

ОРГАНСКА ХЕМИЈА

(дополнителен материјал за средношколски натпревари, III година)

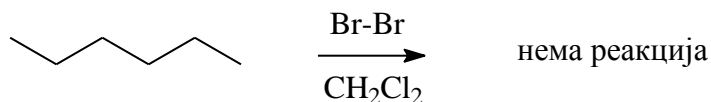
Функционални групи

Структури на поважните функционални групи			
Име	Структура на функционалната група (само C—H и C—C едвечкирски)	Пример	Настапка
Алкан		CH_3CH_3	-ан Етан
Алкен		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	-ен Етен (Етилен)
Алкин		$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-ин Етин (Ацетилен)
Арен (ароматичен)			(нема) Бензен
Алкил халид		CH_3Cl	(нема) Хлорометан
Алкохол		CH_3OH	-ол Метанол
Етер		CH_3OCH_3	етер Диметил етер
Амин		CH_3NH_2	-амин Метиламин
Нитро		CH_3NO_2	(нема) Нитрометан
Тиол		CH_3SH	-тиол Метантиол
Сулфид		CH_3SCH_3	сулфид Диметил сулфид
Сулфоксид		CH_3SOCH_3	сулфоксид Диметил сулфоксид

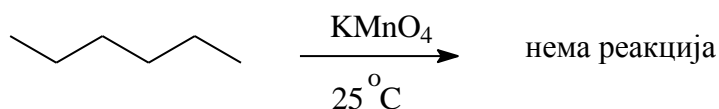
Име	Структура на функционалната група	Пример	Настапка
Нитрил		$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	-нитрил Етанитрил (Ацетонитрил)
Алдеhid		CH_3CHO	-ал Етанал (Ацеталдехид)
Кетон		CH_3COCH_3	-он Пропанон (Ацетон)
Карбоксилна киселина		CH_3COOH	-ска киселина Етанска киселина (Оцетна киселина)
Естер		$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	-оат Метил етаноат (Метил ацетат)
Тиоестер		CH_3CSCH_3	-тиоат Метил етантиоат (Метил тиоацетат)
Амид		CH_3CONH_2	-амид Етанамид (Ацетамид)
Хлорид на карбоксилна киселина		CH_3COCl	-оил хлорид Етаноил хлорид (Ацетил хлорид)
Анхидрид на карбоксилна киселина		$\text{CH}_3\text{COOCCOCH}_3$	-ски анхидрид Етански анхидрид (Ацет анхидрид)

1. ОСОБИНИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ

1.1 АЛКАНИ



(Портокаловиот раствор на бром во дихлорометан не се обезбојува. Реакцијата треба да се изведе во отсуство на светлина (на темно) за да се избегнат слободно радикални реакции)

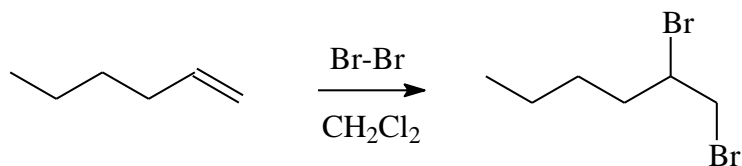


(розевиот раствор на калиум перманганат не се обезбојува, и не се добива кафеав талог од манган диоксид)

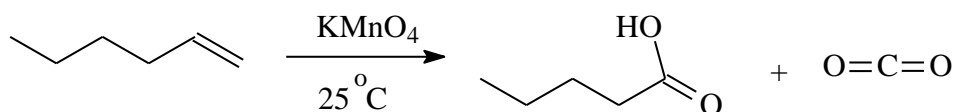


(гори со жолтеникав пламен)

1.2 Алкени и алкини



(Портокаловиот раствор на бром во дихлорометан се обезбојува)

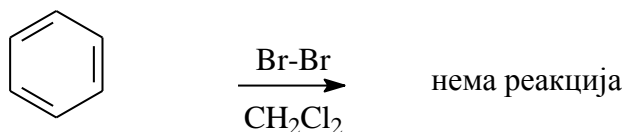


(розевиот раствор на калиум перманганат се обезбојува, и се добива кафеав талог од манган диоксид)

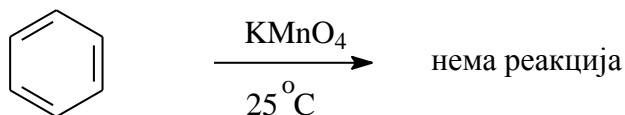


(гори со чадлив пламен)

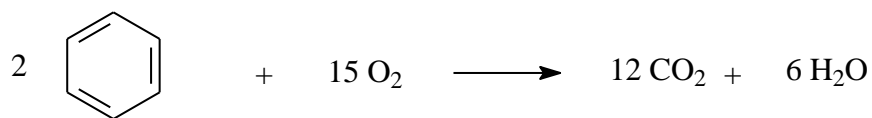
1.3) Арени



(Портокаловиот раствор на бром во дихлорометан не се обезбојува)



(розевиот раствор на калиум перманганат не се обезбојува, и не се добива кафеав талог од манган диоксид)



(гори со многу чадлив пламен)

Јаглеводородите се органски соединенија составени само од јаглерод и водород. Постојат *три главни категории јаглеводороди*: заситени, незаситени и ароматични. Заситените јаглеводороди имаат само јаглерод-јаглерод единечни врски, додека незаситените јаглеводороди имаат јаглерод-јаглерод двојна или тројна врска. Ароматичните јаглеводороди се циклични соединенија чии хемиски особини се слични на бензенот.

Заситените јаглеводороди (алкани и циклоалкани) се релативно инертни и не реагираат со вообичаените лабораториски реагенси. Незаситените јаглеводороди (алкени и алкини), меѓутоа, лесно стапуваат во адициони реакции и оксидациони реакции. Бензенот и другите ароматични соединенија не стапуваат во адициони реакции, туку се карактеристични по супституциони реакции во кои атом или група од реагентот го заменува водородниот атом од прстенот.

Иако алканите се релативно инертни, тие согоруваат ако се спалат во присуство на воздух. Фактот дека овие реакции се високо егзотермни и дека алканите се достапни како нафтени деривати и природен гас, тие секојдневно се применуваат како гориво. Хемијата на алканите е релативно јасна, но економското значење е огромно. Исто така, заради преголемата употреба, јаглеводородите кои се согоруваат ја загадуваат човековата околина, предизвикуваат ефект на стаклена градина и се причина за закани за војни во некои делови на светот.

Е К С П Е Р И М Е Н Т И

Изведувањето на наредните тестови ќе ги илустрираат особините на јаглеродородите како и разликите во хемиската реактивност кои потекнуваат од типот на јаглеродородот (заситени, незаситени и ароматични). Сите шест тестови се изведуваат на циклохексан, циклохексен, толуен и на две непознати супстанции. Една од непознатите ќе биде алкан или циклоалкан, а втората алкен или алкин. Со употреба на информациите дека нереактивноста е карактеристика на заситените јаглеродороди и дека адиционите реакции се карактеристични за незаситените јаглеродороди, може да се заклучи каков тип јаглеродород е непознатото соединение.

