естественных наук для решения задач профессиональной деятельности;

ИД-5 ОПК-2: Использует базовые знания в области биоорганической химии для решения задач профессиональной деятельности.

В результате выполнения лабораторных работ по дисциплине «**Биоорганическая химия**» студенты должны:

Знать строение, свойства, способы получения, генетическую связь различных классов органических веществ;

Уметь составлять уравнения взаимодействия органических веществ.

1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Для проведения лабораторных работ каждому студенту выделяется рабочая зона на лабораторном столе, которая включает три штатива с набором лапок, колец и зажимов. Необходимые для выполнения работ нагревательные приборы, в том числе, электроплитки, размещаются в специально отведенном для этого месте.

Рабочее место должно быть свободным от посторонних предметов. На столе должны находиться только необходимая химическая посуда и реактивы. Студент обязан иметь при себе рабочую одежду – хлопчатобумажный халат, а также полотенце или чистую тряпку.

В лабораториях обычно используют стеклянную посуду: стаканы, колбы, холодильники, дефлегматоры, делительные воронки, хлоркальциевые трубки, термометры. Они изготавливаются, как правило, из специального стекла, которое устойчиво к кислотам, щелочам и большинству химических реагентов, обладает сравнительно небольшим коэффициентом линейного расширения. Посуда из стекла очень удобна – она прозрачна, хорошо моется и сушится. Основным ее недостатком является довольно высокая хрупкость.

При выполнении лабораторных работ следует использовать только чистую и целую (без трещин и сколов) химическую посуду. Иногда необходимо иметь сухую посуду. Это особенно важно, если в ней будут проводиться реакции, протекающие в отсутствие следов влаги.

Использованную во время работы посуду необходимо сразу же вымыть и сдать лаборанту. Грязную посуду обычно моют теплой водой с применением мыла или стирального порошка. При этом используют различные щетки и ерш. Стеклянная посуда может считаться чистой, если на ее стенках вода образует равномерную пленку.

Для очистки посуды от нерастворимых в воде органических веществ можно использовать органические растворители: спирты, ацетон, хлороформ и др., а затем воду с мылом. Если посуду невозможно отмыть водой и органическими растворителями, то ее моют хромовой смесью (бихромат калия и серная кислота).

Перед тем как приступить к выполнению лабораторной работы, необходимо внимательно изучить методику синтеза (пропись), по которой будет проводиться работа, изучить свойства получаемого вещества и исходных соединений.

Необходимо помнить, что практически все органические вещества в той или иной степени ядовиты, большинство из них являются горючими веществами, а некоторые взрывоопасны. Поэтому, работая в лаборатории биоорганического синтеза, необходимо строго соблюдать основные правила техники безопасности.

1.1 Техника безопасности при работе с органическими веществами

1. Студенты приступают к работе в лаборатории только в присутствии: преподавателя или лаборанта/заведующего лабораторией. Запрещается выполнять лабораторные работы вне присутствия преподавателя или учебно-вспомогательного персонала.
2. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать тишину, чистоту и порядок на своем рабочем месте. Нельзя оставлять действующую установку без присмотра.
3. Прежде чем произвести отбор пробы любого вещества, внимательно прочитайте надпись на этикетке емкости, в которой содержится вещество.
4. Нельзя брать химические реактивы руками. Сыпучие реактивы отбирают сухим чистым шпателем или ложкой, жидкости – отмеряют цилиндром.
5. В лаборатории нельзя пить воду и принимать пищу.
6. Запрещается выливать в раковины органические вещества, концентрированные кислоты и щелочи. Для слива этих веществ в вытяжном шкафу располагаются специальные емкости.
7. Не разрешается бросать в раковину бумагу, вату, разбитое стекло. Эти материалы выбрасывают в специально отведенную для этого емкость.
8. Работать с ядовитыми, раздражающими органы дыхания и сильно пахнущими веществами необходимо только в вытяжном шкафу при хорошо действующей вентиляции.

9. Легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) и горючие жидкости (ГЖ) нельзя нагревать на плитке в открытом сосуде. ЛВЖ и ГЖ нагревают при необходимости на водяной бане в колбе с обратным холодильником.
10. При нагревании реакционной смеси или при перегонке органических жидкостей нельзя наглухо закрывать прибор. Приборы для синтеза и для перегонки должны сообщаться с атмосферой. Несоблюдение этого правила может привести к взрыву.
11. При перегонке жидкостей для равномерного кипения используют пористые тела («кипелки»). Перегонять жидкости без кипелок или бросать кипелки в горячую жидкость категорически запрещается. Кипелки помещают в жидкость перед началом нагревания.
12. Колбу для перегонки заполняют жидкостью не более $2/3$ объема. При перегонке ЛВЖ обязательно используют холодильники с водяным охлаждением. Нельзя перегонять жидкость досуха – это может привести к взрыву.
13. Работать с концентрированными кислотами и щелочами следует осторожно и аккуратно. При разбавлении кислоты необходимо при перемешивании небольшими порциями кислоту прибавлять к воде, а не наоборот. Глаза при этом должны быть защищены очками или маской из органического стекла.
14. При попадании кислоты на кожу нужно быстро промыть пораженное место струей воды, а затем – 2-3 %-м раствором соды. При попадании концентрированных щелочей на кожу необходимо хорошо промыть пораженное место водой, а затем 2-3 %-м раствором уксусной кислоты. При случайном попадании кислоты или щелочи в глаза тотчас промыть их большим количеством воды, а затем обработать тампоном, смоченным в растворе соды или борной кислоты, и вновь промыть водой.
15. При работе с бромом, ртутью, металлическим натрием, а также при работе с сосудами под давлением, перегонке под вакуумом, при работе со сжатыми газами из баллонов необходимо ознакомиться со специальными инструкциями для работы с такими веществами и установками.
16. Приступая к работе в лаборатории, надо детально ознакомиться с имеющимися средствами пожаротушения (ящик с песком, огнетушитель) и

аптечкой с набором необходимых средств оказания первой помощи, а также с их местонахождением.

