

Лабораторні роботи (план) **(с/к сучасний органічний синтез, доц. М.О.Колосов)**

Увага! При відповіді на питання та описі експериментів звертайте увагу на колір речовин, розчинів, сумішей, полум'я тощо, агрегатний стан речовин, їхню розчинність, температуру та ін., а також зміну цих характеристик.

Лабораторна робота № 1. Техніка безпеки.

Дослід 1. Сліди. По черзі ножом відрізають невеликі шматочки металів: Li, Na, K. Свіжорізнаними шматками кожного металу “малюють” сліди на фільтрувальному папері. Після цього папір зі слідами металів вносять у струмінь води.

1. Напишіть, якого кольору є свіжий зріз кожного з металів. Зазначте, який з металів ріжеться найгірше, а який – найкраще?

2. Зазначте, якого кольору сліди залишає кожен з металів на фільтрувальному папері.

3. Опишіть, що відбувається при внесенні у воду паперу зі слідами кожного з металів. Наведіть рівняння реакцій.

4. Напишіть, як мають зберігатися лужні метали? Поясніть, чому? Наведіть, як можна безпечно різати та тимчасово зберігати лужні метали, уникаючи на час роботи їх реакції з компонентами повітря?

Дослід 2. Реакція з водою. Ножом відрізають невеликі шматочки металів: Li, Na, K та по черзі кидають їх до чашки Петрі з водою, яку із захисною метою вміщено у велику прозору склянку.

Опишіть, що відбувається у кожному випадку.

Дослід 3. Нейтралізація. Ножом відрізають невеликі шматочки металів: Li, Na, K. Відрізані шматочки кидають у склянки, що містять, відповідно MeOH, EtOH, AmOH.

1. Опишіть, що відбувається у кожній зі склянок. Наведіть рівняння реакцій.

2. Поясніть, чому для нейтралізації беруть різні спирти. Дайте відповідь, яку небезпеку може нести спроба нейтралізації калію етанолом.

Невеликий шматочок калію кидають у чашку Петрі, в яку вміщено розчин *ізо*-пропанолу та води (10:1 за об'ємом).

3. Наведіть, що спостерігається? Про яку небезпеку, на Вашу думку, свідчить цей факт? Дайте відповідь.

Дослід 4. Нікель Ренея. Невелику порцію заздалегідь приготовленої суспензії нікелю Ренея в етанолі переносять на фільтрувальний папір. Та чекають висихання етанолу та початку реакції нікелю Ренея з киснем повітря.

1. Опишіть, що спостерігається. Наведіть рівняння реакції.

2. Поясніть, що таке нікель Ренея? Наведіть приклади щонайменше двох різних процесів з його застосуванням в органічній хімії.

3. Наведіть, як отримують нікель Ренея (рівняння реакцій)?

Дослід 5. Бутиллітій. 1–3 мл розчину $n\text{-BuLi}$ в гексані (2.5 моль/л) наносять на фільтрувальний папір та чекають на висихання розчинника.

1. **Опишіть**, що відбувається.
2. **Наведіть** можливе рівняння реакції $n\text{-BuLi}$ з киснем повітря.
3. **Наведіть** рівняння процесу, за яким синтезують $n\text{-BuLi}$.

Дослід 6. NaH. Невеликий шпатель суспензії NaH (60 %) у мінеральному маслі кидають до чашки Петрі з водою, яку із захисною метою вміщено у велику прозору склянку.

1. **Наведіть**, якою є суспензія NaH у мінеральному маслі за агрегатним станом.
2. **Напишіть**, що відбувається? **Наведіть** рівняння реакції.
3. **Дайте** відповідь, з якою метою використовують саме суспензію NaH у мінеральному маслі, а не чисту речовину?

1–2 г суспензії NaH (60 %) у мінеральному маслі промивають свіжепідготовленим ТГФ, обережно відбирають порошок з дна склянки та кидають до чашки Петрі з водою.

4. **Наведіть**, що спостерігається. **Поясніть** відмінності реакції до та після промивання вихідної суспензії ТГФ.

5. **Дайте** відповідь, яку особливість ТГФ та інших етерів слід враховувати при роботі? Вкажіть щонайменше 1 вживаний етер, який не має таких шкідливих властивостей?

