

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 19.12.2024 10:16:53
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)**

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
« 18 » 09 2019 г



**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОСНОВАМ ХИМИИ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Ч 1**

Методические указания для выполнения лабораторных работ
для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия»

Курск 2019

УДК 547.74:547.751:547.89

Составитель: Л.М. Миронович

Рецензент:

Кандидат химических наук, доцент *С. Д. Пожидаева*

Лабораторный практикум по основам химии гетероциклических соединений. Ч 1: методические указания для выполнения лабораторных работ для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л.М. Миронович. Курск, 2019, 17 с. Библиогр.: 17 с.

Методические указания предназначены для студентов очной формы обучения, выполняющих лабораторный практикум по основам химии гетероциклических соединений и научно-исследовательскую работу (НИРС), а также для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии.

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия»

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *18.09.19* Формат 60x84 1/16
Усл.печ.л. 0,99 Уч.-изд.л. 0,89 Тираж 50 экз. Заказ *557* Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

Вступление.	4
Правила техники безопасности и организации работы в химической лаборатории.	4
Оказание первой помощи при несчастных случаях.	7
Лабораторная работа 1. N-Алкилпиррол	8
Лабораторная работа 2. Диацетат фурфурола.	9
Лабораторная работа 3. Оксим фурфурола.	10
Лабораторная работа 4. β-(Диметиламинометил)-индол (гряин).	11 12
Лабораторная работа 5. Бензоксазол.	13
Лабораторная работа 6. 4,5-Диметил-1,3-дiazол-2-тион.	14
Лабораторная работа 7. Синтез N- (пентилоксиметил)капролактама.	15
Литература.	17

Вступление

Лабораторный практикум для студентов химического направления обучения дает им возможность научиться практически осуществлять синтез гетероциклических соединений. Практикум отвечает программе курса.

Порядок выполнения:

1. Работать в химической лаборатории разрешается работать после ознакомления с правилами техники безопасности.
2. Перед выполнением работы необходимо защитить теоретическую часть работы и получить допуск на выполнение работы.
3. Лабораторная работа записывается в тетради для лабораторных работ.
4. Оформленные экспериментальные результаты в конце лабораторной работы должны подписываться преподавателем.
5. Обязательным является защита лабораторной работы.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При работе в химической лаборатории всегда нужно помнить, что многие органические и неорганические соединения в той или иной мере ядовиты, а некоторые из них огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать чистоту, следить за тем, чтобы вещества не попадали на кожу, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищу в химической лаборатории, после работы и перед едой тщательно мыть руки. Категорически запрещается работать в химической лаборатории одному. Существует ряд общих правил, выполнение которых строго обязательно.

1. Приступать к выполнению работы можно только с разрешения преподавателя, после прохождения соответствующего инструктажа по технике безопасности и правилам работы в лаборатории. Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с имеющимися средствами противопожарной

безопасности, аптечкой с набором необходимых средств оказания первой помощи при несчастных случаях.

2. Проводить лабораторную работу следует в рабочем халате из хлопчатобумажной ткани, быть аккуратным и внимательным. Запрещается держать на лабораторных столах портфели, сумки и другие посторонние предметы.

3. Перед выполнением каждой операции следует проверять правильность сборки прибора, а также соответствие взятых для проведения опыта веществ, указанных в описании работы. Прежде, чем взять необходимое количество вещества, следует внимательно прочитать надпись на этикетке лабораторной посуды, в которой содержится это вещество.

4. На всех банках, склянках и на другой посуде, в которой хранятся вещества, должно быть четко указано их название.

5. Нельзя проводить опыты в загрязненной посуде. После окончания эксперимента лабораторную посуду необходимо вымыть.

6. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения.

7. Запрещается пробовать химические вещества на вкус, всасывать ртом любые жидкости в пипетки. При исследовании запаха жидкости следует осторожно направлять к себе ее пара легким движением руки.

8. Нельзя наглухо закрывать приборы для проведения реакций, нагревания растворов и перегонки жидкостей, так как это может привести к взрыву.