17. При возникновении пожара необходимо сразу же отключить в лаборатории вентиляцию и подачу электроэнергии, принять меры по ликвидации загорания. Если загорелся эфир, бензол, бензин и др. ЛВЖ, пламя тушить песком или накрыть одеялом, предотвратив доступ кислорода. В случае воспламенения одежды необходимо немедленно набросить на пострадавшего халат, одеяло, куртку. При необходимости вызвать пожарную команду по телефону 01 или 112.
18. Закончив работу в лаборатории, необходимо выключить электроплитку, вымыть лабораторную посуду, остатки химических веществ сдать преподавателю или учебно-вспомогательному персоналу на слив, убрать рабочее место и сдать его преподавателю или лаборанту.
19. После работы необходимо тщательно вымыть руки.

1.2 Критерии и контроль чистоты продуктов органического синтеза

Каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими свойствами, которые чаще всего зависят от давления и температуры. Из этих физических свойств проще всего определяются температура плавления, температура кипения, показатель преломления и плотность, поэтому в химической литературе, учебниках, справочниках и специальных таблицах при описании отдельных соединений всегда приводятся эти физические константы.

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 – плотность, температуру кипения и показатель преломления.

Для вновь синтезированных веществ дополнительным критерием чистоты являются результаты элементного анализа, соответствующие теоретическим расчетам. В обоих случаях индивидуальность соединения подтверждается данными тонкослойной хроматографии (ТСХ).

1.3 Оформление результатов лабораторной работы

Результаты лабораторной работы следует записывать по следующей форме (на развороте).

Левая страница

Название лабораторной работы

№/ п/п	Исходные вещества, г (моль)	Условия реакции (Т, °С, время, ч)	Наблюдения

Правая страница

Уравнения реакций	Выводы

Лабораторная работа №1

Очистка бензойной кислоты методом кристаллизации

Количество часов: 4 часа

Цель работы: овладеть навыками очистки твердых органических веществ от примесей методом кристаллизации и определения температуры плавления.

Порядок выполнения работы

Реактивы: бензойная кислота 9-12 г; дистиллированная вода 100-200 мл.

Посуда и оборудование: химический стакан 2 шт. на 500 и 750 мл; коническая воронка; коническая колба на 250 мл; цилиндр 100 мл; колба Бунзена, воронка Бюхнера; стеклянная палочка; электроплитка; стеклянный капилляр; прибор для определения $t_{пл}$.

Задание на выполнение ЛР:

1. Провести кристаллизацию загрязненной бензойной кислоты.
2. Определить температуру плавления очищенной бензойной кислоты.

Кристаллизация — один из важнейших методов очистки твердых веществ. Он основан на различной растворимости очищаемого вещества и загрязняющих его примесей, а также на различной растворимости очищаемого вещества в горячем и холодном растворителе. Кристаллизация включает в себя следующие этапы:

1. выбор растворителя;
2. приготовление насыщенного горячего раствора;
3. предварительное удаление примесей;
4. фильтрование горячего раствора для нерастворившихся примесей (часто от прибавляемого для очистки активированного угля);
5. охлаждение раствора (кристаллизация вещества);
6. отделение образовавшихся кристаллов от маточного раствора фильтрованием;
7. промывка кристаллов чистым растворителем;

8. сушка кристаллов;
9. контроль чистоты перекристаллизуемого продукта по температуре плавления.

1. Выбор растворителя

Растворитель должен хорошо растворять очищаемое соединение при нагревании и плохо при охлаждении. Примеси либо вообще не должны растворяться (в этом случае их удаляют фильтрованием горячего раствора), либо должны обладать более высокой растворимостью по сравнению с очищаемым веществом даже при охлаждении. Растворитель не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом. Нередко очищаемый продукт содержит несколько примесей, сильно различающихся по своей химической природе и растворимости. Чтобы добиться необходимого снижения растворимости, к этому растворителю добавляют второй, неограниченно с ним смешивающийся и плохо растворяющий очищаемое соединение. Выбор растворителя, а также определение необходимого его количества проводят с помощью пробирочных опытов. Небольшую навеску очищаемого вещества растворяют в минимальном количестве исследуемого кипящего растворителя или смеси растворителей, затем приблизительно оценивают полноту выделения кристаллов при охлаждении.

Растворимость веществ, как правило, сильно увеличивается с повышением температуры раствора. Однако следует избегать применения растворителей с температурой кипения выше температуры плавления и выше температуры разложения очищаемых веществ.

При выборе растворителей руководствуются одним правилом: «подобное растворяется в подобном». Так, полярные соединения, как правило, лучше растворимы в полярных растворителях, таких как вода, спирты, кетоны, сложные эфиры, кислоты и т.д. Неполярные соединения лучше растворимы в неполярных растворителях, таких как бензол, гексан, четыреххлористый углерод и т.д.

2. Приготовление насыщенного горячего раствора

Для растворения веществ в воде используют химические стаканы или химические колбы, обогреваемые непосредственно на электроплитке.

Если растворимость очищаемого вещества в кипящей воде неизвестна, ее приблизительно определяют, растворяя небольшую навеску в пробирке. Затем, пользуясь результатами определения, и отвешенному количеству очищаемого соединения приливают несколько меньшее, чем требуется для образования насыщенного раствора, количество воды. Смесь при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой доводят до кипения. Затем к ней небольшими порциями приливают воду (каждый раз доводя раствор до кипения) до тех пор, пока очищаемое вещество полностью не растворится. При этом следует иметь в виду, что растворение может происходить очень медленно, особенно если растворяемый продукт содержит крупные кристаллы и комки. В веществе могут присутствовать также нерастворимые примеси. В этом случае, если при добавлении дополнительных порций воды количество нерастворившегося вещества не уменьшается, следует прекратить прибавление воды. Затем полученный горячий раствор фильтруют.

Растворение веществ в органических растворителях ведут по той же методике, что и в воде. Однако, учитывая токсичность и пожароопасность большинства органических растворителей, все операции производят в колбе, снабженной обратным холодильником. В этом случае растворитель, необходимый для полного растворения вещества, приливают небольшими порциями через обратный холодильник.

3. Удаление примесей и очистка растворов

Очень загрязненные вещества, особенно содержащие смолистые примеси, довольно трудно очистить кристаллизацией. В подобных случаях растворы очищаемых веществ обрабатывают адсорбентами. Растворный в порошок адсорбент, например, активированный уголь, который осторожно, небольшими порциями присыпают к насыщенному раствору, имеющему тем-

пературу значительно ниже температуры кипения, иначе возможно бурное вскипание жидкости и выброс ее из колбы. Чтобы адсорбция прошла полнее, раствор некоторое время кипятят с углем. Затем проводят горячее фильтрование.