Дослід 7. Спалах. До кристалів фіолетового кольору (знаходяться у чашці Петрі, яку із захисною метою вміщено у велику прозору склянку) додають за допомогою піпетки кілька крапель прозорої важкої олієподібної рідини без запаху. Майже одразу навколо фіолетової речовини з'являється зелене забарвлення. Паличкою або піпеткою зверху додають по краплинам етанол.

1. **Опишіть**, що спостерігається. **Визначте** невідомі речовини. **Наведіть** рівняння реакцій.

2. **Наведіть** рівняння процесу, як можна ефективно вимити посуд від коричневої речовини, яка утворюється проміж інших у вказаному процесі.

3. **Дайте** відповідь, про що, з точки зору техніки безпеки, свідчить даний дослід.

Лабораторна робота № 2. Робота з рідинами та газами.

1. **Намалюйте** загальну схему установки (колба, крапельна лійка, страховочна колба, осушувач, страховочна колба) для синтезу газів. **Наведіть** рівняння реакцій, за якими у лабораторії отримують HCl, HBr, CO₂, SO₂, Cl₂, C₂H₂, NH₃, H₂S. Зверніть увагу на генерування H₂S з Al₂S₃ та з Na₂S×9H₂O (**занотуйте**, у чому різниця). **Напишіть**, як можна висушити кожен з цих газів.

2. **Поясніть**, чому рідкий осушувач вигідніший, ніж твердий. Чи завжди має бути газопідвідна трубка занурена у шар рідини, в яку подається газ? **Поясніть**.

3. **Наведіть** схему реакції, **намалюйте** схему установки для синтезу гідрохлориду анілінію з аніліну та сухого хлороводню у бензолі. **Наведіть** хід роботи.

4. **Намалюйте** повну схему установки для фракційної перегонки (куб, колонка, головка повної конденсації, зворотній холодильник, алонж-«павук», колби-приймачі). **Підпишіть** деталі установки. **Поясніть** (або **намалюйте**), чим буде відрізнятися від повної установка для простої перегонки.

5. **Наведіть** рисунки та **дайте** пояснення, як двома способами можна промити колбу аргоном: а) за допомогою резинової септи, голок та кульки з аргоном (колба малого об'єму); б) за допомогою триходового крану, кульки з аргоном та вакуумного насоса (колба великого об'єму).

6. **Поясніть** на рисунках та словами, яким чином за допомогою шприця правильно відібрати рідину з колби або пляшки, герметично закритої резиновою септою.

7. **Поясніть** на рисунках та словами, як двома способами правильно додати рідину з колби або пляшки, герметично закритої резиновою септою, до другої аналогічної ємності: а) за допомогою шприця; б) за допомогою двосторонньої голки («перекачування»).

Лабораторна робота № 3. Якісні реакції.

1. Спирти. а) В окремі пробірки, які містять MeOH, i-PrOH, t-BuOH (напишіть, який агрегатний стан останнього за кімнатної температури), кидають по шматочку металічного натрію. Опишіть, що спостерігається та поясніть різницю у реакції кожного зі спиртів. Наведіть рівняння реакцій.

б) В окремі пробірки, які містять MeOH, i-PrOH, t-BuOH, по черзі занурюють прожарену мідну дротину. Опишіть, що спостерігається у кожному випадку (зміна кольору?), поясніть різницю у реакції кожного зі спиртів, наведіть схеми реакцій.

в) В окремі пробірки, які містять MeOH, i-PrOH, t-BuOH, додають кілька краплин водного розчину церій-амоній нітрату (CAN, $(\text{NH}_4)_2\text{CeO}_3$), підкисленого HNO_3 (зазначте, для чого). Запишіть, як змінився колір та з чим це пов'язано. Запишіть, як змінюється колір утворених розчинів після 10–15 хвилин або після короткотривалого нагрівання. Поясніть, чому. Запишіть схеми реакцій (зазначте основні органічні продукти та ключовий неорганічний компонент).

г) В окремі пробірки, які містять MeOH, i-PrOH, t-BuOH, додають кілька краплин водного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, підкисленого H_2SO_4 . Опишіть, що спостерігається та поясніть різницю у реакції кожного зі спиртів. Наведіть рівняння реакцій.

2. Проба Бейльштейна. На попередньо прожарену та охолоджену мідну дротину наносять невелику кількість хлороформу або хлороцтової кислоти, після чого обережно вносять дротину у полум'я газового пальника. Запишіть, що спостерігається. Сформулюйте, що таке проба Бейльштейна, що вона дозволяє визначити та якими можуть бути її вади.

