

VIRGINIJA JAKUBKIENĖ, ALGIRDAS BRUKŠTUS

**ORGANINĖS CHEMIJOS LABORATORINIAI  
DARBAI**

MOKOMOJI KNYGA  
(Pataisytas ir papildytas leidimas)

VILNIAUS UNIVERSITETAS

2015

Apsvarstė ir rekomendavo publikuoti elektroninėje erdvėje Chemijos fakulteto taryba  
(2015 01 29; protokolas Nr. 4)

Recenzavo: doc. dr. Milda M. Burbulienė  
doc. dr. Albinas Žilinskas

## ĮVADAS

Ši mokomoji knyga skirta universitetinių aukštųjų mokyklų, kuriose organinės chemijos teorijos bei eksperimento pagrindų studijoms yra skiriami du semestrai, t.y. vieneri mokslo metai, studentams ir dėstytojams. Organinės chemijos laboratoriniai darbai atliekami kartą per savaitę, o vieno darbo trukmė – 4 val. Be to, šia knyga galėtų naudotis ir įvairių gamtos mokslų specialybių studentai, kurių tiek teorinis, tiek praktinis organinės chemijos kursas apima tik vieną semestrą, o tam skirtas valandų skaičius yra mažesnis.

Mokomosios knygos turinys iš dalies atspindi ir pačių laboratorinių darbų eigą per mokslo metus. Iš pradžių susipažįstama su saugaus darbo organinės chemijos laboratorijoje taisyklėmis, indais, aparatūra, kaitinimo priemonėmis. Paskui išmokstami pagrindiniai organinių medžiagų išskyrimo bei gryninimo metodai ir tik tada pradedami organinių medžiagų sintezės darbai. Jų kiekvienas studentas per abu semestrus turi atlikti apie 12. Sintezės darbai parinkti ne atsitiktinai, o siekiant, kad studentai susipažintų su kuo didesne cheminių reakcijų ir sintezės metodų įvairove. Be to, didesniai studentų kruopštumui ir atsakomybei ugdyti iš šių darbų gali būti sudaroma daugelio stadijų sintezės schema, kai paties susintetinta medžiaga naudojama tolimesnėje sintezės stadijoje.

Į mokomąją knygą įtrauktas ir antrame organinės chemijos studijų semestru rašomas darbas, kurio tikslas yra išmokyti surasti prieinamoje literatūroje reikiamos organinės medžiagos sintezės aprašymą, o kai kuriais atvejais ir ją susintetinti.

Kiekvieno semestro paskutinis laboratorinis darbas skiriamas patyrinėti būdingas pagrindinių funkcinių grupių reakcijas, nes tie keliolika sintezės darbų jokia būdu negali aprėpti visų, net ir svarbiausių teorinėje kurso dalyje išdėstytų reakcijų tipų bei funkcinių grupių savybių.

Nuoširdžiai dėkojame doc. dr. Petriui Kadziauskui, kurio paruošta medžiaga panaudota rašant kristalinimo bei chromatografijos skyrius.

# 1. SAUGAUS DARBO ORGANINĖS CHEMIJOS LABORATORIJOJE TAISYKLĖS

## 1.1. Bendrosios taisyklės

Prieš pradėdant dirbti organinės chemijos laboratorijoje, susipažinama su saugaus darbo taisyklėmis, išsiaiškinama, kur yra pirmosios pagalbos vaistinė bei gaisro gesinimo priemonės. Darbai organinės chemijos laboratorijoje atliekami tiksliai, kruopščiai ir neskubant, laikantis tylos, tvarkos ir švaros.

Laboratorijoje draudžiama dirbti darbus, tiesiogiai nesusijusius su atliekama užduotimi. Draudžiama pradėti dirbti iki galo neišsiaiškinus darbo atlikimo technikos, nesusipažinus su naudojamų cheminių medžiagų, reakcijos produktų savybėmis – degumu, toksiškumu. Šių savybių aprašymus galima rasti žinynuose bei „Aldrich“, „Merck“ ir kitų firmų komerciniuose kataloguose. Draudžiama naudoti reagentus be etikečių arba su neaiškiais užrašais ant jų fasuočių. Prieš supilant reikiamas medžiagas, kruopščiai patikrinama, ar surinkta aparatūra yra sausa, gerai pritvirtinta prie stovo, nėra įskilusių detalių. Darbo vietoje turi būti tik konkrečiai užduočiai atlikti reikalingi reagentai, prietaisai ir aparatūra. Draudžiama palikti be priežiūros veikiančią aparatūrą, įjungtas elektrines virykles, dujinius degiklius. Draudžiama pilti į kriaukles cheminių reagentų bei organinių tirpiklių liekanas. Jos pilamos į specialius tam skirtus indus.

## 1.2. Higienos reikalavimai

Prieš pradėdant dirbti organinės chemijos laboratorijoje, reikia apsivilkti chalata.

Dirbant reikia atminti, kad visos cheminės medžiagos yra nuodingos. Cheminės medžiagos į žmogaus organizmą gali patekti per plaučius (įkvėpant), odą (liečiant) ir per burną (valgant ir geriant). Todėl laboratorijoje draudžiama valgyti, gerti, rūkyti, uostyti dujines ir skystas medžiagas tiesiai iš indų.

Kad į laboratorijos orą patektų kuo mažiau dujų, garų ir aerozolių, reikia kuo daugiau darbų su skystomis, o taip pat lakiomis ir dulkančiomis kietomis medžiagomis atlikti traukos spintoje. Reikia atminti, kad dauguma organinių skysčių (ir kietų medžiagų tirpalų), pavyzdžiui, anilinas, benzenas, dioksanas, dichlorešanas, piperidinas, metanolis ir kt., lengvai prasiskverbia pro odą ir patenka tiesiai į kraują, sukeldami apsinuodijimus ir alergines reakcijas, todėl su tokiomis medžiagomis reikia dirbti ypač atsargiai, geriausia mūvint pirštines. Draudžiama traukti skystį į pipetę burna. Tam naudojamos guminės kriaušės arba medicininiai vienkartiniai švirškštai su gumelėmis. Visas operacijas, kurių metu gali būti pažeistos akys, reikia atlikti su apsauginiais akiniais ar kaukėmis.