9. Запрещается нагревать летучие и легковоспламеняющиеся жидкости и вещества (эфир, бензин, спирт, ацетон и др.) на открытом пламени горелки. Для этого необходимо использовать водяные или песчаные бани, а также электроплитки с закрытой спиралью. При перегонке таких веществ обязательно нужно применять холодильники с водяным охлаждением. Нельзя перегонять жидкости досуха – это может привести к взрыву или пожару.

10. Категорически запрещается держать ртуть в открытой посуде. В случае поломки прибора, содержащего ртуть, необходимо поставить об этом в известность преподавателя или лаборанта. Разлитую ртуть собирают с помощью амальгамированной медной пластинки в специальные толстостенные банки, закрытые пробкой.

Остатки ртути следует обработать 20%-ным водным раствором хлорида железа (III) или порошком серы.

11. Металлический натрий следует обязательно хранить под слоем керосина, толуола или ксилола, не содержащих следов воды. Приступая к работе, необходимо насухо вытереть стол и высушить посуду, в которой будет проводиться реакция с металлическим натрием. После окончания работы следует уничтожить остатки натрия, растворяя их в спирте. Нельзя остатки натрия бросать в раковины или оставлять открытыми на воздухе.

12. Концентрированные кислоты, щелочи, ядовитые и сильно пахнущие вещества обязательно хранить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

13. Концентрированные соляную и азотную кислоты переливать только в вытяжном шкафу. При разбавлении кислоты необходимо осторожно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании прибавлять кислоту к воде, а не наоборот! Глаза при этом должны быть защищены очками.

14. Особую осторожность нужно проявлять при работе с бромом, так как это очень ядовитое вещество, сильно действующее на слизистые оболочки и дающее трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом следует проводить только в вытяжном шкафу, в очках и специальных резиновых перчатках. При попадании брома на кожу необходимо немедленно протереть обожженное место спиртом, а затем смазать глицерином.

15. При работах, производимых с использованием вакуума или повышенного давления, при переливании кислот или растворов щелочей, при реакциях, сопровождающихся бурным вскипанием, необходимо надевать предохранительные очки или использовать щиток из органического стекла. Такие операции лучше проводить в вытяжном шкафу, закрыв дверцы шкафа таким образом, чтобы лицо было защищено от брызг или осколков в случае взрыва. При работе с вакуум-эксикатором или колбой Бунзена необходимо поместить их в специальные защитные мешочки или обернуть плотной тканью во избежание попадания осколков стекла в случае взрыва.

16. К работе со сжатым или сжиженным газом (баллонами) допускаются лица, прошедшие специальный инструктаж по технике безопасности.

17. При обнаружении запаха газа в лаборатории необходимо выключить газовую магистраль и тщательно проветрить лабораторию. Категорически запрещается в это время пользоваться спичками, а также включать электрический свет.

18. Следует бережно и аккуратно обращаться с посудой, приборами и предметами оборудования, стараться разумно экономить реактивы, газ, воду и электричество.

19. Уходя из лаборатории, необходимо выключить газовые горелки и электрические приборы, закрыть воду и привести в порядок свое рабочее место.

ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

О травмах, ожогах, отравлениях необходимо сообщить преподавателю и воспользоваться медикаментами и приспособлениями, находящимися в лабораторной аптечке.

1. При термических ожогах обожженное место надо обработать 96%-ным этиловым или раствором перманганата калия. После этого нужно наложить на обожженную поверхность повязку с противоожоговой мазью.

2. При попадании кислот на кожу нужно быстро промыть обожженное место струей воды, а затем – 2 – 3%-ным раствором соды. При ожоге едкими щелочами надо также хорошо промыть обожженное место водой, затем – 2 – 3%-ным раствором уксусной кислоты. При случайном попадании кислоты или щелочи в глаза тотчас промыть их большим количеством воды, затем обработать тампоном, смоченным в растворе соды (при попадании кислоты), или 1 – 2%-ным раствором борной кислоты (при попадании щелочи), а затем вновь промыть водой и обратиться к врачу.

3. При ожогах бромом его смывают спиртом и смазывают пораженное место мазью от ожогов.