БЕЗБЕДНОСНИ МЕРКИ

Концентрираната сулфурна киселина, концентрираната азотна киселина и бромот можат да предизвикаат изгореници. Ако било која од овие супстанции се разлее по кожата, веднаш треба да се измие со вода. Изложувањето на пари на бром или метилен хлорид треба да се избегнува; со овие реагенси се работи во дигестор.

Отпад. Сиот отпад од епруветите употребен при овие експерименти се собира во соодветен сад кој ќе биде посочен од асистентот.

ПОСТАПКА

A. Растворливост. Во епрувета со димензии 13 x 100 mm се става 2 mL вода и 2 или 3 капки од јаглеродородот што го тестираме. Смесата се меша за да се утврди дали јаглеродородот е растворлив (вториот безбоен слој можеби е тешко да се забележи). Забележи го твојот резултат и сочувај ја смесата за Тестот В.

B. Релативна густина. Преиспитај ја горната смеса и констатирај дали јаглеродородот е потежок од водата (го формира долниот слој) или е полесен од водата (го формира горниот слој).

C. Запаливост. Тестот за запаливост се изведува во дигестор. Две или три капки од пробата се ставаат во здела за испарување и се палат со кибрит или микробренер. Се набљудува природата на пламенот: чадливиот пламен е карактеристичен за незаситени соединенија.

D. Адиција на бром. Во епрувета со димензии 13 x 100 mm се раствораат 3 до 4 капки од јаглеродородот во 1 mL метилен хлорид (дихлорометан). Кон смесата се додава, при мешање, капка по капка 2% раствор од бром во метилен хлорид. Губење на бојата на бромот е доказ за незаситено соединение (треба да се прави разлика помеѓу обледнувањето на бојата (заради разредувањето на растворот $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) и вистинското обезбојување.

E. Реакција со калиум перманганат. Се раствораат 3-4 капки јаглеродород во чист ацетон и потоа се додава капка по капка, при мешање, 1% раствор од калиум перманганат. Губењето на розовата боја на калиум перманганатот укажува дека се одвива реакција и дека јаглеродородот е незаситен.

Е. Реакција со сулфурна киселина. Во епрувета со димензии 13 x 100 mm се става 1 mL концентрирана сулфурна киселина, а потоа се додаваат, една по една, 3 или 4 капки од јаглеводородот што го тестираме. (Внимавај! Опасност од испрскување). Одвивање на реакција укажува не само на растворањето на примерокот, туку и промена на бојата, развивање на топлина или формирање на нерастворлив материјал. Ако не се одвива реакција, смесата се загрева (при загревањето треба да се внимава јаглеводородот да не испари). Ако непознатата супстанца е ароматично соединение тоа ќе реагира со врелата сулфурна киселина формирајќи сулфонска киселина која ќе се раствори.

Информациите од Тестот D, E и F овозможуваат да се констатира дали непознатото соединение е алкан или циклоалкан односно алкен или алкин. Забележи го заклучокот за секоја непозната супстанца.

Треба да се напомене дека реагенсите за Тестот D, E и F можат да бидат употребени за разликување на заситени и незаситени јаглеводороди, но исто така можат да реагираат и со други органски соединенија. Калиум перманганатот реагира со соединенија кои лесно се оксидираат (алкохоли, алдехиди, амини и др.), а концентрираната сулфурна киселина реагира со различни Lewis-ови бази (како алкохоли и други кислородни соединенија и амини). Треба да се обрне внимание на тоа овие тестови да не се употребуваат за други соединенија освен за јаглеводороди, за да не се извлече погрешен заклучок.

ПРАШАЊА

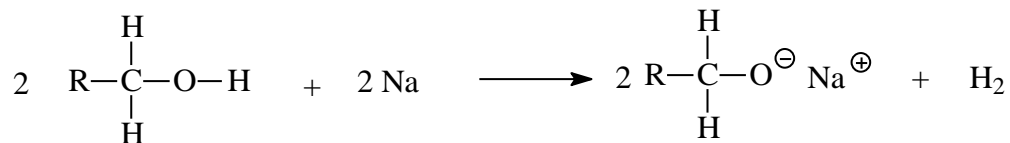
1. Според резултатите добиени од тестот за растворливост, што може да се заклучи за растворливоста на јаглеводородите во вода? Предвиди ја растворливоста на автомобилското гориво и моторното масло во вода.
2. Дали јаглеводородите се полесни или потешки од водата? Дали ова има некакво практично значење кога моторното масло ќе се разлее (ќе се истури)?
3. Напиши ја равенката употребувајќи бут-1-ен за да се илустрира реакцијата што се одвива при Тестот D, E и F опишани во експерименталната постапка.
4. Напиши ја равенката употребувајќи циклохексен за да се илустрира реакцијата што се одвива при Тестот D, E и F.
5. Напиши ја стехиометриската равенка за целосно согорување на октан. Кој друг продукт или продукти се добиваат при нецелосно согорување на октан во автомобилските мотори?
6. Како ќе направиш разлика, употребувајќи едноставен хемиски тест, помеѓу: октан-1-ол и окт-1-ен, толуен и окт-1-ен

ПРЕДЛАБОРАТОРИСКИ ПРАШАЊА

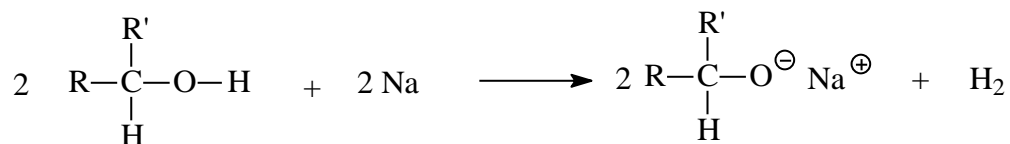
1. Напиши ги структурните формули на циклохексан, циклохексен и толуен.
2. Каква боја има растворот на калиум перманганат? Која е формулата на калиум перманганатот?
3. Дали очекуваш значителна разлика во реактивноста помеѓу хексан и циклохексан? Објасни го одговорот.
4. Општата формула на алканите е C_nH_{2n+2} . Која е соодветната општа формула за циклоалкените?
5. Наброј ги опасните хемикалии кои се употребуваат во овие експерименти.

2. ОСОБИНИ НА АЛКОХОЛИТЕ

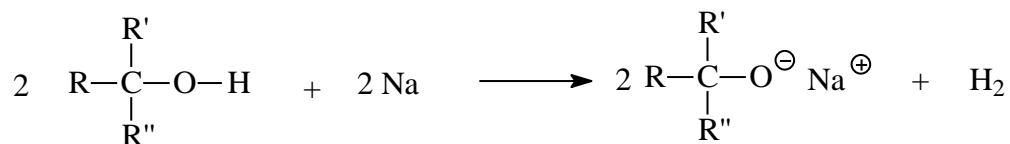
Реакција на алкохоли со натриум



1° алкохол



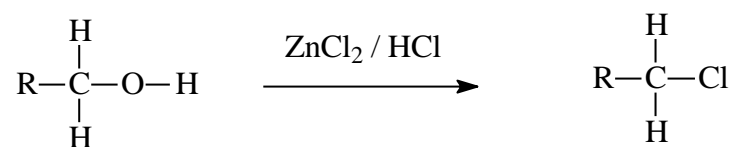
2° алкохол



3° алкохол

ЛУКАС-ОВ ТЕСТ (LUCAS-ОВ ТЕСТ)