### **1.3. Saugumo priemonės**

Dauguma cheminių indų yra stikliniai, todėl reikia atminti, kad stiklas – trapi medžiaga, labai lengvai lūžtanti ir dūžtanti. Todėl darbo su stiklinėmis detalėmis metu naudojant fizinę jėgą, galima jas sulaužyti ir susižaloti rankas. Negalima naudotis įskilusiais arba aplūžinėjusiais kraštais indais.

Ypač atsargiai reikia naudotis stikliniais gyvsidabrio termometrais – negalima jais maišyti reakcijos mišinio stiklinėje ar kolboje, karštų kišti po šalto vandens srove ir pan. Sudužus termometrui ir išsipylus iš jo gyvsidabriui, apie tai reikia nedelsiant pranešti laborantui arba dėstytojui ir, jiems prižiūrint, gyvsidabrį surinkti.

Negalima kaitinti skysčių uždaroje kolbose ir aparatūrose. Šildant arba virinant skysčius mėgintuvėliuose ar kolbose, jų angą reikia nukreipti nuo savęs ir greta dirbančiųjų, o indą judinti, kol skystis tolygiai išyla. Negalima žiūrėti į kaitinamo indo turinį iš viršaus.

Dirbant su organiniais tirpikliais reikia atminti, kad dauguma jų lengvai užsidega, greitai dega, o užgesinti juos sunku. Daugelio organinių tirpiklių garai net kambario temperatūroje gali sudaryti su oru sprogiuosius mišinius. Kaitinant lengvai verdančius bei užsidegančius skysčius, ypač eterį, chloroformą, benzeną ir kt., reikia naudoti iš anksto įkaitintą vandens (alyvos, smėlio arba metalo) vonią.

Natrij reikia dėti pincetu tik į sausą indą. Negalima naudoti vandens vonios distiliuojant tirpiklius nuo natrio, metalų hidridų bei kitų džioviklių, audringai reaguojančių su vandeniu.

### **1.4. Pirmoji pagalba nelaimingų atsitikimų atveju**

Susižeidus naudotis pirmosios pagalbos vaistinėle.

Įsipjovus stiklu, pincetu atsargiai išimti iš žaizdos stiklo gabaliukus, o įpjautą vietą patepti spiritiniu jodo tirpalu ir aprišti.

Terminiškai apdegintą odą šaldyti vandeniu, paskui pažeistą vietą plauti 5 % kalio permanganato tirpalu ir patepti tepalu nuo nudegimo.

Cheminių nudegimų atveju pažeistą vietą gerai nuplauti šalto vandens srove. Tada, jei nusideginta rūgštimis arba rūgštinės prigimties medžiagomis, pažeistą vietą plauti 2% natrio rūgščiojo karbonato tirpalu. Analogiškai elgiamasi patekus rūgščių į akis. Nusideginus šarmais ir nuplovus pažeistą vietą vandeniu, toliau ją plauti 2% acto arba citrinų rūgščių tirpalais. Šarmai ypač pavojingi akims. Patekus šarmų į akis, reikia jas plautis vandens srove 5 – 10 min., paskui praplauti 2 % boro rūgšties tirpalu ir nedelsiant kreiptis į gydytoją.

Patekus ant odos fenolio, bromo ar kitų agresyvių medžiagų, pažeistą vietą nuplauti etanolium ar kitais tirpikliais, patepti tepalu nuo nudegimų ir aprišti.

Įkvėpus bromo, chloro ar azoto oksidų, kvėpuoti virš praskiesto amoniako tirpalo.

### **1.5. Kaip elgtis kilus gaisrui**

Kilus gaisrui, pirmiausia išjungiamos dujos bei elektros prietaisai ir iš gaisro vietos išnešamos degios medžiagos. Gaisras gesinamas pagal pobūdį.

Dažniausiai organinės chemijos laboratorijose naudojamais anglies dioksido ugnies gesintuvais galima gesinti beveik visus nedidelio ploto gaisrus (net ir neišjungtus elektros prietaisus), išskyrus šarminius metalus bei degančius žmogaus drabužius.

Kietas degias medžiagas – medį, popierių, gumą, audinius, – taip pat gerai tirpstančius vandenyje degius skysčius – acetoną, žemesniuosius alkoholių homologus, organines rūgštis – galima gesinti vandeniu. Juo negalima gesinti įjungtų elektros prietaisų, šarminių metalų, nesimaišančių su vandeniu ir už jį lengvesnių skysčių.

Specialiomis ugnies gesinimo antklodėmis gesinamos medžiagos, kurios negali degti be oro ir kai degimo plotas yra nedidelis. Ypač gesinimo antklodės tinka gesinti degantiems žmogaus drabužiams. Šios antklodės netinka gesinti nors ir mažiems gaisrams sunkiai prieinamose vietose, pavyzdžiui, stiklinei aparatūrai ant stovo.

Gesinant nedidelius ugnies židinius (išskyrus atvejus, kai kenkia vanduo), galima naudoti paprasčiausią priemonę – šlapią skudurą.

Smėliu galima gesinti nedidelį kiekį degaus skysčio ar kietos medžiagos ypač tais atvejais, kai negalima gesinti vandeniu, pavyzdžiui, šarminius metalus.

## 2. CHEMINIAI INDAI

Labiausiai paplitusi cheminių indų ir aparatūros medžiaga yra stiklas. Jis atsparus daugumai cheminių medžiagų bei aukštai temperatūrai, pakankamai tvirtas ir skaidrus, todėl galima stebėti procesus, vykstančius reakcijų induose. Stiklinius indus lengva išplauti, nes jų paviršius yra lygus.