Количество сорбента зависит от степени загрязнения и составляет обычно 0.5-2 % от массы очищаемого вещества. Необходимо учитывать, что уголь в той или иной мере адсорбирует практически любое соединение, поэтому применение избыточного его количества может привести к потере основного вещества.

Адсорбционная способность активированного угля по отношению к различным примесям и в различных растворителях неодинакова. Являясь неполярным гидрофобным адсорбентом, он хорошо поглощает растворенные вещества из водных растворов и полярных жидкостей – спиртов, сложных эфиров, амидных растворителей. Для удаления примесей из малополярных и неполярных, например, углеводородных растворителей, в которых активированный уголь не всегда достаточно эффективен, используют активный оксид алюминия или порошкообразный силикагель.

4. Фильтрование горячего раствора

Фильтрование горячего насыщенного раствора надо проводить возможно быстрее, чтобы предотвратить потери вещества за счет его кристаллизации на фильтре или в трубке воронки. Для этого обыкновенную воронку помещают в специальный обогреваемый кожух, который заполняют горячей водой. После того как воронка прогреется, смачивают фильтр чистым растворителем и фильтруют горячий раствор обычным образом.

При работе с водными растворами удобно нагревать фильтровальную воронку парами фильтруемого раствора (точнее парами воды). Для этого в стакан, в который предполагают отфильтровать насыщенный раствор очищаемого вещества, наливают столько воды, чтобы толщина ее слоя была 0,5-1 см. Затем в стакан вставляют воронку, диаметр верхнего сечения которой

немного больше диаметра стакана. Воду доводят до кипения. После того как пары воды нагреют воронку, в нее помещают фильтр и фильтруют горячий раствор, не снимая при этом стакан с нагревательного прибора.

5. Осаждение кристаллов из раствора и их отделение

Для получения возможно более чистого продукта горячий насыщенный раствор охлаждают. Только после того, как температура раствора достигнет комнатной, его охлаждают холодной проточной водой. Более глубокого охлаждения с применением охлаждающих смесей следует избегать ввиду возможного выпадения в осадок примесей.

Особой тщательности требует работа с веществами, склонными образовывать пересыщенные растворы. При охлаждении растворов таких веществ кристаллы долго не выделяются, главным образом, из-за отсутствия центров кристаллизации. Некоторые соединения в отсутствие центров кристаллизации склонны выделяться в виде масла. Очистки вещества при этом, как правило, не происходит, даже если масло при дальнейшем понижении температуры затвердевает. В этих случаях применяют стимулирование кристаллизации, например, «введение затравки», т.е. внесение в охлаждаемый раствор несколько чистых кристаллов подвергаемого очистки вещества. Такие кристаллы иногда удается получить, испарив на часовом стекле несколько капель данного раствора. Кристаллизацию вызывает также интенсивное потирание стеклянной палочкой о внутренние стенки кристаллизатора.

После окончания кристаллизации выпавший продукт отфильтровывают на воронке Бюхнер (рис. 4) путем отсасывания под уменьшенным давлением. Кристаллы тщательно промывает на фильтре небольшими порциями холодного чистого растворителя. Назначение промывки не только в отделении маточного раствора, но и в удалении адсорбированных на поверхности кристаллов примесей.

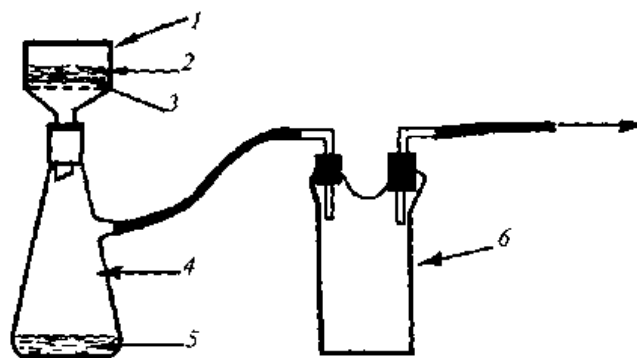


Рис. 4. Схема прибора для фильтрования при уменьшенном давлении: 1 — воронка Бюхнера, 2 — осадок, 3 — бумажный фильтр, 4 — колба Бунзена, 5 — фильтрат, 6 — склянка Вульфа

Выделенный кристаллический продукт после фильтрования и промывки сушат, затем определяют его температуру плавления.

6. Определение температуры плавления

Одним из критериев чистоты твердого органического вещества является температура плавления. Органическое вещество считают чистым, если оно имеет четко выраженную температуру плавления, т.е. разность между температурой, при которой появляется жидкая фаза, и температурой полного расплавления вещества не превышает 1 °С. Загрязненные вещества плавятся в сравнительно широком температурном диапазоне. Кроме того, даже при незначительном загрязнении вещества температура его плавления резко понижается.

Для определения температуры плавления вещество помещают в стеклянный толстостенный капилляр диаметром 0,8-1 мм, запаянный с одного конца. Для этого открытым концом капилляра набирают небольшое количество тщательно высушенного и тонко измельченного вещества. Чтобы сместить набранное вещество на дно капилляра и утрамбовать, капилляр бросают несколько раз запаянным концом вниз через вертикально стоящую на столе трубку диаметром около 10 мм и длиной 50-60 см. Плотный слой вещества в капилляре должен быть высотой 2-3 мм.

Определяя температуру плавления, следует фиксировать температурный интервал от появления жидкой фазы до полного расплавления вещества

в капилляре. Этот интервал и характеризует температуру плавления вещества.

Кроме того, можно использовать другой прибор: колбу прибора Ротта заполняют глицерином, концентрированной серной кислотой или высококипящим силиконовым маслом (рис. 5).