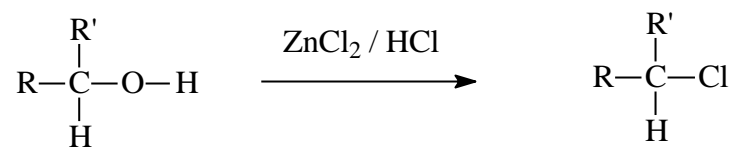
(Позитивна реакција- заматување или добивање на капки или на два слоја. Алкил халидот не се раствора/меша со вода)



1° алкохол

1° алкил халид

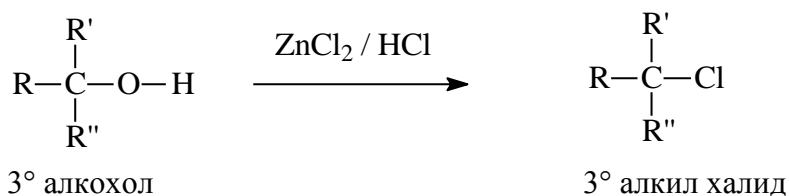
(спора реакција, потребно е повеќе од 1 час за заматување или добивање на ситни капки од алкил халид)



2° алкохол

2° алкил халид

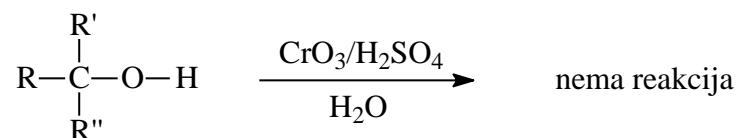
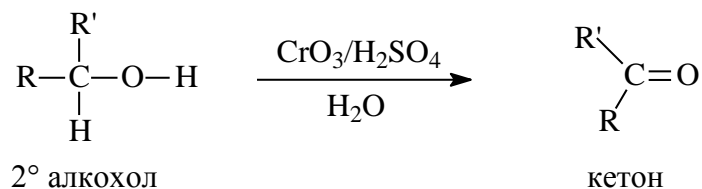
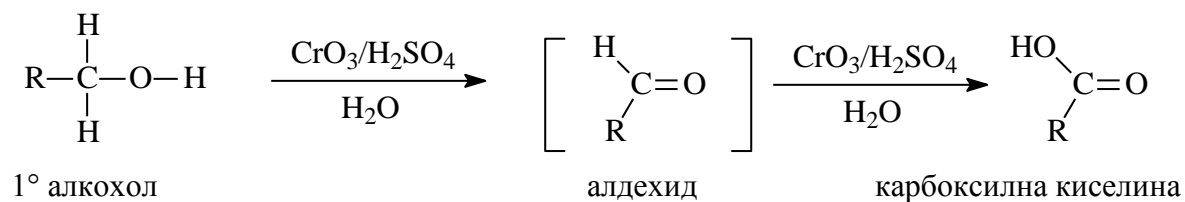
(потребни се 3-10 минути за заматување или добивање на ситни капки од алкил халид)



(3° алкохоли веднаш стапуваат во реакција и се забележува заматување или добивање на ситни капки од алкил халид)

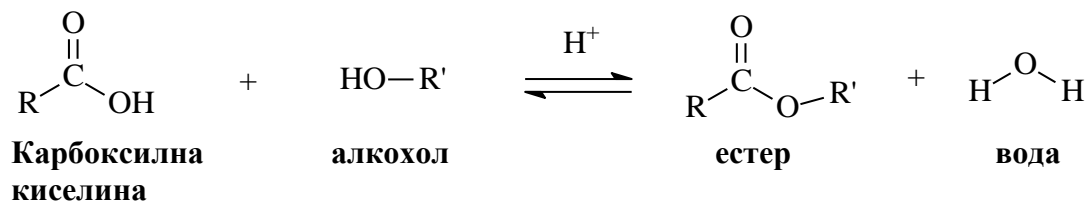
ОКСИДАЦИЈА СО ХРОМНА КИСЕЛИНА* (ЏОНС-ОВ РЕАГЕНС)

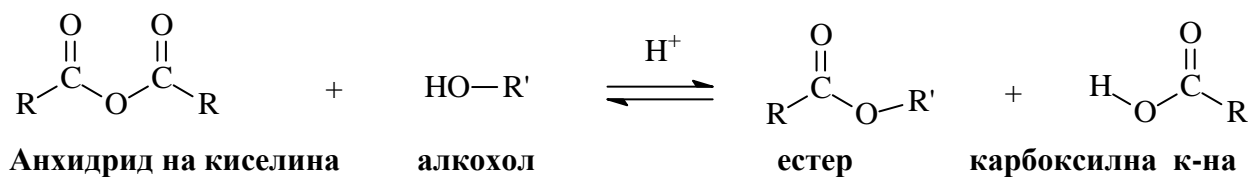
(хромната киселина има кафеаво-портокалова боја (Cr^{6+}) и при реакција (позитивен тест) доаѓа до промена на бојата до сино-зелена (Cr^{3+}))



(Напомена * под овие услови и алдехидите даваат позитивна реакција)

ФОРМИРАЊЕ НА ЕСТЕРИ





Алкохолите се интересна и важна група органски соединенија. Тие се употребуваат како пијалоци, во медицината, како растворувачи и синтетички интермедиери. Карактеристична функционална група за алкохолите е хидроксилната (ОН) група сврзана за заситен јаглерод.

Алкохолите се класираат во три категории: примарни (1^o), секундарни (2^o) и терциерни (3^o). Класификацијата се базира врз типот на јаглеродот за кој хидроксилната група е поврзана. Ако јаглеродот за кој е сврзана хидроксилната група е поврзан само со уште еден друг јаглерод, тоа е примарен јаглерод и алкохолот е примарен алкохол. Ако алкохолниот јаглерод е поврзан со два други јаглероди, тоа е секундарен јаглерод и алкохолот е секундарен итн.

Алкохолите имаат многу повисока температура на вриење од етерите или алканите со слична молекулска тежина. Ова се должи на асоцијацијата на молекулите на алкохолот преку водородни врски. На пример, температурата на вриење на бутил алкохолот е 118^oC, додека температурата на вриење на изомерниот диетил етер е 36^oC.

Повеќе алкохоли се вообичаени комерцијални суровини. Етил алкохолот (обичен алкохол) се конзумира како вино и други алкохолни пијалоци веќе илјадници години. Метил алкохолот порано се добивал со деструктивна дестилација на дрва и затоа се нарекува “дрвен алкохол”. Тој е главна компонента во препаратите кои се употребуваат за спречување на смрзнувањето на автомобилското гориво. Етилен гликолот има висока температура на вриење и ниска температура на мрзнење и се меша со водата, заради што широко се применува како “антифриз” во автомобилските радијатори. Глицеролот се употребува во козметичките и медицинските препарати.

Е К С П Е Р И М Е Н Т И

Во наредните експерименти ќе бидат демонстрирани некои важни реакции и особини на алкохолите. Во овие експерименти ќе бидат употребени следните алкохоли: етанол (етил алкохол), пропан-2-ол (изопропил алкохол), бутан-1-ол (*n*-бутил алкохол), бутан-2-ол (*sec*-бутил алкохол), 2-метилпропан-2-ол (*tert*-бутил алкохол) и циклохексанол.