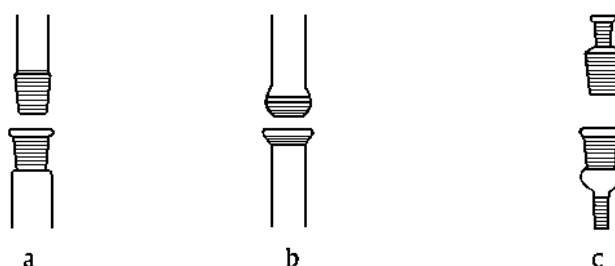
Didžiausias stiklo trūkumas – jo neatsparumas smūgiams ir staigiems temperatūrų pokyčiams, todėl dirbti su stikliniais indais reikia labai atsargiai.

Stiklinė aparatūra laikikliais ir žiedais tvirtinama stovuose arba stenduose. Laikiklių metalinės dalys neturi tiesiogiai liesti stiklo. Tarpiklių laikikliams lengva pasigaminti iš guminių žarnelių – užmaiti jas ant laikiklių pirštų arba perpjauti žarnelę išilgai ir apjuosti ja tvirtinamos stiklinės detalės dalį.

### 2.1. Jungiamieji elementai ir pereinamosios movos

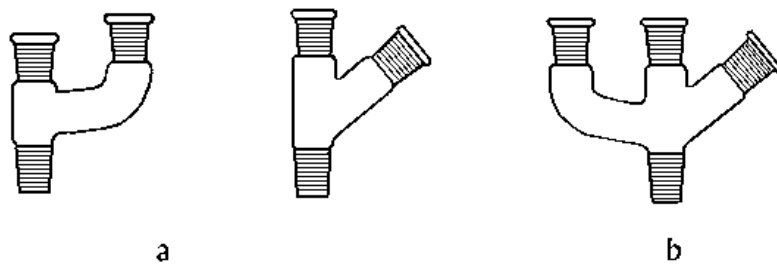
Stiklinės detalės jungiamos kamštiniais ir guminiais kamščiais, guminėmis žarnelėmis arba stikliniais šlifais. Pradedančiajam dirbti organinės chemijos laboratorijoje patogu naudoti guminius kamščius, nes, neturint reikiamų įgūdžių, sujungtos stikliniais šlifais stiklinės aparatūros dalys nuo nedidelių įtempimų greitai lūžta, o guminiais kamščiais sujungtos aparatūros detalės galima nesunkiai pasukti ar pakreipti viena kitos atžvilgiu. Tačiau guminiai kamščiai ir žarnelės yra neatsparūs rūgštims, halogenams, tirpikliams: jie brinksta, tirpsta, kietėja ir suyra.

Šiuo metu laboratorijose dažniausiai naudojami šlifiniai sujungimai, iš kurių labiausiai paplitę yra kūginiai ir rutuliniai (sferiniai) (2.1 pav. a, b). Šlifų dydis žymimas numeriais – nurodomas didžiausias skersmuo ir šlifo ilgis: 14,5/23, 19/26, 29/42 ir kt. Jei cheminiai indai turi kūginius nevienodo skersmens šlifus, jiems sujungti naudojamos pereinamosios movos (2.1 pav. c).



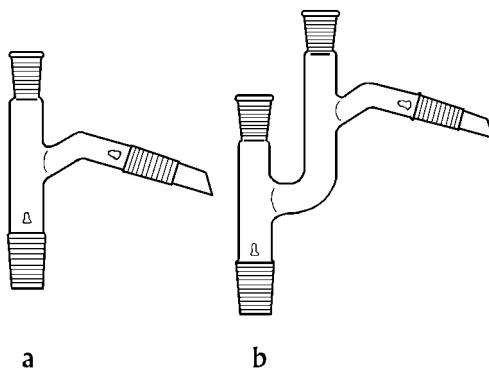
2.1 pav. Šlifai: a – kūginiai, b – rutuliniai, c – skirtingo skersmens pereinamosios movos

Vienaklės kolbos tampa dvikaklėmis ir trikaklėmis, naudojant dvišakes ir trišakes pereinamąsias movas (2.2 pav.).



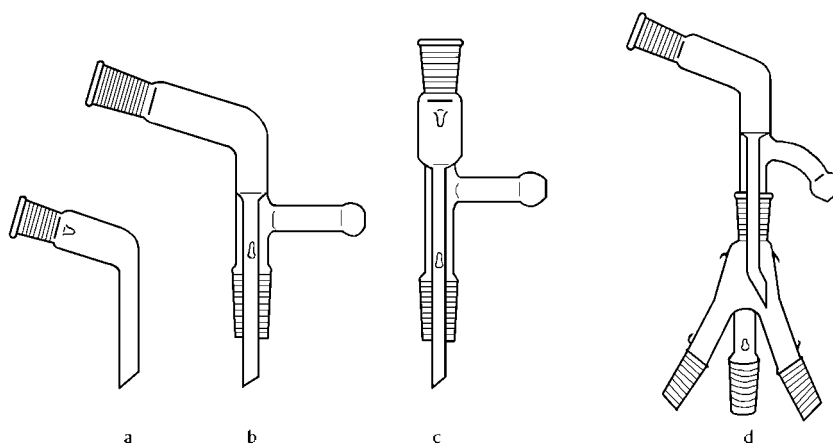
2.2 pav. Pereinamosios movos: a – dvišakės, b – trišakės

Distiliavimo kolba ir kondensatorius jungiami Viurco (distiliuojant atmosferos slėgyje) arba Klaizeno (distiliuojant vakuume) pereinamosiomis movomis (2.3 pav.).



2.3 pav. Pereinamosios movos distiliavimui: a – Viurco, b – Klaizeno

Distiliuojamam skysčiui iš kondensatoriaus į surinktuvą nukreipti naudojami alonžai. Prie jų, distiliuojant vakuume, kai reikia atskirti kelias frakcijas, dar jungiami „vorai“ (2.4 pav.).