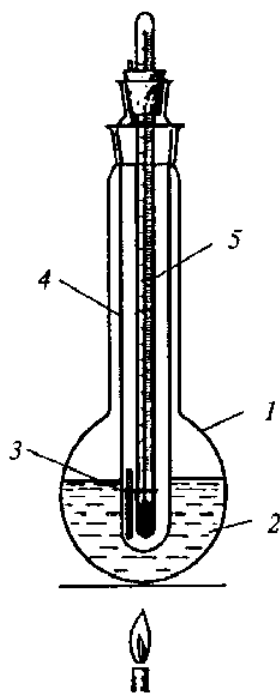


Рис. 5. Прибор Рота для определения температуры плавления:
1 — колба, 2 — теплоноситель, 3 — капилляр, 4 — пробирка, 5 — термометр

Термометр закрепляют в резиновой пробке, которую вставляют в специальную пробирку, присоединяемую на шлифах к горлу колбы. Два приготовленных капилляра закрепляют посредством резинового кольца по обе стороны термометра на уровне шарика так, чтобы было видно одновременно и шкалу термометра, и содержимое капилляра на просвет. Нагрев осуществляют сначала быстро, а когда показания термометра достигнут величины на 10-15 °С ниже температуры плавления, нагревание регулируют так, чтобы столбик ртути поднимался со скоростью не более 1-2 °С в минуту. Началом плавления считают изменение внешнего вида вещества (уплотнение, появление пузырьков воздуха между кусочками и т. п.). Отмечают температуру, при

которой все вещество превратится в жидкость. Интервал температур между началом и концом плавления тем меньше, чем чище вещество. На практике считается допустимым, если вещество плавится в пределах 1-2 °С. Для получения более точных результатов проводят повторное определение.

Температуру плавления также можно определять с помощью специального прибора ПТП.

Контрольные вопросы:

1. Какими методами очищают твердые органические вещества?
2. В чем сущность процесса кристаллизации твердых органических веществ?
3. Перечислите основные требования, которые предъявляют к выбору растворителей для кристаллизации вещества?
4. Перечислите основные правила работы со стеклянной посудой.
5. Какие вещества относятся к едким и ядовитым? Перечислите основные правила техники безопасности, которые необходимо соблюдать при работе с такими веществами.
6. Назовите средства пожаротушения в лаборатории биоорганического синтеза. Как и когда необходимо ими пользоваться?
7. Перечислите последовательность операций по определению температуры плавления вещества.
8. Что такое «горячее фильтрование» и как его применяют?
9. Перечислите основные правила техники безопасности при фильтровании под вакуумом.

Лабораторная работа №2

Экстракция

Количество часов: 4 часа

Цель работы: овладеть методами экстракции органических веществ из водной фазы растворителями, несмешивающимися с водой и навыками определения температуры плавления выделенного органического вещества.

Задание на выполнение ЛР:

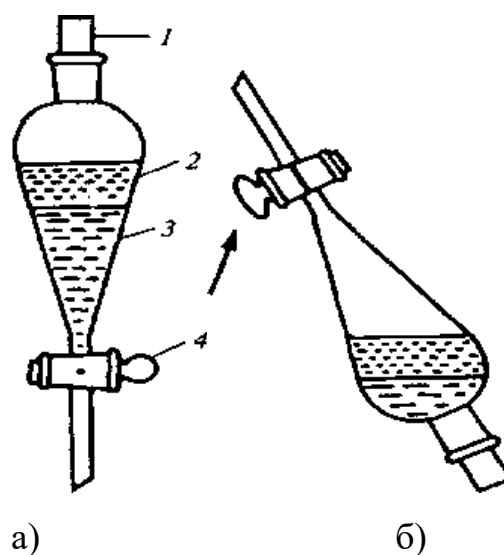
1. Провести экстракцию глицина (мочевины) из водного раствора растворителем, несмешивающимся с водой.
2. Определить температуру плавления глицина (мочевины).

Порядок выполнения работы

Реактивы: глицин (аминоуксусная кислота) или мочевины (карбамид) 3-5 г; этилацетат 50-60 мл; дистиллированная вода 50 -100 мл; прокаленный хлорид кальция.

Посуда и оборудование: Делительная воронка на 250 мл; химический стакан на 300 мл, сухая коническая колба на 250 мл; цилиндр 100 мл.

Для извлечения из водной фазы продуктов реакции используют экстракцию растворителями, не смешивающимися с водой. Выбор последних определяется полярностью экстрагируемого соединения. Разделение органической и водной фаз проводят с помощью делительных воронок с учетом плотностей экстрагента и водного раствора (рис. 6). Ни одну из полученных фаз не выбрасывают, пока продукт не будет выделен с ожидаемым выходом. Для выделения полярных веществ водную фазу перед экстракцией необходимо насыщать хлоридом натрия.



Поддерживайте в этом месте

Рис. 6. Экстрагирование жидкостей в делительной воронке:

а) — распределение вещества между двумя не смешивающимися растворителями:

1 — верхнее отверстие с пробкой, 2 — растворитель, 3 — экстрагируемое вещество в другом растворителе, 4 — кран;

б) — положение делительной воронки при стравливании избыточного давления

Наиболее целесообразно проведение экстракции в несколько приемов небольшими порциями экстрагента. Объединенные вытяжки промывают водой или предварительно, если необходимо, раствором кислоты или основания (чаще всего карбоната или гидрокарбоната натрия) для удаления примесей оснований или кислот, соответственно. После этого экстракт сушат над подходящим осушителем: безводные сульфаты натрия или магния, хлорид кальция и т.п. При этом экстрагируемое вещество и осушитель не должны взаимодействовать друг с другом.

В дальнейшем проводят либо дробную перегонку для жидких веществ, либо частичную отгонку (упаривание) растворителя с последующей кристаллизацией твердого вещества.

Ниже приведен перечень операций по осуществлению экстракции:

1. Растворение определенного количества органического вещества в воде.

2. Проведение экстракции органического вещества не менее 3 раз по 10-15 мл.
3. Отделение органической фазы от водной.
4. Осушка органической фазы прокаленным хлоридом кальция.
5. Отделение с помощью фильтрования органической фазы от осушителя.
6. Отгонка растворителя (см. лаб. работу 5) и определение температуры плавления (см. лаб. работу 2).