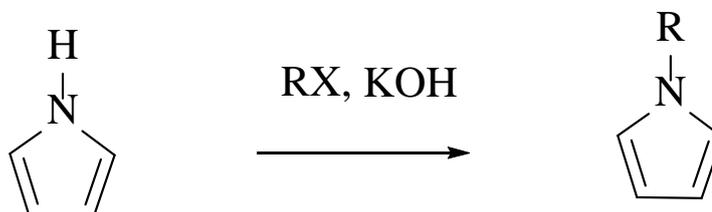
4. При ожогах жидким фенолом побелевший участок кожи растирают глицерином, пока не восстановится нормальный цвет кожи.

5. При порезах рук стеклом прежде всего удаляют осколки стекла пинцетом или под сильной струей воды, останавливают

кровотечение 3%-ным раствором пероксида водорода, смазывают рану 5%-ным раствором йода и накладывают повязку. При капиллярном и венозном кровотечении на рану накладывают давящую повязку, при сильных кровотечениях – жгут.

б. При загрязнении помещения ртутью из разбитого термометра необходимо провести демеркуризацию, т.е. механическую очистку от шариков ртути и химическую обработку кашицей хлорида железа (III), а затем тщательно промыть поверхность 20%-ным раствором хлорида железа (III), мыльным раствором и чистой водой.

Лабораторная работа 1. N-АЛКИЛПИРРОЛ



Название соединения	Мол. вес., г/моль	T _{пл} (T _{кип})	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
Пиррол						
2-Пропанол						
Йодистый метил Йодистый этил Хлористый аллил <i>Трет</i> -бутил-бромид						
Бензол						
Едкий калий						
N-алкилпиррол						

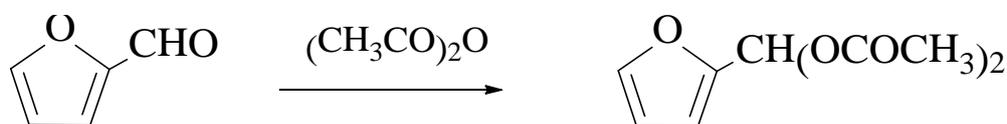
Методика синтеза:

В охлаждаемый интенсивно перемешиваемый раствор 4,24 ммоль пиррола, в трехгорлой колбе емкостью 50 мл, в 5 мл 2-

пропанола вводят 21,2 ммоль порошкообразного едкого кали, а через несколько минут 6.36 ммоль галогеналкила. Реакционную массу перемешивают 10 мин при 20°C. Проводят хроматографический контроль прохождения реакции. Выделяют конечный продукт. Измеряют температуру плавления. Рассчитывают выход. Снимают УФ-, ИК- спектры. Делают вывод.

Лабораторная работа 2. ДИАЦЕТАТ ФУРФУРОЛА

Диацетат фурфурола, C₉H₁₀O₅, мол. вес 198,08 – бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в эфире и воде.



Название соединения	Мол. вес., г/моль	T _{пл} (T _{кип})	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
Фурфурол						
Уксусный ангидрид						
Серная кислота						
Дацетат фурфурола						

Методика синтеза:

В колбе Клайзена, емкостью 300 мл с ёлочным дефлегматором высотой 10 см, смешивают, взбалтывая вручную, 1 моль уксусного ангидрида и 0,1 мл (примечание 1) концентрированной серной кислоты. Продолжая взбалтывание, колбу охлаждают в ледяной бане до 10°C, а затем в течение 10 мин прибавляют 96 г (1 моль) свежеперегнанного фурфурола с т. кип. 157–163°. Температуру поддерживают при 10–20°C. Когда прибавление закончено и содержимое колбы хорошо перемешано, охлаждающую баню удаляют и смеси дают нагреться самопроизвольно за счет теплоты реакции. Примерно через 5 мин температура поднимается до 35°C. После понижения температуры до комнатной (20–30 мин)

прибавляют 0,4 г (примечание 1) безводного уксуснокислого натрия. Далее смесь перегоняют в вакууме при нагревании на масляной бане. Сначала, при 50—140°C /20 мм рт. ст. собирают первую фракцию (50–70 г), которая состоит главным образом из смеси уксусного ангидрида, фурфурола и диацетата фурфурола (примечание 2). Основной продукт перегоняется при 140—142°C/20 мм рт.ст.; количество его составляет 129–139 г (65—70%). Перегнанное вещество полностью кристаллизуется при температуре 52–53°C (примечание 3).