2.4 pav. Alonžai: a – lenktas, b – lenktas su atšaka, c – tiesus su atšaka, d – alonžas su „voru“



## 2.2. Stiklinės

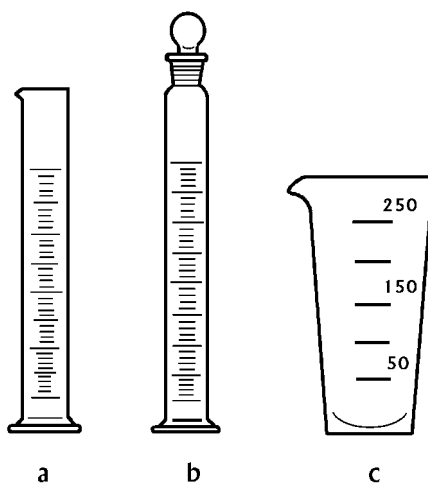
Stiklinės dažniausiai naudojamos kaip pagalbinių indai ruošiant vandeninius tirpalus bei atliekant reakcijas neaukštoje temperatūroje. Jos gali būti aukštos ir žemos, graduotos ir paprastos (2.5 pav.).



2.5 pav. Skirtingo dydžio stiklinės

## 2.3. Matavimo indai

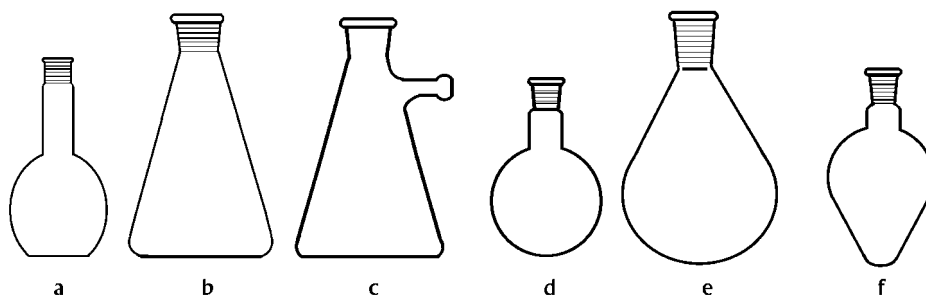
Mažam skysčio kiekiui matuoti naudojamos graduotos pipetės, į kurias skystis traukiamas gumine kriauše arba vienkartinio medicininio švirkštu, sujungtu su pipete gumine žarnele. Didesnis skysčio kiekis matuojamas matavimo cilindrais bei menzūromis (2.6 pav.).



2.6 pav. Tūrio matavimo indai: a – cilindras su snapeliu, b – cilindras su šlifiniu kamščiu, c – menzūra

## 2.4. Kolbos

Kolbos gali būti įvairių rūšių: plokščiadugnės, kūginės plokščiadugnės (Erlenmejerio), kūginės plokščiadugnės su atšaka (Bunzeno), apvaliadugnės, kriaušės pavidalo, smailiadugnės (2.7 pav.), keliakaklės apvaliadugnės kolbos (2.8 pav.).



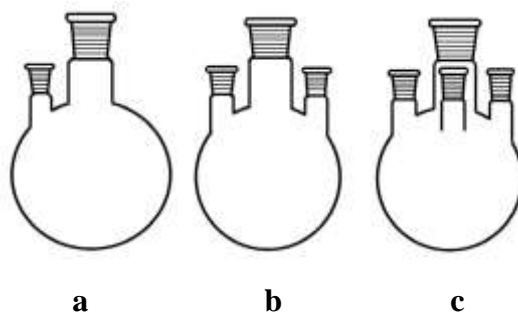
2.7 pav. Vienkaklės kolbos: a – plokščiadugnė, b – plokščiadugnė kūginė (Erlenmejerio), c – plokščiadugnė kūginė su atšaka (Bunzeno), d – apvaliadugnė, e – kriaušės pavidalo, f – smailiadugnė

Plokščiadugnės kolbos naudojamos kristalinimui bei tirpalams ruošti ir laikyti, taip pat reakcijoms, kuriose naudojamas magnetinis maišiklis. Jos netinka darbui aukštoje temperatūroje ir vakuume.

Plokščiadugnės kūginės kolbos su atšaka (Bunzeno) gaminamos storasienės ir dažniausiai naudojamos filtravimui vakuume.

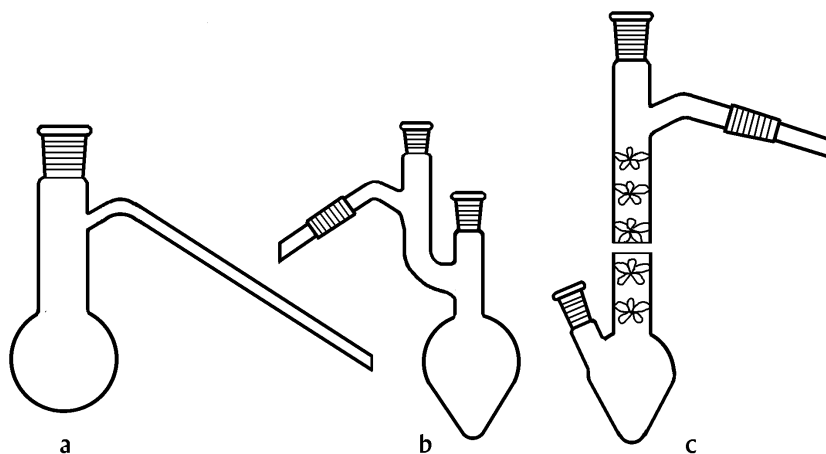
Apvaliadugnės, smailiadugnės bei kriaušės pavidalo vienkaklės kolbos naudojamos reakcijoms atlikti, skysčiams atmosferos slėgyje bei vakuume distiliuoti.