Экстракция твердых веществ

Для экстракции твердых веществ из твердых смесей, содержащих другие вещества, нерастворимые ни в органических растворителях, ни в воде, часто пользуются методом непрерывной экстракции в экстракторе Сокслета (рис. 7):

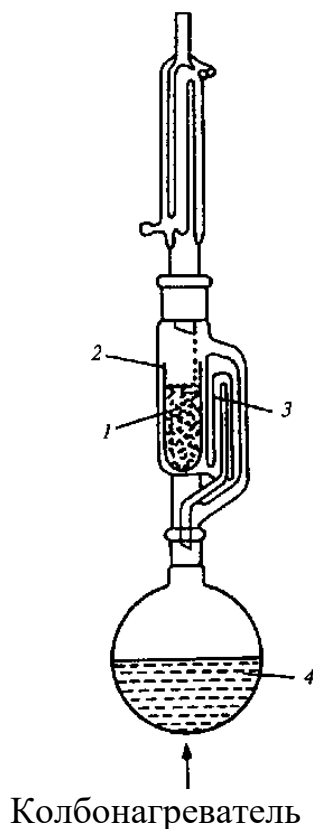


Рис. 7. Экстрактор Сокслета:

1 — экстрагируемое вещество, 2 — пористая гильза, 3 — трубка сифона, 4 — растворитель

В общем случае тщательно измельченную смесь твердых веществ перемешивают в растворителе, не растворяющем примеси, но обладающем растворяющей способностью по отношению к основному продукту. После фильтрования или декантирования получают раствор, который может быть упарен или подвергнут другим операциям с целью выделения вещества в чистом виде. Такой вид экстракции, проводимой при комнатной температуре, называется мацерацией, а при нагревании – дигерированием.

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность процессов экстракции и высаливания?
2. Как называется прибор для экстрагирования водных растворов органических соединений? Перечислите основные правила работы со стеклянной посудой.
3. В чем состоит сущность приемов мацерации и дигерирования?
4. Что подразумевается под операцией «декантирование»?
5. Как идентифицируются твердые и жидкие органические вещества?
6. Сформулируйте требования к осушителям для органических жидкостей.

Лабораторная работа № 3

Этилбромид

Количество часов: 4 часа

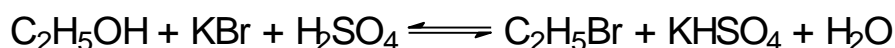
Цель работы: овладеть навыками синтеза алкилгалогенидов из соответствующих одноатомных спиртов с галогенидами щелочных металлов и концентрированной серной кислотой.

Задание на выполнение ЛР:

1. Приготовить реакционную смесь.
2. Нагреть реакционную смесь с одновременной отгонкой этилбромида.
3. Отделить этилбромид от воды (в делительной воронке).
4. Сушка этилбромида (CaCl_2)/
5. Перегнать этилбромид и определить его коэффициент преломления.
6. Вычислить выход этилбромида.

Порядок выполнения работы

В лабораторных условиях этилбромид получают взаимодействием этанола с бромоводородом, образующимся при действии серной кислоты на бромид калия:



Реактивы: спирт этиловый, 96 % 11 г (14 мл); калий бромистый 20 г; серная кислота, 94 % (d 1,83) 46 г (25 мл); хлорид кальция.

Посуда и оборудование: Колба круглодонная трехгорлая вместимостью 100 мл; холодильник Либиха; термометр; насадка Вюрца; колба коническая на 250 мл; алонж.

В данной работе для сдвига равновесия реакции производят постоянную отгонку образующегося этилбромида из реакционной смеси. Поэтому реакцию проводят в приборе для простой перегонки (рис.8).

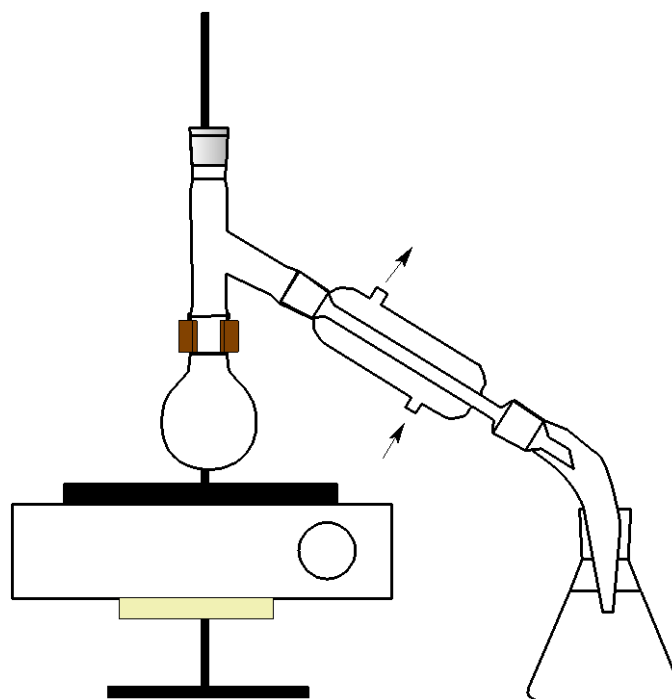


Рис.8. Установка для синтеза этилбромид

В круглодонную колбу вливают 14 мл спирта, добавляют 12 мл воды и при постоянном помешивании и охлаждении водой постепенно приливают 25 мл концентрированной серной кислоты. К смеси, имеющей температуру не выше комнатной, прибавляют бромид калия, а затем несколько «кипелок». Колбу снабжают насадкой Вюрца, верхнее отверстие которой закрывают пробкой, и соединяют с холодильником Либиха. На нижний конец холодильника надевают алонж. Так как этилбромид очень летуч, то для уменьшения потерь вследствие испарения погон собирают в холодную воду. В приемник (плоскодонную колбу вместимостью 100 мл) наливают воду и погружают в нее конец алонжа.

Реакционную смесь нагревают на электроплитке до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то нагревание на короткое время прерывают.

По окончании реакции содержимое приемника переносят в делительную воронку, закрепленную в штативе. После четкого расслоения органической и водной фаз нижний слой (этилбромид) открыванием крана сливают в плоскодонную колбу вместимостью 50 мл. Верхний водный слой сливают в канализацию. К этилбромиду для осушения добавляют несколько кусочков

прокаленного хлорида кальция и плотно закрывают корковой или резиновой пробкой. Через некоторое время (10-20 мин) этилбромид становится прозрачным, и его перегоняют.