Примечания

1. Весьма важно, чтобы количества катализатора—серной кислоты и прибавляемого позже уксуснокислого натрия были тщательно отмерены.

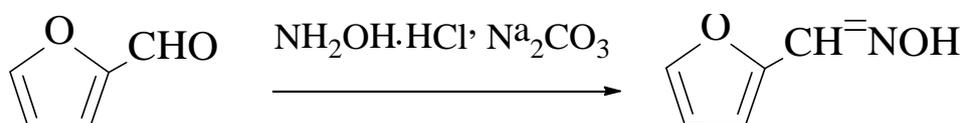
2. При повторной перегонке этой фракции можно выделить дополнительное количество диацетата фурфурола и тем самым повысить его выход на 5–10%. Можно использовать эту фракцию, при условии ее сохранения не более пяти дней, в качестве исходного сырья для последующих опытов, как эквимолекулярную смесь уксусного ангидрида и фурфурола.

3. Рекомендуются начинать отбирать основную фракцию только после того, как небольшая проба дистиллята, взятая отдельно, при охлаждении превратится в кристаллическую массу. Продукт, собранный таким образом, при хранении постепенно темнеет, после же повторной перегонки можно получить вещество остающееся бесцветным в течение нескольких месяцев.

Измеряют температуру плавления. Рассчитывают выход. Снимают УФ-, ИК- спектры. Делают вывод.

Лабораторная работа 3. ОКСИМ ФУРФУРОЛА

Оксим фурфурола существует в двух изомерных формах: *син* (т. пл. 91–92°C) и *анти* (т. пл. 75–76°C). Полученный препарат представляет собой смесь двух изомеров, плавящуюся в пределах 57–73°C.



Название соединения	Мол. вес., г/моль	T _{пл} (T _{кип})	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
Гидроксиламин солянокислый						
Фурфурол						
Углекислый натрий						
Диэтиловый эфир						
Оксим фурфурола						

Методика синтеза:

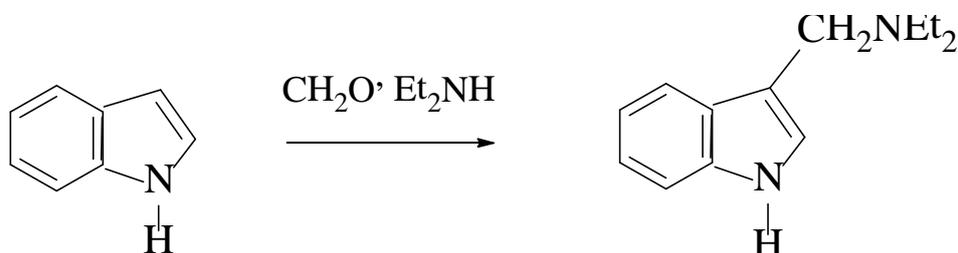
В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают раствор 34,8 г (0,5 моль) солянокислого гидроксиламина и 60 мл воды и 38,4 г (0,4 моль) свежеперегнанного фурфурола.

В реакционную колбу при перемешивании приливают в течение 2 ч раствор 26,5 г (0,25 моль) углекислого натрия в 100 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане в продолжение 5 ч, дают ей охладиться и экстрагируют тремя порциями эфира по 100 мл. Соединенные экстракты промывают небольшим количеством воды, высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, перегоняющееся при 96–97°C /5 мм рт. ст., вещество в приемнике кристаллизуется.

Выход 41,4–42,0 г (93,2–94%).

Измеряют температуру плавления. Рассчитывают выход. Снимают УФ-, ИК- спектры. Делают вывод.

Лабораторная работа 4. β -(ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛ)-ИНДОЛ (ГРАЯИН).