Keliakaklės apvaliadugnės kolbos dažniausiai naudojamos kai vienu metu reikia atlikti kelias operacijas, pavyzdžiui, lašinant vieną iš reakcijos komponentų, maišyti reakcijos mišinį, matuoti jo temperatūrą bei aušinti kondensatoriumi. Taip pat jos gali būti naudojamos distiliuojant vakuume.



2.8 pav. Keliakaklės kolbos: a – dvikaklė, b – trikaklė, c – keturkaklė

Specialios paskirties kolbos su atšakomis naudojamos distiliavimui. Paprastajam distiliavimui naudojama Viurco kolba, distiliavimui vakuume – Klaizeno, o siekiant efektyviau atskirti distiliuojamas medžiagas – kolba su deflegmatoriumi (Favorskio) (2.9 pav.).



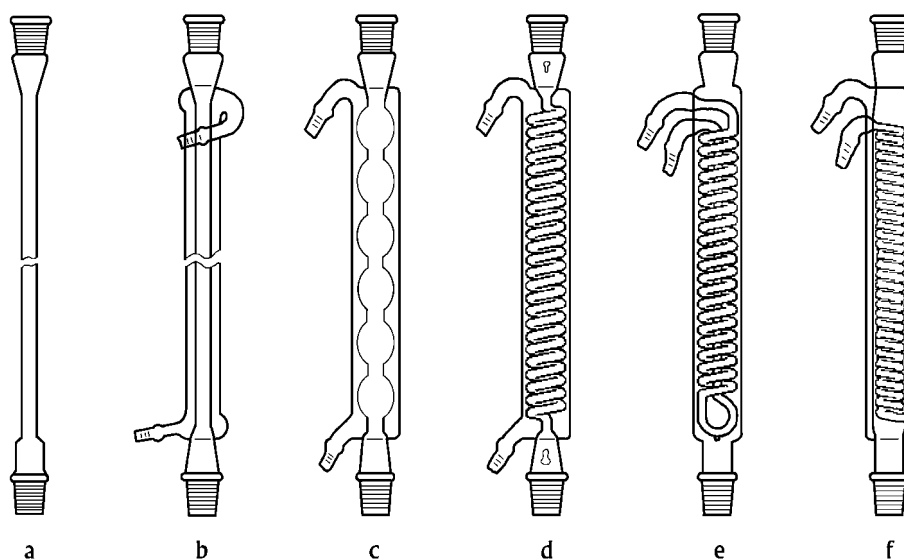
2.9 pav. Distiliavimo kolbos: a – Viurco, b – Klaizeno, c – Favorskio

## 2.5. Kondensatoriai

Stikliniai laboratoriniai kondensatoriai naudojami garams, kurie susidaro verdant skysčiams, kondensuoti ir aušinti (2.10 pav.).

Distiliuojant medžiagas, verdančias aukštesnėje negu 160 °C temperatūroje, naudojami oro kondensatoriai.

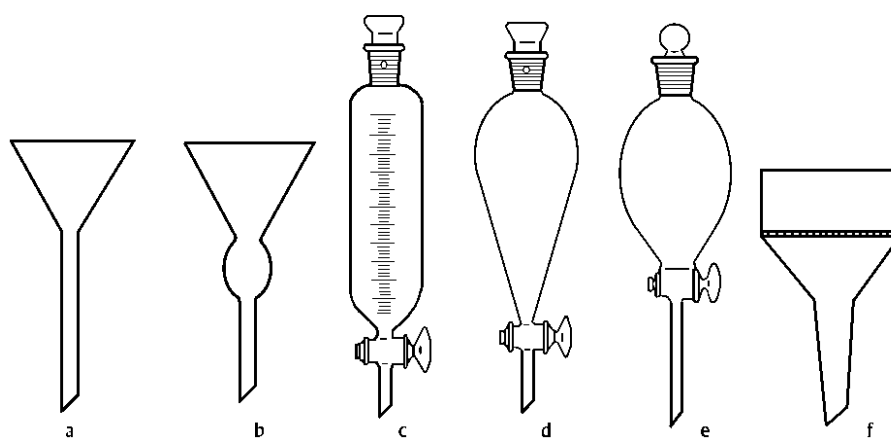
Distiliuojant medžiagas, verdančias iki 160 °C temperatūros, dažniausiai naudojami nutekamieji vandens kondensatoriai (Lybigo), į kuriuos vanduo iš čiaupo įteka per apatinę kondensatoriaus atšaką, o išteka per viršutinę. Jei distiliuojamų medžiagų virimo temperatūra yra iki 120 °C, aušinimui naudojamas tekantis vanduo, o nuo 120 iki 160 °C – netekantis. Kaitinant lakius skysčius, naudojami įvairūs grįžtamieji kondensatoriai. Grįžtamieji vandens rutuliniai bei gyvatukiniai kondensatoriai naudojami kaitinant ir virinant neaukštos virimo temperatūros skysčius. Labai efektyvūs grįžtamieji kondensatoriai, naudojami dirbant su aukštos virimo temperatūros medžiagomis, yra Dimroto bei intensyvaus aušinimo dvisienis spiralinis kondensatorius.



2.10 pav. Kondensatoriai: a – oro, b – Lybigo, c – grįžtamasis rutulinis, d – grįžtamasis gyvatukinis, e – Dimroto, f – intensyvaus aušinimo dvisienis spiralinis

## 2.6. Piltuvai

Piltuvai yra paprastieji laboratoriniai, dalijamieji, lašinamieji ir filtravimo (Biuchnerio) (2.11 pav.).



2.11 pav. Piltuvai: a, b – paprastieji laboratoriniai, c – dalijamasis cilindrinis graduotas, d – dalijamasis kūginis, e – lašinamasis kriaušinis, f – Biuchnerio

Paprastieji piltuvai naudojami perpilant skysčius iš vieno indo į kitą, filtruojant paprastu filtru, pilant birias medžiagas į kolbas.