А. РЕАКЦИЈА СО НАТРИУМ (ДЕМОНСТРАЦИОНЕН ЕКСПЕРИМЕНТ)

БЕЗБЕДНОСНИ МЕРКИ

Натриумот е многу реактивен и мора со него да се ракуваме со големо внимание. Ракувањето треба да биде со пинцета и со мали парчиња. Сите реакции треба да се изведуваат во дигестор. Натриумот задолжително се чува под минерално масло.

ПОСТАПКА

1. Во чаша со вода се става мало парче (2-3 mm кубни) метален натриум (се работи во дигестор). Кога реакцијата е завршена, во добиениот раствор се додаваат 1-2 капки индикатор фенолфталеин. Напиши равенка за реакцијата помеѓу натриумот и водата.

2. Во голема и сува епрувета се ставаат 2 mL безводен етанол и се додава мало парче натриум. Провери го добиениот раствор со фенолфталеин. Напиши равенка за реакцијата помеѓу натриумот и етанолот. Дали оваа реакција е повеќе или помалку бурна отколку со водата?

3. Во голема и сува епрувета се ставаат 2 mL бутан-1-ол и се додава мало парче натриум. Спореди ја брзината на оваа реакција со претходната. Провери го добиениот раствор со фенолфталеинот. Напиши равенка за реакцијата помеѓу натриумот и бутан-1-олот.

Да напоменеме дека многу органски течности даваат реакција со метален натриум дури ако тие соединенија немаат реактивен водород како алкохолите. Тоа се случува заради малите количества на вода присутни во примерокот.

В. РАСТВОРЛИВОСТ ВО ВОДА

Во епрувета со димензии 13 x 100 mm се става 2 mL вода и кон неа се додава капка по капка етанол, притоа протресувајќи ја епруветата за да двете течности можат да се измешаат. Се запишува колку капки мора да се додадат сè додека алкохолот не е повеќе растворлив во вода, но не повеќе од 10 капки.

Повтори го овој експеримент со пропан-2-ол, бутан-1-ол и циклохексанол. Запиши ги резултатите како многу растворлив (6-10 капки), растворлив (2-5 капки) и нерастворлив (1 капка).

С. LUCAS-ОВ ТЕСТ

ОН-групата кај алкохолите е слаба “група што си оди”, која тешко се заменува со нуклеофили. Меѓутоа, во силно кисели раствори, протонот од ОН групата може да се направи да формира $R-OH_2^+$ кој ќе отпушти молекул на вода. **Lucas-овиот реагенс**, добиен со растворање на 16 g безводен цинк хлорид во 10 mL концентрирана хлороводородна киселина (потребно е ладење!), предизвикува претворување на алкохолите во нерастворливи алкил халогениди, откако алкохолите се доволно растворени во реагенсот. Потоа, во втората фаза, во епруветата ќе се формираат ситни капки од алкил халогенид. Со овој реагенс, терциерните алкохоли реагираат одеднаш, секундарните алкохоли по 3-10 минути, додека за примарните алкохоли потребно е еден час или повеќе.

БЕЗБЕДНОСНИ МЕРКИ

Во следните експерименти ќе бидат употребени концентрирана хлороводородна и сулфурна киселина, глацијална оцетна киселина и анхидрид на оцетна киселина. Овие се корозивни материи со кои треба внимателно да се ракува, дури и кога се работи и со мали количества. Хромната киселина и нејзините соли се класирани како можни карциногени. Ако некој од овие материи се разлее по кожата, местото обилно се мие со вода, а потоа со сапун и вода.

Отпад. Сите отпадни течности од епруветите се собираат во посебен сад кој што ќе биде посочен од асистентот.

ПОСТАПКА

Се зема 2 mL од Lucas-ов реагенс и се става во епрувета со димензии 13 x 100 mm, се додаваат 4 капки алкохол, се протресува епруветата за да се измеша материјалот и се забележува времето потребно за смесата да стане матна или да се издвојат два слоја. Тестот се изведува со бутан-1-ол, бутан-2-ол, 2-метилпропан-2-ол и со непознат алкохол. (Забелешка: алкохолот мора прво да се раствори). Потоа, наместо реагенс се употребува само концентрирана HCl и 2-метилпропан-2-ол.

D. ОКСИДАЦИЈА СО ХРОМНА КИСЕЛИНА

Со хромна киселина како реагенс, примарните и секундарните алкохоли се оксидираат брзо до киселини и кетони, соодветно. Овој реагенс се вика **Jones-ов реагенс** кој се припрема на следниот начин: се раствораат 13,4 g CrO₃ во 10 mL вода, се додава 12 mL концентрирана H₂SO₄ и се разредува со вода до 50 mL; при тоа се добива 2,68 M CrO₃. Со овој реагенс, терциерните алкохоли не се оксидираат, меѓутоа, тие во кисела средина се дехидратираат, а потоа дехидратациониот продукт по 2-3 минути се оксидира.

ПОСТАПКА

Во епрувета со димензии 13 x 100 mm се става 1 mL ацетон (ацетонот треба да нема траги од алкохол), се додава 1 капка алкохол, а потоа 2 капки реагенс-хромна киселина. Забележи дали смесата ќе остане бистра и портокалова (од CrO₃) или ќе стане сино-зелена [формирање на јон Cr(III)]. Експериментот се изведува со _____ бутан-1-ол, бутан-2-ол, 2-метилпропан-2-ол и со непознат алкохол.

Врз основа на резултатот од Lucas-овиот тест и тестот со хромна киселина, што можеш да заклучиш за природата на непознатиот алкохол (1°, 2° или 3°)?

E. ФОРМИРАЊЕ НА ЕСТЕРИ

Во кондензациони реакции, во кои се елиминира вода, алкохолите реагираат со киселини и формираат естери. Овие реакции се катализирани од минерални киселини. Алифатичните киселини со ниска молекулска тежина имаат пријатен мирис; вакви естери воглавно се причина за мирисот на цвеќињата и зрелите овошја.

ПОСТАПКА

1. Киселина и алкохол. Во епрувета со димензии 13 x 100 mm се мешаат 5 капки етанол и 5 капки глацијална оцетна киселина; се додава една капка концентрирана сулфурна киселина, внимателно смесата се загрева (3-4 минути на врела водена бања), а потоа се додава 2 mL ладна вода. Забележи дали смесата има мирис. Ако не се чувствува мирис

или се чувствува само мирис од траги од оцетна киселина, тогаш смесата се сипа во мала чаша и се дотерува со NaOH до слабо базна средина. Напиши ја реакцијата помеѓу оцетна киселина и етанол.

2. Анхидрид на киселина и алкохол. Во епрувета со димензии 13 x 100 mm се мешаат 5 капки 1-бутанол и 5 капки анхидрид на оцетна киселина; смесата кратко се загрева. Се додаваат 2 mL вода и смесата со NaOH се дотерува до слабо базна средина. Забележи дали смесата има мирис. Напиши ја реакцијата помеѓу анхидрид на оцетна киселина и 1-бутанол.