3. Карбонільні сполуки. а) До окремих пробірок, що містять розчин 2,4-динітрофенілгідразину (ДНФГ) та H_2SO_4 , по черзі додають: формалін, оцтовий альдегід, ацетон, бензальдегід, ацетофенон. Запишіть, що спостерігається, наведіть схеми реакцій.

б) До водного розчину AgNO_3 додають надлишок аміачної води. Запишіть, що спостерігається. До утвореного безбарвного розчину, вміщеного в окремі пробірки, додають формалін та ацетон та очікують 1–2 хвилини. Відзначте, що спостерігається. Наведіть схеми реакцій. Зробіть висновок, для чого можна використовувати дану пробу.

в) До розчину Люголя додають розчин NaOH до утворення безбарвного розчину. Його розділяють на дві пробірки і окремо до кожної з них додають кілька крапель формаліну та ацетону. Пробірки струшують. Запишіть, що спостерігається. Наведіть схеми реакцій. Зробіть висновок, для чого можна використовувати дану пробу.

4. Кислоти. До розчинів мурашиної та оцтової кислоти, які налиті в окремі пробірки, додають твердий CrO_3 . Запишіть, що спостерігається. Наведіть схеми реакцій.

5. Аміни, амід. а) Готують розчин NaNO_2 , підкислений HCl таким чином, щоби виділення NO_2 не відбувалося. Розчин розділяють на три пробірки і окремо додають розчини гліцину, сечовини та триетиламін. Запишіть, що спостерігається. Наведіть схеми реакцій. Зробіть висновок, для чого можна використовувати дану пробу.

б) До водного розчину метиламіну у пробірці додають КОН та кілька краплин хлороформу. **Відзначте** різницю запаху вихідного аміну та продукту реакції. **Наведіть** схему реакції. **Зробіть** висновок, для чого можна використовувати дану пробу.

6. Етери (проба на пероксиди). Струшують 0.5–1 г KI у крижаній оцтовій кислоті. Частина розчину зливають з осаду у дві окремі пробірки та додають до них, відповідно, кілька крапель неочищеного та свіже підготовленого 1,4-діоксану (або ТГФ). **Відзначте**, що спостерігається. **Запишіть** схеми реакцій. **Зазначте**, яку небезпеку несуть пероксиди? **Вкажіть**, як можна позбавитись пероксидів, які містяться у ТГФ? **Напишіть**, який з широко вживаних у лабораторній практиці етерів не утворює пероксидів?

7. Ненасичені сполуки. До початку роботи готують водний розчин KMnO_4 (1), розчин Cu_2Cl_2 в аміачній воді (2), розчин бром у хлороформі (3) та розчин коричневого спирту в хлороформі (4). Крізь вміст пробірок, що містять частину кожного з приготованих розчинів, пропускають ацетилен (**вказіть** реакцію та **намалюйте** прилад для його отримання). **Зазначте**, що спостерігається. До окремих пробірок, що містять розчини (1)–(3), додають розчин (4) та струшують. До окремих пробірок, що містять розчини (1)–(3), додають гексан. **Відзначте**, що спостерігається у кожному випадку (зручно навести таблицю). **Зазначте** зміну кольорів розчинів та/або продуктів реакцій. **Запишіть** схеми усіх реакцій.

8. Феноли. До приготованих водних розчинів фенолу та пірокатехіну, що містяться в окремих пробірках, додають по кілька крапель розведеного водного розчину FeCl_3 . **Відзначте**, що спостерігається у кожній з пробірок. **Поясніть** схемами реакцій.

Лабораторна робота № 4. Окиснення.

1. ω-Бромацетофенон (фенацилбромід). Див. методику: Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999, с. 69.

1. Намалюйте схему установки (колба, крапельна лійка з компенсатором тиску, термометр, лічильник бульбашок (затвор), мішалка).

2. Дайте відповідь, з якою метою додають краплю водного розчину HBr (механізм реакції).

3. Що означає термін «крижана оцтова кислота», чому кислота «крижана»? Поясніть.

4. Напишіть, які шкідливі властивості має продукт реакції?