Dalijamieji piltuvai naudojami ekstrahuojant atskirti nesimaišančius skysčius. Šie piltuvai būna graduoti bei ngraduoti, įvairių formų: cilindriniai, kūginiai, kriaušiniai, rutuliniai.

Panašūs, tik su ilgesniu vamzdeliu būna ir lašinamieji piltuvai, naudojami lašinti skysčiams į reakcijos mišinį.

Karštiesiems tirpalams filtruoti ir kietoms medžiagoms atskirti nuo skystų sumažintame slėgyje naudojami porcelianiniai Biuchnerio piltuvai. Šiuo metu organinės chemijos laboratorijose filtravimui dažniausiai naudojami stikliniai filtrai.

### 3. ORGANINIŲ JUNGINIŲ KRISTALINIMAS

Dauguma organinių junginių, susidarančių sintezės metu, nėra gryni. Paprastai jie užteršti pašalinių reakcijų produktais, nesureagavusiais pradiniais junginiais ar kitokiomis priemaišomis. Kai reakcijos metu susidarę junginiai yra kieti, o priemaišų nedaug, pagrindinis junginys gali būti išgryninamas jį kristalinant.

Kristalinimas yra dažniausiai taikomas kietųjų medžiagų gryninimo metodas. Jis pagrįstas nevienodu skirtingų medžiagų tirpumu šaltame ir karštame tirpiklyje. Karštas prisotintas gryninamosios medžiagos tirpalas aušinamas, ir blogiau tirpstantis grynas junginys lėtai kristalინasi, o kitos medžiagos lieka tirpale.

Jei karštame tirpale liko neištirpusių priemaišų, prieš atšaldant tirpalą jas būtina nufiltruoti.

#### **Junginiai kristalinami taip:**

1. Parenkamas tinkamas tirpiklis ar tirpiklių pora.
2. Kristalinamoji medžiaga ištirpinama **minimaliame** verdančio tirpiklio kiekyje.
3. Jei tirpalas spalvotas, spalvotos priemaišos pašalinamos adsorbentu.
4. Jei reikia, karštas tirpalas filtruojamas, kad neliktų netirpių nuosėdų ar adsorbento.
5. Tirpalas **lėtai** aušinamas iki kambario ar žemesnės temperatūros.
6. Susidarę kristalai atskiriami nuo tirpalo filtruojant (centrifuguojant)<sup>1</sup>.
7. Kristalai džiovinami.

#### **3.1. Tirpiklio ar tirpiklių poros parinkimas**

Tik parinkus tinkamą tirpiklį medžiagai kristalinti, galima tikėtis gauti gryną junginį. Parenkant tirpiklį, vadovaujamesi taisykle **panašus tirpsta panašiam**, t. y. tos pačios klasės junginiai tirpsta vieni kituose. Napoliniuose tirpikliuose gerai tirpsta nepolinės medžiagos, bet netirpsta polinės, ir atvirkščiai. Angliavandeniliai gerai tirpsta angliavandeniliuose, o alkoholiai, nesudėtingi angliavandeniai ir karboksirūgštys tirpsta vandenyje, alkoholiuose. Ši taisyklė ne visada galioja, nes tirpumui dar turi įtakos ir kitos, esančios molekulėje, funkcinės grupės, taip pat medžiagos molio masė. Daugelio paprastų medžiagų tirpumas nurodytas žinyuose.

#### **Parenkant tirpiklį kristalinimui, reikėtų atkreipti dėmesį į šias jo savybes:**

- a) medžiaga turi lengvai ištirpti verdančiame arba beveik verdančiame tirpiklyje;
- b) tirpiklio virimo temperatūra neturėtų būti žema (< 50 °C). Tais atvejais, kai būtina reikia naudoti žemos virimo temperatūros tirpiklius, junginio tirpumas neturėtų labai skirtis

<sup>1</sup> Nepatartina nufiltravus kristalus likusį tirpalą tuoj pat išpilti, kadangi jį sukongravus galima išskirti papildomą, nebūtinai grynos, kristalinamosios medžiagos kiekį.

kambario ir tirpiklio virimo temperatūrose, o visiška kristalizacija pasiekama šaldant tirpalą neigiamoje temperatūroje;

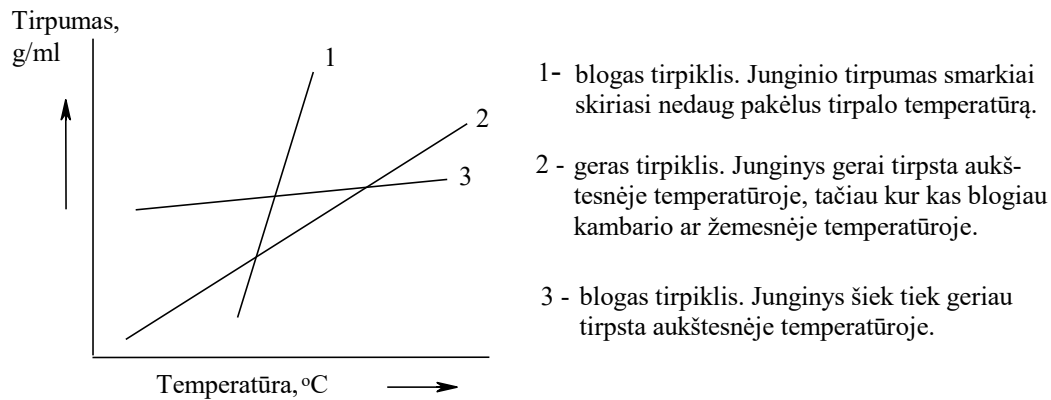
- c) tirpiklio virimo temperatūra neturėtų būti labai aukšta. Aukštesnėje temperatūroje gali vykti junginių destrukcija, be to, sunkiau pašalinti po filtravimo ant kristalų likusio tirpiklio liekanas. Tiesa, nelakaus tirpiklio liekanas galima išplauti plaunant kristalus lakesniu, jų netirpinančiu tirpikliu;
- d) tirpiklio virimo temperatūra turi būti 10–15 °C žemesnė už medžiagos lydymosi temperatūrą, nes kitaip gali išsiskirti alyvos pavidalo medžiaga;
- e) tirpiklis neturi reaguoti su kristalinąja medžiaga;
- f) tirpiklis turi būti mažai nuodingas ir sunkiai užsiliepsnojantis. Naudojant kitokius tirpiklius, būtina elgtis ypač atsargiai;
- f) kristalinant didesnius medžiagos kiekius, svarbi ir naudojamo tirpiklio kaina.