ПРАШАЊА

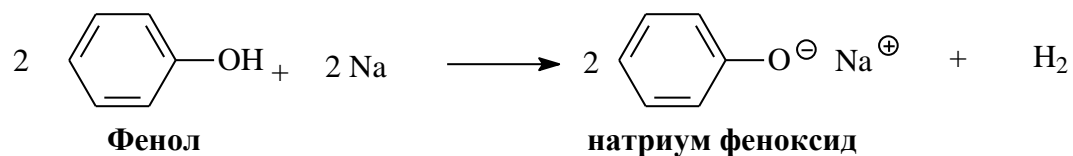
1. Како должината на алкил групата во алкохолите влијае врз бурноста на реакцијата со метален натриум?
2. Како должината на алкил групата во алкохолите влијае врз нивната растворливост во вода?
3. Напиши ја равенката за реакцијата помеѓу пропан-2-ол и Lucas-овиот реагенс (да не се зема предвид $ZnCl_2$).
4. Дали примарните и терциерните алкохоли реагираат исто брзо со Lucas-овиот реагенс? Зошто?
5. Кој од следните алкохоли нема да се оксидира со реагенс хромна киселина во рок од 5 секунди: пентан-1-ол, циклохексанол, 2-метилпропан-2-ол, 2-метилбутан-2-ол?
6. Применувајќи ги тестовите опишани во ова Поглавје, како ќе направиш разлика помеѓу следните парови соединенија?
 - a. бутан-1-ол и бутан-2-ол
 - b. изобутил алкохол и *tert*-бутил алкохол
 - c. бутан-1-ол и хептан-1-ол
 - d. циклохексанол и циклохексан.Назначи кој реагенс и тест ќе го употребиш и што ќе забележиш притоа.

ПРЕДЛАБОРАТОРИСКИ ПРАШАЊА

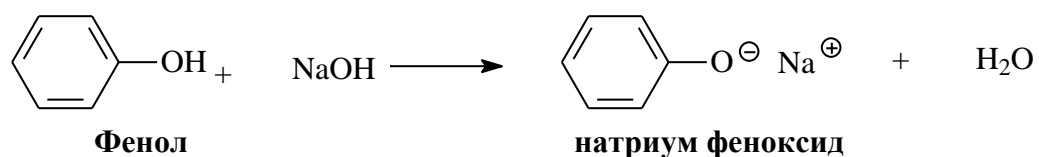
1. Етанолот, C_2H_6O , има многу повисока температура на вриење од диметил етерот, C_2H_6O , иако имаат иста молекулска формула. Објасни го овој феномен.
2. Од што е составен Lucas-овиот реагенс?
3. Кое е хемиското име за “дрвен алкохол”?
4. Напиши ја равенката за првичната реакција помеѓу *tert*-бутил алкохол и Јонес-ов реагенс.
5. Која класа органски соединенија се одговорни за мирисот на цвеќињата и зрелите плодови?

3. ФЕНОЛИ

Реакција на феноли со натриум

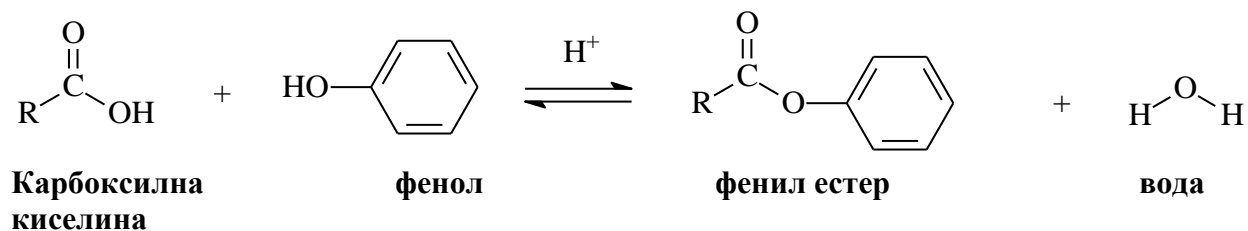


Реакција на феноли со бази (фенолите се релативно кисели $pK_a \sim 10$ и можат да се депротонираат со NaOH и слични бази). Фенолите се „растворуваат“ во 5% NaOH.

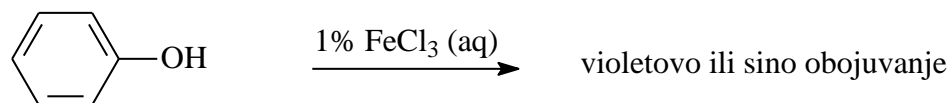


ФОРМИРАЊЕ НА ЕСТЕРИ

(фенолите реагираат со карбоксилни киселини и даваат фенил естери)



ТЕСТ за присуство на феноли со железно(III) хлорид



(корисен тест за разграничување на феноли од алкохоли)

4. АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ

Алдехидите и кетоните се две од неколкуте типови соединенија кои содржат карбонилна група. Реакциите кои се одвиваат на карбонилната група вклучуваат нуклеофилно-адициони реакции и базно-катализирани кондензации. Алдехидите, исто така, лесно се оксидираат, што овозможува да се разликуваат од кетоните.

Карбонилната група во алдехидите и кетоните е силно поларизирана; карбонилниот јаглерод е значително парцијално позитивно наелектризиран и е погоден за нуклеофилен напад. Понатаму, бидејќи тој е sp^2 -хибридизиран тој е релативно отворен за напад. Бидејќи карбонилниот јаглерод не е добра “група што си оди”, нуклеофилната адиција е поповолна отколку нуклеофилната супституција. Водородниот атом поврзан за јаглеродот соседен на карбонилниот јаглерод (α -водород) е необично кисел заради поларизираноста на карбонилната група и заради резонантната стабилност на добиениот анион. Киселоста на овие α -водороди овозможува различни базно катализирани кондензациони реакции.

Поради карбонилната група, алдехидите и кетоните се поларни соединенија, меѓутоа, тие не градат водородни врски како алкохолите. Заради ова, точките на вриење на алдехидите и кетоните се пониски од оние на алкохолите со споредлива молекуларна тежина, но повисоки од алканите и етерите. Карбонилниот кислород со водата формира водородни врски, што значи алдехидите со ниска молекуларна тежина се доволно растворливи во вода.

Алдехидите и кетоните се соединенија кои се од економски и биолошки интерес. Формалдехидот, ацеталдехидот и ацетонот се важни индустриски хемикалии и нивното годишно производство е во опсег од 1-3 милиони тони. Претставници на алдехиди и кетони кои се среќаваат во природни продукти се: ванилин, камфор, цинамалдехид, карвон (спеарминт масло) и др.

Секој од тестовите во експерименталниот дел ќе биде изведен на познати соединенија за да се запознаеме со процедурата на тестот и интерпретацијата на резултатите. Тестовите исто така ќе бидат изведувани и на непознато соединение, за да се утврди дали тоа е алдехид или кетон и ако е кетон, дали тоа е метил кетон. Може да се бара (со помош на Табелата 22. 1) идентификација на конкретно соединение.

Е К С П Е Р И М Е Н Т И

БЕЗБЕДНОСНИ МЕРКИ

И покрај малите количества реагенси кои се употребуваат во овие експерименти, некои од нив се јаки киселини или бази и затоа со нив треба да се ракува со потребно внимание.