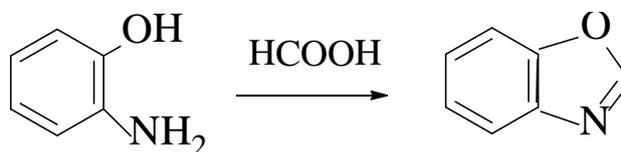
Название соединения	Мол. вес., г/моль	$T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{кип}}$)	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
Индол						
Метанол						
Диметиламин солянокислый						
Параформальдегид						
Едкий натрий						
Граяин						

Методика синтеза:

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с затвором и обратным холодильником, помещают 11,7 г (0,1 моль) индола, растворенного в 100 мл метилового спирта, 12,3 г (0,15 моль) солянокислого диметиламина и 4 г (0,13 моль, считая на формальдегид) параформальдегида. Смесь при перемешивании кипятят на водяной бане 4–5 ч. После охлаждения до комнатной температуры, содержимое колбы сливают в 400 мл воды, отфильтровывают от непрореагировавшего индола и фильтрат подщелачивают прибавлением избыточного количества концентрированного раствора едкого натра до сильнощелочной реакции. Выпавший грамин отфильтровывают, трижды промывают водой (по 50 мл) и высушивают. Выход 15,5–16,1 г (89,0–92,5%); т. пл. 130–131°C.

Измеряют температуру плавления. Рассчитывают выход. Снимают УФ-, ИК- спектры. Делают вывод.

Лабораторная работа 5. БЕНЗОКСАЗОЛ



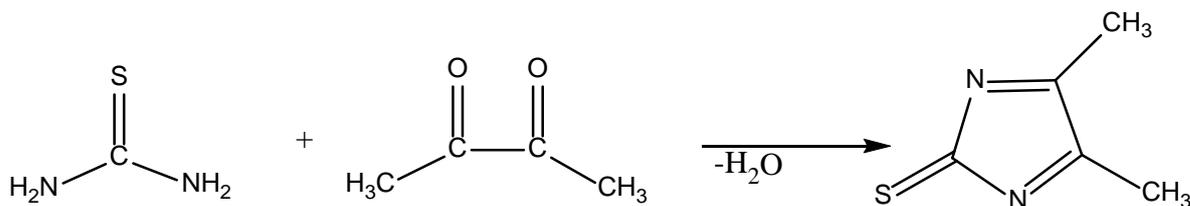
Название соединения	Мол. вес., г/моль	T _{пл} (T _{кип})	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
o-Аминофенол						
Муравьиная кислота						
Поташ						
Бензоксазол						

Методика синтеза:

Кипятят в течение 1 ч смесь 36 г (0,33 моль) o-аминофенола и 20 мл (0,52 моль) 99,5%-ной муравьиной кислоты в круглодонной колбе емкостью 100 мл с обратным холодильником. Далее заменяют обратный холодильник насадкой Вюрца с нисходящим холодильником и реакционную смесь перегоняют, собирая фракцию с т.кип. 140 – 210°C. Дистиллят встряхивают с насыщенным раствором поташа для нейтрализации избытка муравьиной кислоты. Бензоксазол экстрагируют эфиром (50 мл), вытяжку сушат поташом, растворитель отгоняют и остаток перегоняют, собирая фракцию с т.кип. 181 – 163°C. Выход 16,2 г (41%). При длительном хранении образует крупные бесцветные кристаллы с т.пл. 30- 31°C.

Измеряют температуру плавления. Рассчитывают выход. Снимают УФ-, ИК- спектры. Делают вывод.

Лабораторная работа 6. 4,5-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИАЗОЛ-2-ТИОН



Название соединения	Мол. вес., г/моль	T _{пл} (T _{кип})	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
Тиомочевина						
Диацетил						
КОН						
Соляная кислота, 15%						
1,3-Диазол						

Методика синтеза:

Приготовление раствора для синтеза: растворили 6,72 г КОН в 70 мл H₂O. После растворения КОН постепенно добавляем в колбу 9,1 г тиомочевины и взбалтываем до полного растворения продуктов. После, проведенных процедур, в колбу добавляем 10 мл диацетила. Раствор почернел.

Для проведения синтеза собираем установку с обратным холодильником и проводим синтез около 4 часов. Затем даем раствору остыть и переливаем в химический стакан. К полученному раствору порционно приливаем за ранее приготовленный 15% раствор HCl и после добавления каждой порции проверяем pH, доводим раствор к pH=4-5. Даем отстояться осадку.