Для перегонки собирают систему, состоящую из круглодонной колбы, насадки Вюрца, термометра, холодильника Либиха, алонжа и приемника. Осушенный этилбромид заливают в перегонную (круглодонную) колбу, помещают туда же несколько кипелок и производят перегонку этилбромида на горячей водяной бане. Этилбромид перегоняется в интервале температур 38-40 °С. Выход около 15 г.

Бромэтан применяется для синтеза тетраэтилсвинца (ТЭС) и входит в состав этиловой жидкости, обладающей антидетонационным и антиокислительным действием. Применяется также как алкилирующий агент, например, при получении этилбензола, как хладоагент, как медицинский препарат.

Примечание. Данную методику можно применить и для получения изопропилбромида.

Контрольные вопросы:

1. Перечислите области применения алкилгалогенидов.
2. Какие побочные реакции возможны при синтезе этилбромида?
3. Почему этилбромид собирают под слой воды?
4. Какова роль концентрированной серной кислоты в этой реакции?
5. Какие признаки свидетельствуют об окончании процесса?
6. Дайте описание схемы лабораторной установки.
7. Изложите порядок выполнения работы.

Лабораторная работа № 4
Изоамилацетат (Уксусноизоамиловый эфир)
Количество часов: 4 часа

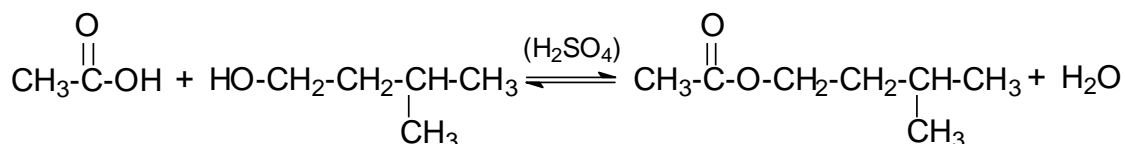
Цель работы: овладеть навыками синтеза сложных эфиров путем реакции этерификации одноатомных спиртов карбоновыми кислотами, катализируемой концентрированной серной кислотой.

Задание на выполнение ЛР:

1. Осуществить синтез изоамилацетата реакцией изоамилового спирта с уксусной кислотой в присутствии концентрированной H_2SO_4 .
2. Определить выход, температуру кипения и коэффициент преломления полученного изоамилацетата.

Порядок выполнения работы

Уксусноизоамиловый эфир получают с помощью реакции этерификации, то есть путем взаимодействия уксусной кислоты и изоамилового спирта, с удалением воды из зоны реакции:



Реактивы: уксусная кислота 15 г (14,3 мл); спирт изоамиловый 22,5 г (27,7 мл); серная кислота, 94 % (d 1,83); сульфат натрия безводный.

Посуда и оборудование: Колба круглодонная вместимостью 100 мл; обратный шариковый или холодильник Либиха; насадка Дина-Старка; колба коническая; делительная воронка; установка для простой перегонки.

В круглодонную колбу помещают 15 г уксусной кислоты, 22,5 г изоамилового спирта, 2-4 капли концентрированной серной кислоты (катализатор реакции этерификации) и несколько кипелок. Колбу соединяют с насадкой Дина-Старка и холодильником (рис. 9). Реакционную смесь кипятят, нагревая на электроплитке. Конденсат, стекающий из обратного холодильника, первоначально попадает в насадку, где происходит его расслаивание:

нижний слой — вода, верхний — органические вещества, нерастворимые в воде. Отбирая воду в насадку, сдвигают равновесие реакции вправо, в сторону образования сложного эфира. Реакция заканчивается, когда прекратится выделение воды в насадке. Количество выделившейся воды примерно равно рассчитанному.

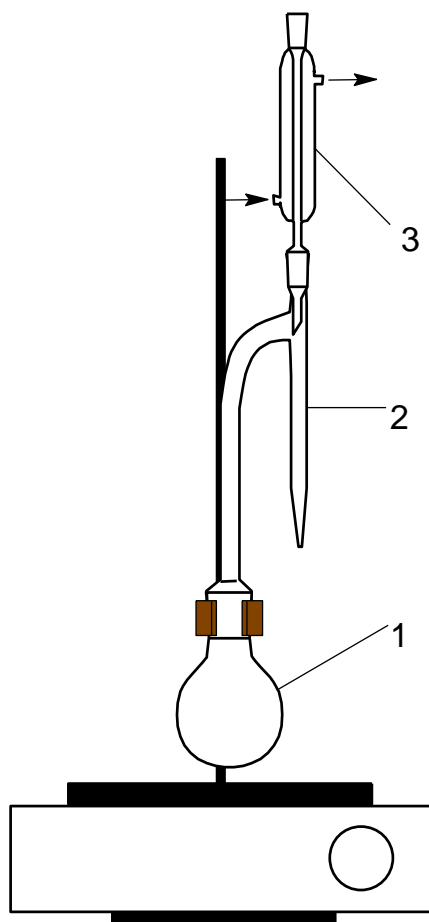


Рис. 9. Установка для синтеза уксусно-изоамилового эфира:
1 — колба, 2 — насадка Дина-Старка, 3 — холодильник

Реакционную смесь охлаждают. Эфир из колбы и из насадки Дина-Старка переносят в делительную воронку, промывают 20 мл воды, затем пятипроцентным раствором соды, снова водой. Эфирный слой сливают в плоскодонную колбу и сушат, помещая в жидкость осушитель (сульфат натрия). После того как продукт станет прозрачным, его перегоняют (температура кипения уксусноизоамилового эфира составляет 138-142 °С). Выход эфира — 20-22 г.

Изоамилацетат применяется как растворитель нитроцеллюлозы, а также в пищевой промышленности под названием грушевой эссенции. Используется как растворитель в аналитической химии.

Лабораторная работа № 5

Уксусноэтиловый эфир

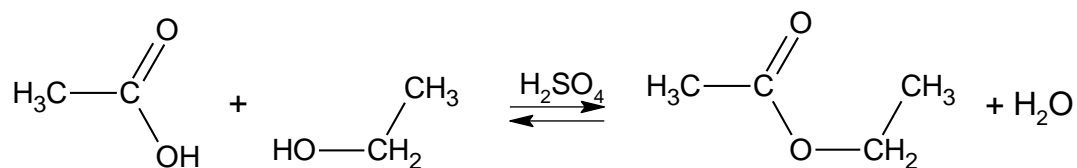
Количество часов: 4 часа

Цель работы: овладеть навыками синтеза сложных эфиров путем реакции этерификации одноатомных спиртов карбоновыми кислотами, катализируемой концентрированной серной кислотой.