2. Бензойна кислота (з ацетофенону). У тригорлій круглодонній колбі на 250 мл, обладнаній зворотним холодильником, крапельною лійкою та термометром, розчиняють при перемішуванні 10 г NaOH у 50 мл води. Після розчинення NaOH колбу охолоджують сумішшю льоду і солі (3:1) та при внутрішній температурі не вище $10\text{ }^\circ\text{C}$ додають до неї з крапельної лійки бром. Після додавання броду змінюють крапельну лійку, суміш охолоджують до $0\text{ }^\circ\text{C}$ та при внутрішній температурі не вище $10\text{ }^\circ\text{C}$ додають шприцем ацетофенон. Суміш перемішують 1 год. при кімнатній температурі. Бромформ, що утворився, екстрагують у ділільній лійці хлороформом (2 порції по 10 мл). До водного лужного розчину додають надлишок $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, після чого суміш обережно підкисляють конц. HCl до припинення випадіння осаду бензойної кислоти. Бензойну кислоту фільтрують, промивають 2 рази по 3 мл крижаної води та висушують на повітрі.

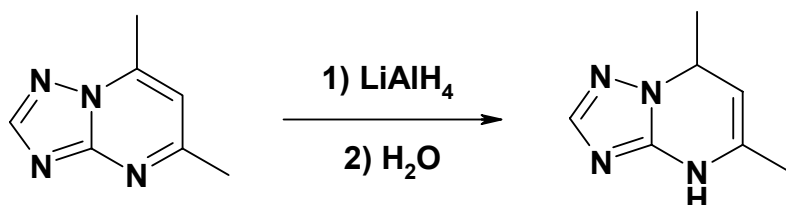
1. Намалюйте схему установки. Наведіть рівняння основної реакції.

2. Поясніть, з якою метою додають $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$? Наведіть рівняння реакції.

3. Поясніть, чому, згідно методики, слід обережно додавати конц. HCl ? Наведіть рівняння реакції.

Лабораторна робота № 5. Відновлення.

1. **5,7-Диметил-4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримидин.** До суспензії LiAlH_4 у ТГФ порціями через горло колби додають вихідну речовину при охолодженні сумішшю лід/сіль. Швидкість додавання контролюють за виділенням газу через лічильник бульбашок. Після завершення додавання вихідної речовини суміш перемішують додатково впродовж 3 годин та з крапельної лійки обережно додають воду. Суміш перемішують ще 30 хвилин, фільтрують. Розчинник видаляють при зниженому тиску. Отримують сирий продукт реакції.



1. Схематично **наведіть** ПМР-спектр вихідної речовини та продукту реакції. **Вкажіть** відносно розташування сигналів, їх відповідність певним протонам у складі молекули та мультиплетність сигналів.

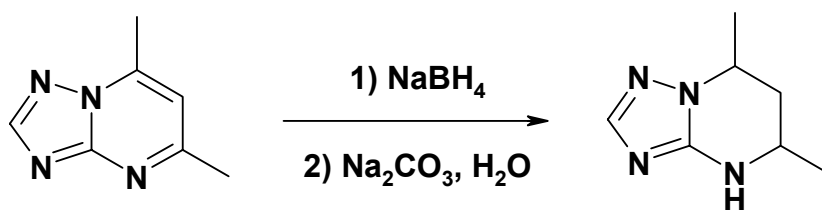
2. **Напишіть**, який газ виділяється протягом процесу? **Вкажіть**, чому додавання вихідної речовини, а також води при обробці суміші слід проводити обережно?

3. **Напишіть**, чим небезпечний LiAlH_4 ?

4. **Вкажіть**, від якої речовини проводять фільтрування?

2. **5,7-Диметил-4,5,6,7-тетрагідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримидин.**

До розчину вихідної речовини в MeOH порціями додають NaBH_4 . Швидкість додавання контролюють за виділенням газу через лічильник бульбашок. Після додавання усієї кількості реагенту суміш перемішують додатково впродовж 3 годин та повністю видаляють метанол при зниженому тиску. До залишку додають насичений водний розчин Na_2CO_3 , водну фазу екстрагують хлороформом. Екстракт висушують Na_2SO_4 , осушувач фільтрують, з маточного розчину видаляють розчинник при зниженому тиску, отримуючи сирий продукт реакції.



1. **Поясніть**, що означає термін «сирий»?