Dažniausiai naudojami tirpikliai, jų virimo temperatūros bei degumas nurodyti 3.1 lentelėje, o galima medžiagos tirpumo priklausomybė nuo tirpalo temperatūros pavaizduota 3.1 paveiksle.

3.1 lentelė. Kristalinimo tirpikliai

Tirpiklis		Vir. t., °C	Degumas
Vanduo	H <sub>2</sub> O	100	-
Acto rūgštis	CH <sub>3</sub> COOH	118	+
Metanolis	CH <sub>3</sub> OH	65	+
Etanolis	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78	++
2-Propanolis	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	82	++
Acetonas	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56	+++
Etilacetatas	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77	++
Dietileteris	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	35	++++
Chloroformas	CHCl <sub>3</sub>	61	-
Toluenas	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	111	+++
Ksilenai	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	138-144	+++
Benzenas	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80	++++
Oktanas	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	126	++++
Petrolio eteris ( pentanų ir heksanų mišinys)		40-60	++++
Ligroinas (angliavandenilių mišinys)		60-100	+++

++++ labai degus, + mažai degus, - nedegus.



- 1 - blogas tirpiklis. Junginio tirpumas smarkiai skiriasi nedaug pakėlus tirpalo temperatūrą.
- 2 - geras tirpiklis. Junginys gerai tirpsta aukštesnėje temperatūroje, tačiau kur kas blogiau kambario ar žemesnėje temperatūroje.
- 3 - blogas tirpiklis. Junginys šiek tiek geriau tirpsta aukštesnėje temperatūroje.

3.1 pav. Medžiagos tirpumo priklausomybė nuo tirpalo temperatūros

Bandymais tirpiklis parenkamas iš keleto jų. Rekomenduojama pradėti nuo vandens, nes tai pigiausias ir visada šalia esantis tirpiklis.

**Tirpiklių parenkame taip:** į keletą mėgintuvėlių su 10–15 mg medžiagos įlašiname po kelis lašus skirtingų tirpiklių ir patikriname medžiagos tirpumą šaltame tirpiklyje. Jei medžiaga ištirpo, kristalinimui jis netinka. Tuos mėgintuvėlius, kuriuose medžiaga netirpo, šildome iki virimo, kol medžiaga ištirps. Jei medžiaga neištirpsta, pilame daugiau tirpiklio ir vėl šildome iki virimo. Jei pripylus pakankamai daug tirpiklio medžiaga neištirpsta, šis tirpiklis taip pat netinka kristalinimui.

**Kristalinimui parenkame tą tirpiklį, kuriame kristalinamoji medžiaga šaltame netirpsta, pašildžius ir užvirinus ištirpsta, o atšaldžius išsiskiria daugiausia kristalų** (aušinti kristalinamosios medžiagos bandinį galima šalto vandens srove ir tuo pat metu trinti stikline lazdele).

Iš kelių tinkamų tirpiklių parenkame mažiausiai nuodingą ir degų bei pigiausią tirpiklį.

Labai dažnai junginiai gerai tirpsta vienuose ir blogai kituose tiek šaltuose, tiek karštuose tirpikliuose. Tais atvejais naudojami gerai tarpusavyje besimaišančių tokių tirpiklių mišiniai. Kristalinamasis junginys ištirpinamas **minimaliame** gerai tirpinančio karšto tirpiklio kiekyje, į gautą tirpalą lėtai pilamas blogai tirpinantis gryninamąjį junginį karštas tirpiklis, kol tirpalas susidrumsčia. Paskui tirpalas pašildomas, kol tampa skaidrus, ir paliekamas aušti.

Dažniausiai naudojamos šių tirpiklių poros:

- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| alkoholis – vanduo,         | benzenas/toluenas – heksanas/petrolio eteris, |
| dimetilformamidas – vanduo, | eteris – alkoholis,                           |
| acetonas – vanduo,          | eteris – petrolio eteris.                     |



### 3.2. Kietos medžiagos tirpinimas

Parinkus tinkamą tirpiklį, galima kristalinti didelius negrynos medžiagos kiekius. Patartina kristalinamąją medžiagą pirmiausia gerai susmulkinti, nes stambesni gabaliukai ilgiau tirpsta net ir didesniame tirpiklio kiekyje. Pasverta kieta gryninamoji medžiaga suberiama į apvaliadugnę arba Erlenmejerio kolbą, sujungtą su grįžtamuoju kondensatoriumi<sup>2</sup> ir, pripylus tirpiklio (jo kiekį galima numatyti iš bandymų, atliktų ieškant tinkamo tirpiklio), kaitinama iki tirpalo virimo temperatūros. Jei tirpiklio (pavyzdžiui, pentano) virimo temperatūra žema – šildoma vandens vonioje, o aukštesnėje temperatūroje verdantys tirpikliai – virš dengtos viryklės. Jei kristalinama stiklinėlėje (**ji naudojama tik tuo atveju, jei kristalinimo tirpiklis yra vanduo**), joje turi būti stiklinė lazdelė. Jei medžiaga neištirpo, atsargiai, nedidelėmis porcijomis per grįžtamąjį kondensatorių pripilamas nedidelis tirpiklio kiekis ir vėl kaitinama iki virimo. Medžiagai ištirpus minimaliame tirpiklio kiekyje, pilamas dar nedidelis (iki 20%) jo kiekis. Taip lengviau galima nufiltruoti karštą tirpalą, nes medžiaga ne taip greitai kristalinas ant filtro ir jo neužkemša.