Табела 4. 1 Деривати на некои алдехиди и кетони

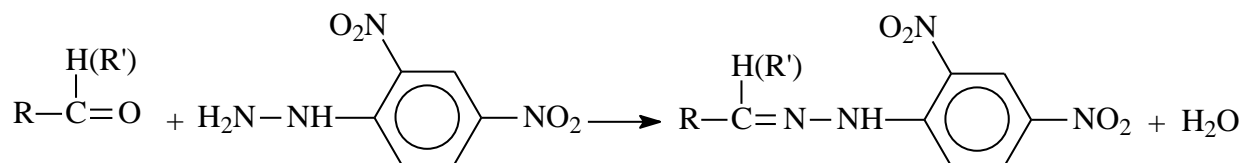
Соединение	2,4-DNP (°C)	Семикарбазон(°C)
Ацетон	126	187
Пропанал	154	154
Бутанал	123	106
бутан-2-он	117	146
пентан-2-он	144	112
пентан-3-он	156	139
Циклопентанон	146	203
Циклохексанон	162	167
Хептанал	108	109
Бензалдехид	237	222
Ацетофенон	250	198
<i>p</i> -толуалдехид	234	215

Отпад. Како и секогаш, посебно внимание треба да се обрне на тоа да не се истураат реакционите смеси или отпадот во мијалник. Треба да има на располагање посебно бележан сад за собирање на отпадните раствори. Киселите и базните смеси пред да се истурат треба да бидат неутрализирани. Посебен сад треба да има за отпад кој содржи хром (можен карциноген) и посебен сад за сребрен отпад од Tollens-овиот тест.

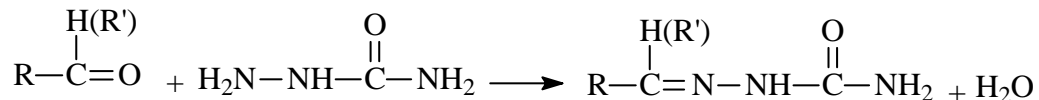
A. РЕАКЦИИ СО АЗОТНИ СОЕДИНЕНИЈА

Алдехидите и кетоните реагираат со голем број азотни соединенија преку нуклеофилна адиција и последователно губење вода, давајќи продукт кој што има двојна врска јаглерод-азот. Овие реакции се употребуваат за да се прави разлика помеѓу алдехидите и кетоните од другите функционални групи и за идентификација на конкретен алдехид или кетон. За добивање на кристални деривати на алдехидите и кетоните најчесто се користат два реагенси: 2,4-динитрофенилхидразин и семикарбазид.

1. 2,4-Динитрофенилхидразони. Се припрема четири капки примерок или соодветно количество цврста супстанца во 1 mL етанол. Се додава 1 mL 2,4-динитрофенил-хидразин реагенс (види стр. 90), се меша убаво и се остава да стои. Многу алдехиди и кетони веднаш даваат цврст дериват. Ако за пет минути не се добие талог, растворот се загрева неколку минути на врела водена бања и се остава да се излади на собна температура. Цврстиот 2,4-динитрофенилхидразон (2,4-DNP) може да се изолира со вакуум филтрирање, се мие со малку ладна вода и се прекристализира од етанол. Овој тест се изведува со бензалдехид, метил етил кетон и со непозната супстанца.



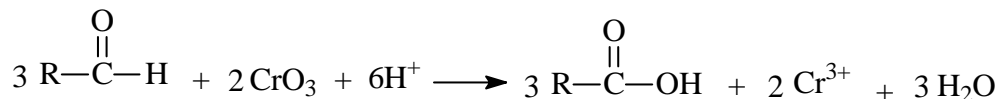
2. Семикарбазони. Се додаваат четири капки примерок или соодветно количество цврста супстанца во 1 mL реагенс семикарбазид (види Поглавје 46) и добро се меша. Се остава смесата да стои сè додека продуктот добро не кристализира, можеби ќе биде неопходно ладење со вода и мраз. Цврстите кристали се филтрираат низ вакуум. Ваков дериват се припрема со бензалдеhid, метил етил кетон и со непозната супстанца.



В ОКСИДАЦИОНИ РЕАКЦИИ

Алдеhidите многу лесно се оксидираат и даваат карбоксилни киселини или, ако реакцијата се изведува во алкална средина, нејзини соли. Бидејќи кетоните не се оксидираат лесно, оваа разлика овозможува погоден начин на разграничување помеѓу алдеhidите и кетоните. Најчесто се користи силен оксидационен реагенс, како хромната киселина, но исто така може да се користи послабо оксидационо средство, како што е Tollens-ов реагенс.

1. Хромна киселина реагенс. Се раствора една капка примерок во 1 mL чист ацетон и кон овој раствор се додава една капка хромна киселина реагенс (Поглавје 18, експеримент D). Брзото формирање на зелен или сино-зелен талог е позитивен доказ за постоење на оксидабилно соединение, во овој случај алдеhid. Алифатичните алдеhidи обично реагираат за 15 секунди, додека за ароматичните алдеhidи неопходно е околу една минута. Да напоменеме дека и други соединенија лесно се оксидираат, како примарни и секундарни алкохоли. Овој тест се изведува со пропионалдеhid, бензалдеhid, метил етил кетон и со непозната супстанца.



2. Tollens-ов тест (сребрено огледало)

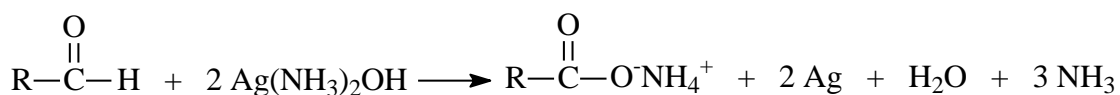
БЕЗБЕДНОСНИ МЕРКИ

1. Овој реагенс треба да се припреми непосредно пред неговата употреба, бидејќи, ако се чува тој може да формира сребро фулминат. Сите заостанати реагенси и сребреното огледало треба да се разградат со додавање на азотна киселина.
2. Сребро нитратот во контакт со кожата формира црни fleки. Користи ракавици!
3. Остатокот од сребрен јон со хлороводородна киселина може да се исталожи како среброхлорид, а потоа да се филтрира. Со талогот се постапува според советите на асистентот.

Припрема на реагенсот. Во чиста и сува епрувета се става 1 mL 0,05 M сребро нитрат и кон него, капка по капка, се додаваат околу 5 капки 3,0 M натриум хидроксид сè додека не се појави талог од сребро оксид (Ag_2O). Растворот се меша темелно и се додава уште една капка NaOH раствор за да се види дали и понатаму ќе се добива талог. Не се додава NaOH во вишок. Кога таложењето на сребро оксидот е завршено, кон растворот при енергично мешање и капка по капка се додава 2% раствор од амониум хидроксид сè додека талогот од

сребро оксид целосно исчезне. Не се додава вишок амониум хидроксид, затоа што реагенсот нема да дава реакција. Смесата се разредува (1:1) со дестилирана вода.