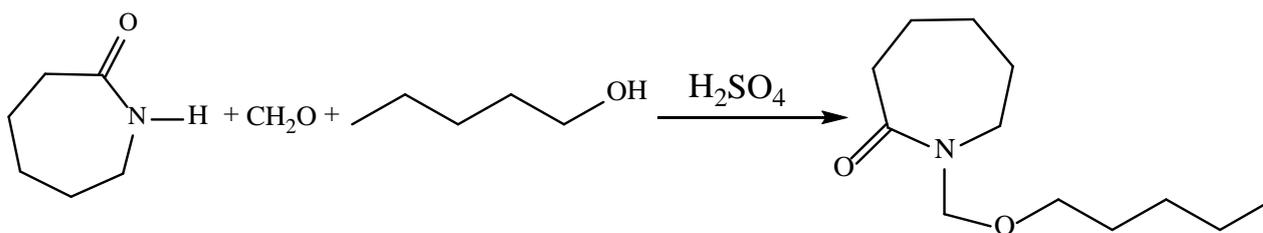
Осадок отфильтровываем.

Измеряют температуру плавления. Рассчитывают выход. Снимают УФ-, ИК- спектры. Делают вывод.

Лабораторная работа 7. СИНТЕЗ N-(ПЕНТИЛОКСИМЕТИЛ)КАПРОЛАКТАМА

ϵ -Капролактam (ϵ -КЛ) – белое кристаллическое вещество. Свободный от примесей ϵ -капролактam плавится при температуре 68-69°C и кипит при температуре 262,5°C. ϵ -Капролактam хорошо растворяется в метиловом спирте, воде, изобутаноле, хлороформе, бензоле, ацетоне. Растворимость в воде составляет 525 г на 100 г воды при комнатной температуре.

ϵ -Капролактam известен с 19-ого столетия. С. Габриэль и Т. Маас синтезировали ϵ -капролактam в 1899 году циклизацией ϵ -аминокапроновой кислоты. О. Уоллак синтезировал ϵ -капролактam перегруппировкой Бекманна из циклогексаноноксима.



Название соединения	Мол. вес., г/моль	$T_{пл}$ ($T_{кип}$)	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
ϵ -Капролактam						
Параформ						
Пентанол-1						
Бензол						
Серная кислота (конц.)						
Карбонат калия						
Сульфат натрия						
N-(пентилокси-метил)капролактam						Выход

Методика синтеза:

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой с верхнеприводной лопастной мешалкой загружают 25 г (0.22 моль) ϵ -капролактама, 9.9 г (0.33 моль) параформа, 19.8 г (24.3 см³, 33 моль) пентанола-1 и 100 см³ бензола.

При перемешивании, медленно по каплям прибавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты в течение 3-5 мин. Смесь кипятят в течение 1 ч. Охлаждают до комнатной температуры и делят на делительной воронке.

Органический слой промывают раствором поташа, дистиллированной водой. Сушат безводным сульфатом натрия. Смесь фильтруют. Бензол отгоняют, а кубовый остаток перегоняют в вакууме $T_{\text{кип}}=125-127^{\circ}\text{C} / 30 \text{ мм.рт.ст.}$

Получают бесцветную прозрачную жидкость массой 12 г (42%). $n_D^{20}=1.4675$.

Измеряют температуру плавления. Рассчитывают выход. Снимают УФ-, ИК- спектры. Делают вывод.

Литература

1. Травень В.Ф. Органическая химия, Т.3. М.: ИКЦ «Академкнига», 2013. – 388 с.
2. Дж. Джоуль, К. Миллс. Химия гетероциклических соединений (Пер. с англ). М.: Мир, 2009. – 782с.
3. Т. Джилкрист. Химия гетероциклических соединений (Пер. с англ.). М.: Мир, 1996. – 464с.
4. Юровская М.А. Химия ароматических гетероциклических соединений: Методическая разработка для студ. вуз. / Мария Абрамовна Юровская; А.В. Куркин, Н.В. Лукашев. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 51с.
5. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ.ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: Колос, 2008. - 543 с.
6. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений: Учебное издание / Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.- 560с.