Задание на выполнение ЛР:

1. Осуществить синтез уксусноэтилового эфира реакцией этанола с ледяной уксусной кислотой в присутствии концентрированной H_2SO_4 .
2. Определить выход, температуру кипения и коэффициент преломления этилацетата.

Порядок выполнения работы



Реактивы: этиловый спирт 35,5 г (45 мл); уксусная кислота ледяная 42 г (40 мл); серная кислота (d 1,84) 5 мл; сульфат натрия безводный.

Посуда и оборудование: Колба Вюрца на 250 мл 100 мл; капельная воронка; Холодильник Либиха; установка для перегонки с водяным холодильником.

В колбу Вюрца на 250 мл, снабженную капельной воронкой и соединенную с холодильником Либиха, вливают 5 мл этилового спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают на масляной бане до 140°C (температура бани) (рис. 7).

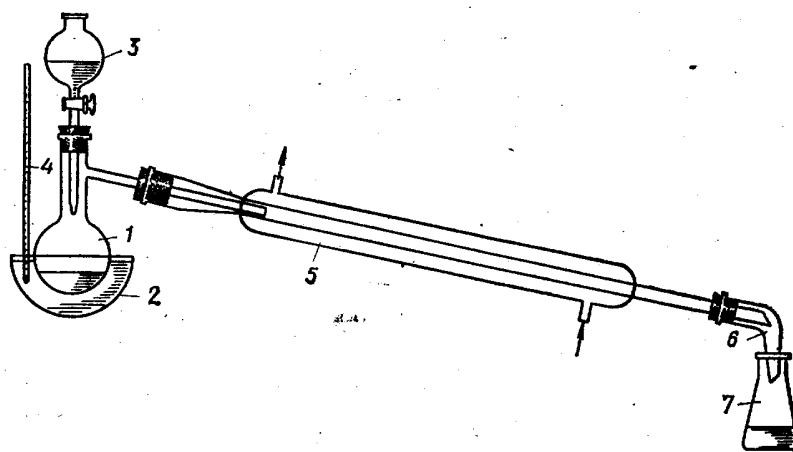


Рис. 7. Прибор для получения уксусноэтилового эфира:
 1 — колба Вюрца, 2 — масляная баня, 3 — капельная воронка,
 4 — термометр, 5 — холодильник, 6 — алонж, 7 — приемник

Как только эта температура будет достигнута, начинают постепенно приливать из капельной воронки смесь 40 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся уксусноэтиловый эфир.

После окончания реакции содержимое приемника переносят в делительную воронку и промывают концентрированным раствором соды для удаления уксусной кислоты (проба на лакмус). Эфирный слой отделяют и встряхивают его с насыщенным раствором хлорида кальция для удаления непрореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлорид кальция дает кристаллическое молекулярное соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которое нерастворимо в уксусноэтиловом эфире). Эфирный слой отделяют от водного и сушат безводным сернокислым натрием. Эфир перегоняют из колбы Вюрца (рис. 5). При 71-75 °С будет отгоняться смесь спирта и уксусноэтилового эфира, выше 75 °С — уксусноэтиловый эфир.

Температура кипения чистого уксусноэтилового эфира — 78 °С. Выход — около 40 г.

Контрольные вопросы:

1. Назовите основные области применения сложных эфиров.
2. Охарактеризуйте механизм реакции этерификации.

3. Составьте схемы уравнений побочных процессов.
4. Какова роль катализатора в реакции этерификации?
5. Какие признаки свидетельствуют об окончании процесса этерификации?
6. Дайте описание схемы лабораторной установки.
7. Изложите порядок выполнения работы.

Лабораторная работа № 6

Бензойная кислота

Количество часов: 4 часа

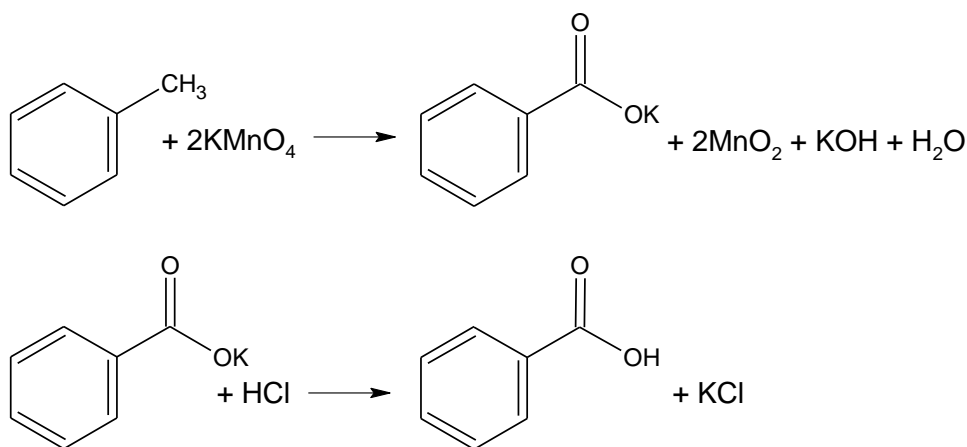
Цель работы: овладеть методикой окисления гомологов бензола.

Задание на выполнение ЛР:

1. Осуществить синтез бензойной кислоты окислением толуола концентрированным раствором перманганата калия.
2. Определить выход и температуру плавления бензойной кислоты.

Порядок выполнения работы

Бензойную кислоту получают окислением толуола. В качестве окислителя используют перманганат калия.



Реактивы: толуол 2 г (2,5 мл), марганцовокислый калий 6,5 г, соляная кислота концентрированная, дистиллированная вода 140 мл.

Посуда и оборудование: Колба круглодонная на 250 мл, холодильник обратный, чашка фарфоровая, колба Бунзена, воронка Бюхнера, палочка стеклянная; стакан химический на 100 мл.