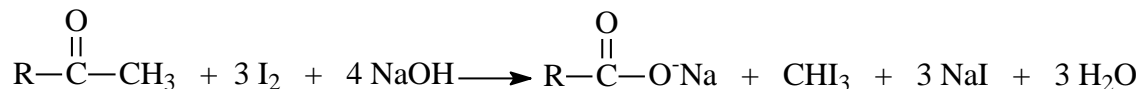
Во темелно чиста епрувета се додаваат две капки примерок кон 1 mL реагенс и се остава да стои 10 минути. (За алдехиди нерастворливи во вода, прво се раствораат две капки примерок во 0,5 mL 95% етанол, а потоа се додава реагенсот). Ако тестот е негативен, епруветата се загрева една минута на врела водена бања. Формирањето на сребрено огледало по ѕидовите на епруветата укажува на редукција на присутните сребрени јони што претставува позитивен тест за алдехиди. По употребата сиот неупотребен реагенс и раствори треба веднаш да се разложат, бидејќи растворот со стоење станува експлозивен. Вишокот Tollens-ов реагенс се разложува со додавање на разредена азотна киселина. Овој тест се изведува со пропионалдеhid, бензалдеhid, метил етил кетон и со непозната супстанца.



С. ЈОДОФОРМЕН ТЕСТ

Метил кетоните можат да се разликуваат од другите кетони со реакцијата со јод во базна средина при што се добива јодоформ. Алкохолите како што се пропан-2-ол, бутан-2-ол, кои можат да се оксидираат до метил кетони, исто така даваат позитивна реакција.

Во мала епрувета се ставаат три капки од непознатата течност или 100 mg цврста непозната супстанца и 2 mL вода (ако не се раствора во вода се додава 1-2 mL пропан-1-ол и се загрева), а потоа се додава 1 mL 10% NaOH. Со мешање се додава капка по капка раствор од јод (претходно растворен во воден раствор од калим јодид) сè додека темната боја од јод опстојува. Се забележува формирање на жолти кристали од јодоформ (CHI₃). Ако не се појави талог по 3-5 минути, епруветата се загрева, а ако при тоа бојата се губи се додава уште I₂/KI раствор сè додека бојата останува 1-2 минути. Потоа се додаваат неколку капки NaOH за да се отстрани вишокот од јод и смесата се разредува со вода. Јодоформот, ако е присутен, се таложува како жолт талог, т.т. 119-121 °C. Јодоформната реакција изведи ја со метил етил кетон и со непознатата супстанца.



ПРАШАЊА

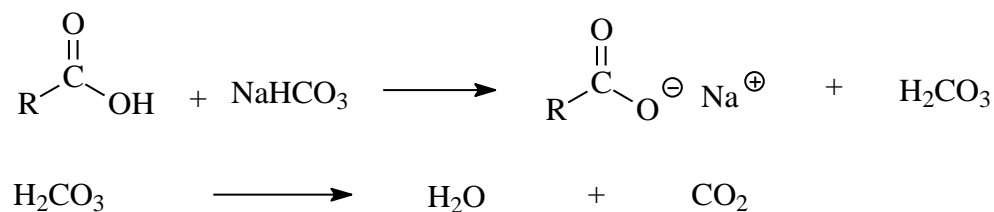
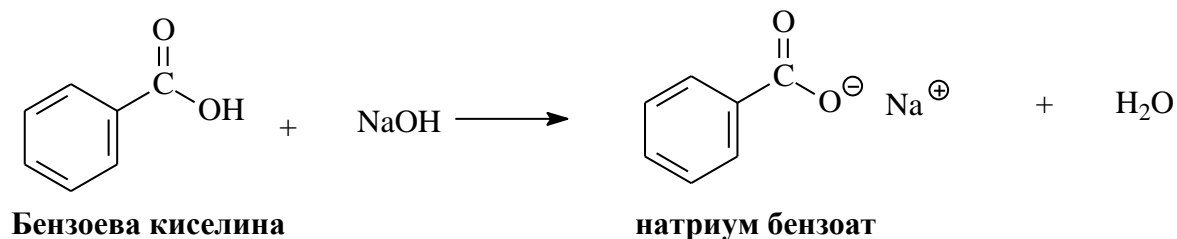
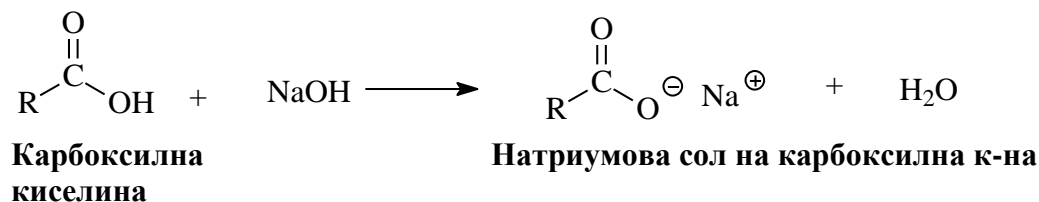
1. По растечки ред наведи ги точките на вриење на: бутанал, бутан-2-он, бутил алкохол и диетил етер. Објасни го, на молекуларно ниво, овој редослед.
2. Напиши ја и израмни ја реакцијата помеѓу толуалдеhid и CrO₃.
3. Направи разлика помеѓу следните парови применувајќи едноставни хемиски тестови. Кажу што ќе направиш и што ќе забележиш.
 - a. пентанал и пентан-2-он;
 - b. пентан-2-он и пентан-3-он;
 - c. пентанал и пентан-1-ол.

ПРЕДЛАБОРАТОРИСКИ ПРАШАЊА

1. Напиши ги реакциите на бутанал и циклохексанон со 2,4-динитрофенилхидразин.
2. Напиши ја реакцијата на семикарбазид со ацетофенон. Која е температурата на топење на добиениот семикарбазонски дериват?
3. Напиши ги реакциите на Tollens-ов реагенс со *p*-толуалдеhid.
4. Напиши ја структурата на органичниот продукт кој што е резултат на реакција на алкалниот I₂/KI реагенс со пентан-2-он.

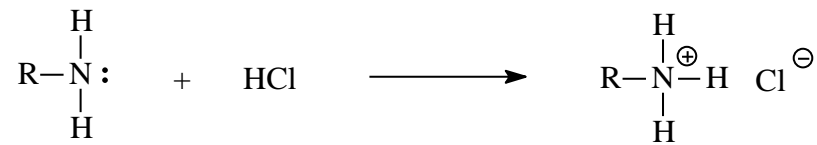
5. КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Реакција на карбоксилни киселини со бази (карбоксилните киселини се релативно кисели (pK_a ~ 4-5) и можат да се депротонираат со NaOH и послаби бази како NaHCO₃)

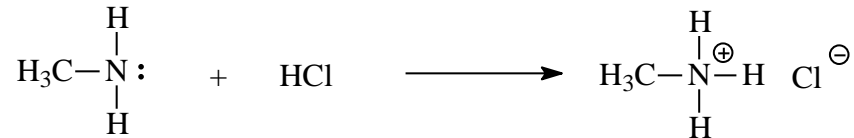


6. ОСОБИНИ НА АМИНИ

Реакција на амини со јаки киселини (HX).