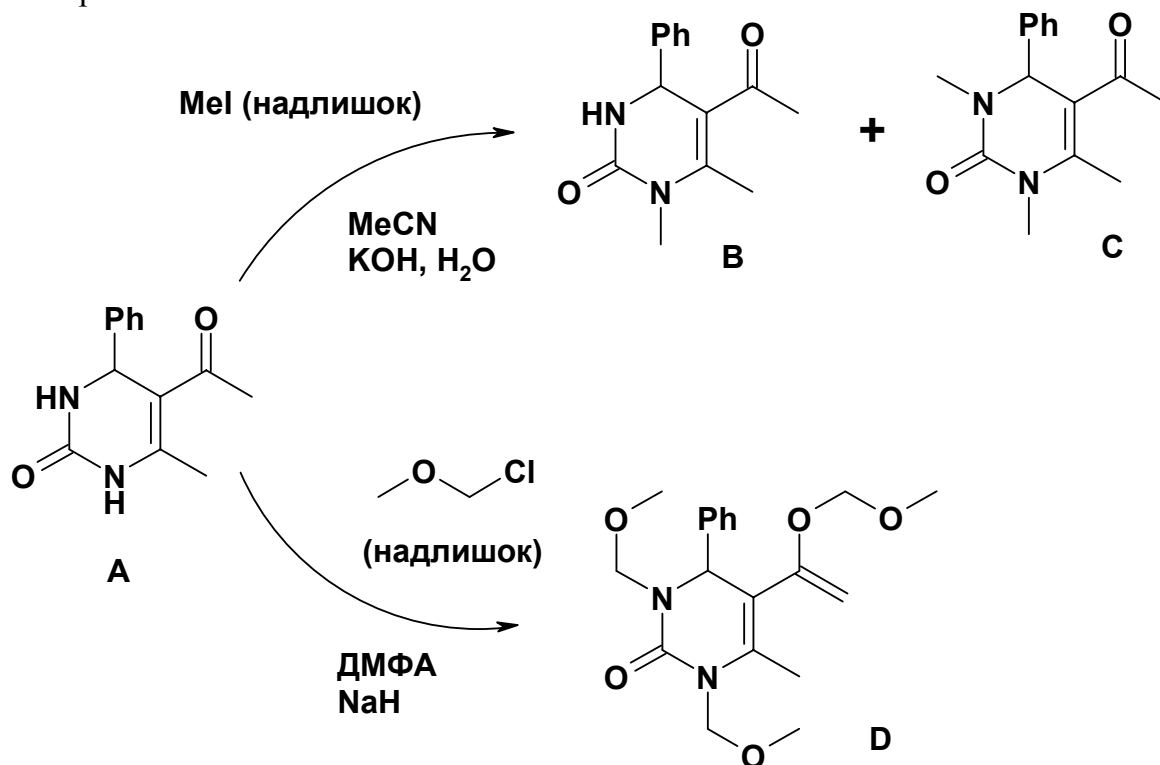
2. **Поясніть**, навіщо перед екстракцією повністю відганяють метанол, а потім додають водний розчин саме Na_2CO_3 ?

3. **Дайте** відповідь, чи можна у даному випадку застосувати для висушування екстракту: а) P_2O_5 ; б) K_2CO_3 ; в) MgSO_4 ? **Поясніть**, чому.

3. Схематично **наведіть** ПМР-спектр продукту реакції. **Вкажіть** відносно розташування сигналів, їх відповідність певним протонам у складі молекули та мультиплетність.

Лабораторна робота № 6. Алкілювання.

Нижче подано схеми алкілювання однієї і тієї ж речовини у різних умовах та різними реагентами.



1. Поясніть, факт утворення сполуки **D** у другому випадку та відсутність речовини подібної будови у першій реакції (див. лекцію про алкілювання карбонільних сполук, візьміть до уваги вид розчинників та тип алкілюючого агента).

2. Схематично наведіть ПМР-спектр вихідної речовини **A**. Вкажіть відносне розташування сигналів, їх відповідність певним протонам у складі молекул та мультиплетність. Дайте відповідь, як можна за спектрами ПМР розрізнити сполуки **B** та **C**.

3. Наведіть спосіб виділення сполуки **D** з реакційної суміші (яка містить алкілюючий агент, ДМФА та NaN) після реакції, якщо сполука **D** є маслом (не утворює кристалів).

ЛІТЕРАТУРА

1. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. — 704 с.
2. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1993. — 240 с.
3. Беккер Х. и др. Органикум. В 2-х т. М.: Мир, 2008.
4. Кейл Б. (ред.) Лабораторная техника органической химии. – Пер. с чешского. М.: Мир, 1966. — 752 с.
5. Спектроскопия органических веществ: Пер. с англ. - М.:Мир, 1992. – 300 с.