В круглодонную колбу помещают 6,5 г перманганата калия, 140 мл воды и 2,5 мл толуола. Для равномерного кипения в колбу помещают кипелки. В колбу вставляют на пробке обратный холодильник и нагревают реакционную смесь на плитке до кипения. Кипятят до тех пор, пока окраска реакционной смеси не изменится от красно-фиолетовой до коричневой, соответ-

ствующей окраске двуокиси марганца. Продолжительность реакции окисления составляет обычно 3,5-4 ч.

Если раствор после кипячения в течение указанного времени остается окрашенным в малиновый или розовый цвет, то после его охлаждения до 30 °С добавляют 1-2 г щавелевой кислоты (либо 2-3 мл этилового спирта), для окончательного восстановления KMnO_4 .

Раствор охлаждают, выпавшую двуокись марганца отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством (10-15 мл) теплой воды. Бесцветный фильтрат из колбы Бунзена переносят в фарфоровую чашку. Раствор полученной соли бензойной кислоты выпаривают до объема 40-50 мл, нагревая на водяной бане. Оставшийся в чашке после испарения раствор переносят в стакан, охлаждают и по каплям добавляют к нему при перемешивании концентрированную соляную кислоту до тех пор, пока прекратится образование осадка. По универсальной индикаторной бумаге проверяют реакцию раствора: она должна быть кислой.

Образовавшийся осадок бензойной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Получают 2 г бензойной кислоты, $t_{\text{пл}}=121-122$ °С.

Бензойная кислота и ее производные применяются в пищевой промышленности, в производстве красителей, фармацевтических препаратов, в парфюмерии и для других целей.

Контрольные вопросы:

1. Как используется бензойная кислота в пищевой промышленности?
2. Дайте определение процессу окисления органических веществ.
3. Какова роль марганцевокислого калия в данном процессе?
4. Для чего используются «кипелки» при проведении реакции?
5. Какие признаки свидетельствуют об окончании процесса?
6. Дайте описание схемы лабораторной установки.
7. Изложите порядок выполнения работы.

Лабораторная работа № 7

Пентаацетат β -D-глюкозы (1,2,3,4,6-пента-O-ацетил- β -D-глюкопираноза)

Количество часов: 4 часа

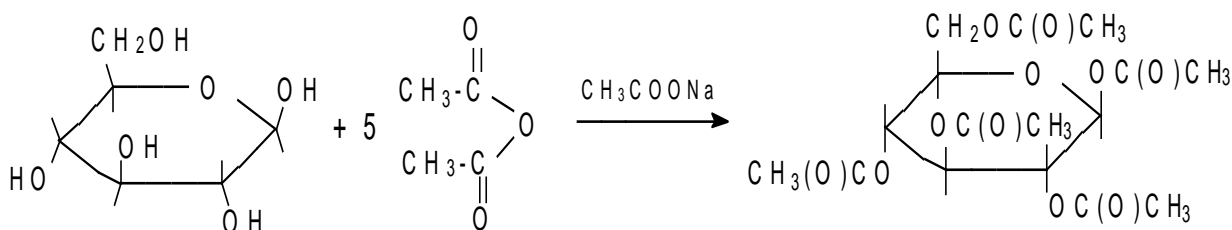
Цель работы: овладеть методикой ацетилирования моносахарида.

Задание на выполнение ЛР:

1. Осуществить синтез 1,2,3,4,6-пента-O-ацетил- β -D-глюкопиранозы ацетилированием глюкозы уксусным ангидридом.
2. Определить выход и температуру плавления пентаацетата β -D-глюкозы.

Порядок выполнения работы

Уксуснокислый эфир глюкозы образуется при взаимодействии глюкозы с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия:



Реактивы: D-глюкоза 2,5 г; ацетат натрия (безводный) 1,2 г; уксусный ангидрид 12,5 мл.

Посуда и оборудование: колба круглодонная на 50 мл; холодильник шариковый; хлоркальциевая трубка; химический стакан на 100 мл; палочка стеклянная; воронка Бюхнера; колба Бунзена.

В круглодонную колбу помещают 2,5 г глюкозы и 1,2 г ацетата натрия. Смесь перемешивают, встряхивая колбу. Затем к смеси добавляют 12,5 мл уксусного ангидрида. Присоединяют к колбе обратный шариковый холодильник, в верхний конец которого вставляют хлоркальциевую трубку (стеклянную трубку, предварительно заполненную осушителем - прокаленным хлористым кальцием). Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 ч, периодически перемешивая содержимое колбы. К концу

реакции осадок в колбе практически исчезает. В стеклянный стакан наливают 100 мл холодной воды и добавляют 3-5 кусочков льда. Жидкость из колбы постепенно при перемешивании стеклянной палочкой вливают в стакан, тщательно растирают выпавшую белую массу и оставляют стоять в течение 1 ч для разложения уксусного ангидрида и кристаллизации пентаацетилглюкозы.

Образовавшийся в стакане осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой до отсутствия запаха уксусной кислоты, отжимают стеклянной пробкой, переносят вместе с фильтром на лист чистой бумаги и сушат на воздухе. Получают 4 г пентаацетилглюкозы. $t_{пл} = 131-132$ °С.

Пентаацетат β -D-глюкозы используется для получения дисахаридов, алкил- и арилгликозидов.

Контрольные вопросы:

1. Какое практическое применение имеют моносахарид?
2. Какие химические свойства характерны для гликозидного гидроксила моносахаридов?
3. Как образуется формула Хеуорса из открытой формы моносахаридов?
4. Представьте схему кольчато-цепной таутомерии для альдозы или кетозы.
5. Какие признаки свидетельствуют об окончании процесса?
6. Дайте описание схемы лабораторной установки.
7. Изложите порядок выполнения работы.

СПИСОК ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Артеменко А.И. Органическая химия. – М.: ВШ, 2003. – 605 с.
2. Оганесян Э.Т. Органическая химия. – М.: Изд. центр «Академия», 2011. – 432 с.
3. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии. – М.: ВШ, 1985. – 526 с.

Дополнительная литература:

1. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. – 704 с. ИБК СПбПУ. шифр хранения: 7353312.
2. Слесарев В.И. Химия. Основы живого. – СПб.: Химиздат, 2000. – 768 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Понамаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 240 с.
4. А. Гордон, Р. Форд. Спутник Химика: Справочник. М.: Мир, 1976. – 542 с.