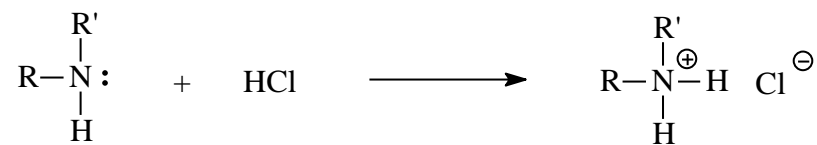


1° Амин

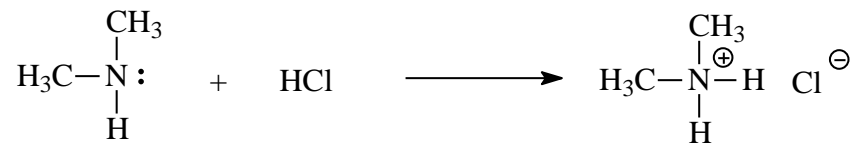


Метил амин
(1° амин)

метиламониум хлорид

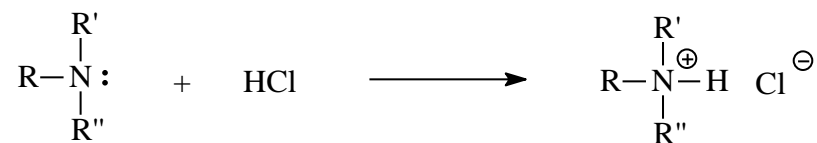


2° Амин

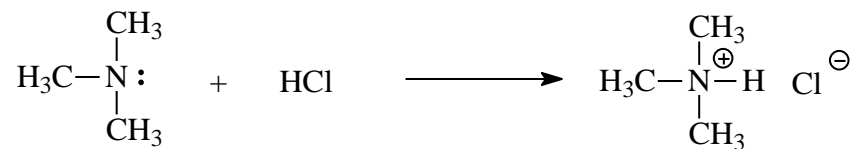


диметил амин
(2° Амин)

диметиламиониум хлорид



3° Амин



Триметил амин
(3° Амин)

триметиламиониум хлорид

Амините имаат неспарен електронски пар на азотниот атом и според тоа тие се бази, нуклеофили и соединенија кои можат да се оксидираат. Како Lewis-ови бази, тие формираат соли со киселини и формираат координациони комплекси со метални катјони. Како нуклеофили, тие ги изместуваат халогените од алкил халогенидите и хлоридите на киселини формирајќи алкилирани амини и амиди, соодветно. Амините можат да бидат оксидирани од различни оксидациони реагенси вклучително кислород, перманганатен јон, водород пероксид и азотеста киселина.

Базноста на амините зависи од бројот и типот на групите кои се поврзани за азотниот атом. Алифатичните амини се посилни бази од амонијакот, бидејќи алкилните групи се електрон донори во споредба со водородот. Ароматичните амини се послаби бази од амонијакот, бидејќи слободниот електронски пар од азотот се делокализира во прстенот, притоа намалувајќи ја електронската густина на азотот.

Амините со околу пет јаглеродни атоми се растворливи во вода. Високо молекуларните амини кои не се растворливи во вода, растворливи се во водено кисели раствори формирајќи соли. Формирањето на соли е погоден начин за разделување на амините од нерастворливите во вода неутрални и кисели соединенија (види Поглавје 4, експеримент В).

Повеќето амини, како и другите азотни соединенија, се физиолошки активни и со нив треба да се ракува внимателно. Амините кои се среќаваат природно во растенијата се нарекуваат алкалоиди. Ефектите на повеќе од нив како морфинот, кокаинот и никотинот се добро познати.

Е К С П Е Р И М Е Н Т И

БЕЗБЕДНОСНИ МЕРКИ

Повеќето амини се токсични; треба да се избегнува нивно инхалирање или контакт со кожата. Ако сепак дојдат во контакт со кожата, тогаш местото се мие со вода, а потоа со 5% раствор од оцетна киселина и повторно со вода. Бензенсулфонил хлоридот е корозивен и формира иритантни пари. 2-нафтолот е токсичен иритант.

А. РАСТВОРЛИВОСТ ВО ВОДА

Во епрувета со димензии 13 x 100 mm се става 1 mL вода и една капка циклохексил амин. Епруветата се промешува. Забележи дали аминот се растворил, ако се растворил тогаш се додава втора и трета капка. Смешата се чува за експериментот В. Повтори го експериментот со анилин, пиридин и триетил амин. Растворите се чуваат за експериментот В.

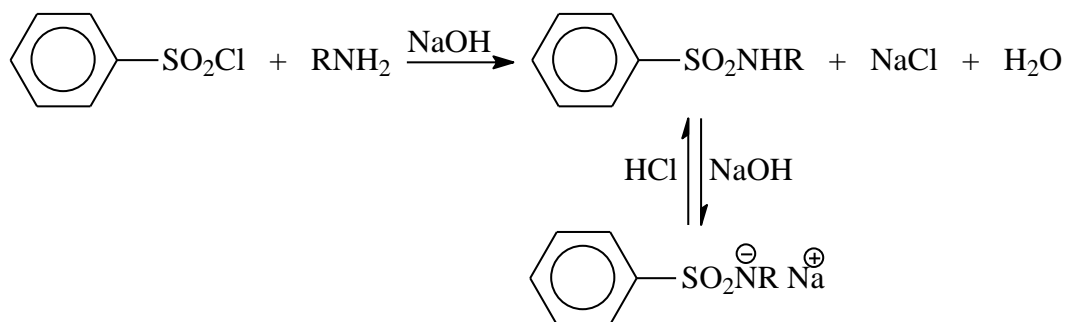
В. БАЗНОСТ

1. Определи го рН на секоја од смесите од експериментот А, употребувајќи универзална индикаторна рН хартија.
2. Во смесите од експериментот А, при кои амините не се растворливи, додади со мешање капка по капка 10 % HCl. Дали аминот се растворил?

C . HINSBERG-ОВ ТЕСТ

Амините реагираат како нуклеофили во однос на хлоридите на киселини и анхидридите давајќи амиди. Многу од овие амиди како што се амидите на оцетната, бензоевата и бензенсулфонската киселина се кристални супстанции кои можат да бидат искористени како деривати за идентификација на амините.

Реакцијата на амините со бензенсулфонил хлорид може да биде искористена за одредување дали амините се примарни, секундарни или терциерни. Сулфон-амидите од примарните амини се кисели и се раствораат во раствор од натриум хидроксид, но сулфонамидите на секундарните амини, немаат амиден водород, и се нерастворливи. Терциерните амини не формираат амиди. Сите овие реакции се познати како Hinsberg-ов тест.



Во епрувета со димензии 13 x 100 mm се ставаат две капки амин, четири капки бензенсулфонил хлорид и 4 mL 10% натрум хидроксид. Епруветата се затвора и се меша приближно 5 минути. Ако се добие чист или скоро чист раствор, присутен е примарен амин; закиселување со хлороводородна киселина ќе предизвика таложение на сулфонамид. Присуството на цврст или течен остаток во почетната реакциона смеса укажува на присуство на секундарни или терциерни амини. Остатокот се издвојува и се проверува неговата растворливост со 10% HCl. Терциерните амини ќе се растворат, ако не се растворат, тогаш тоа е сулфонамид на секундарен амин. Изведи го Hinsberg-овиот тест на анилин, *N*-метиланилин и триетиламин. Одреди дали непознатото соединение е примарен, секундарен или терциерен амин.