### 3.3. Spalvotų priemaišų pašalinimas

Jeigu kristalinamoji medžiaga turi spalvotų priemaišų ir ją ištirpinus gaunamas spalvotas tirpalas, spalvotas priemaišas galima pašalinti, pavirinus tirpalą su tinkamai parinkta aktyvinta anglimi, silikageliu ar aliuminio oksidu. Pagal paruošimą šie adsorbentai gali būti rūgštiniai, baziniai ar neutralūs. Naudojami geriausiai surišantys priemaišas: rūgštiniai adsorbentai geriausiai suriša bazinės, baziniai – rūgštinės prigimties priemaišas. Aktyvinta anglis gerai adsorbuoja nepolines medžiagas ir efektyvi poliniuose tirpikliuose, o silikagelis ir aliuminio oksidas – atvirkščiai. Nereikėtų pamiršti, kad šios medžiagos sugeba adsorbuoti ir pagrindinę gryninamąją medžiagą, todėl naudojant didelius adsorbentų kiekius galima prarasti ir nemažai gryninamosios medžiagos.

Kieta medžiaga ištirpinama karštame tirpiklyje, iš kurio bus kristalinama, tirpalas gerokai ataušinamas, pridama adsorbuojančiosios medžiagos (apie 5% gryninamosios medžiagos masės) ir virinama 5–10 min.

### 3.4. Netirpių kietų dalelių atskyrimas

Jei ištirpinus kristalinamąją medžiagą verdančiame tirpiklyje lieka netirpių priemaišų, karštas tirpalas filtruojamas, o kartais dekantuojamas. Filtruojant taip pat nuo tirpalo atskiriamas adsorbentas, jei jis buvo naudotas spalvai pašalinti.

---

<sup>2</sup> kristalinant iš mažai nuodingų bei mažai degių tirpiklių vietoj kondensatoriaus galima naudoti deflegmatorių, o esant mažam medžiagos ir tirpiklio kiekiui galima apsieiti ir be jo.

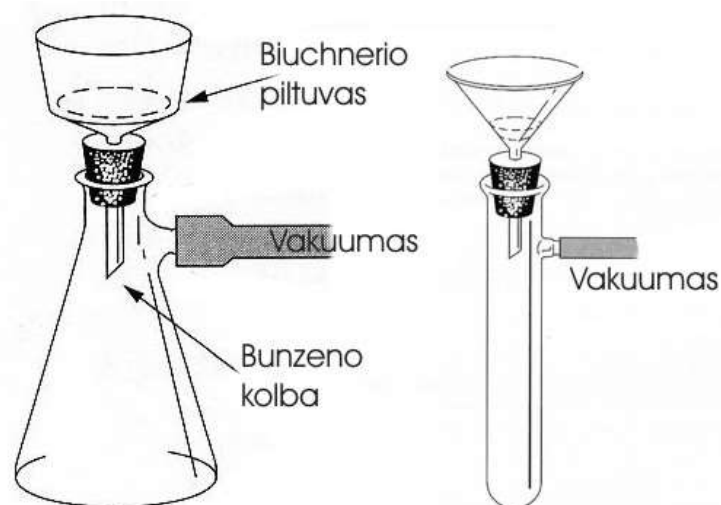
Karštas tirpalas filtruojamas įvairiai (tai priklauso nuo jo kiekio). Mažam kiekiui filtruoti galima naudoti piltuvėlius su lankstytais popieriais filtrais arba vata. Didesniems karšto tirpalo kiekiams filtruoti paprastai naudojama vakuuminė aparatūra – Biuchnerio piltuvas ir Bunzeno kolba (3.2 pav.) arba stiklo filtras su apvaliadugne kolba, sujungta su vakuuminiu vandens siurbliu. Kad filtruojant medžiaga nesikristalintų ant filtro ir jo neužkimštų, galima prieš filtravimą filtrą pašildyti. Filtruojant adsorbentą, filtro popierius turi būti pakankamai tankus, kad smulkios adsorbento dalelės, ypač aktyvintos anglies dulkės, pro jį neprasiskverbtų. Jei aktyvinta anglis pro filtro popierių neprasiskverbė, apatinė filtro pusė lieka balta. Galima dėti du filtro popieriaus sluoksnius.

### 3.5. Kristalizacija (kristalų susidarymas)

Norint gauti stambius kristalus, sotų tirpalą reikia aušinti lėtai. Dažnai ir ataušinus tirpalą kristalizacija neprasideda. Ją galima sužadinti į kolbą įmetus kristalinamosios (gryninamosios) medžiagos kristalėlių arba patrynus stikline lazdele vidines kolbos sienelės. Kartais užtenka tirpalą sujudinti. Jei priemaišos gerai tirpsta pasirinktame tirpiklyje, patartina prieš filtruojant tirpalą gerai atšaldyti ir kurį laiką palaukti.

### 3.6. Kristalų atskyrimas

Kristalai atskiriami filtruojant. Filtravimui naudojama įvairi, dažniausiai vakuuminė, aparatūra. Patogu, ypač dideliems medžiagų kiekiams, naudoti Biuchnerio piltuvą ir Bunzeno kolbą, sujungtą su vandens vakuuminiu siurbliu (3.2 pav.).





3.2 pav. Vakuuminio filtravimo aparatūra

Į Biuchnerio piltuvą įdedamas apvalus, uždengiantis piltuvo skylutes bet neliečiantis jo sienelių filtro popieriaus gabalas. Prieš filtruojant filtravimo popierius suvilgomas poliniu tirpikliu (dažniausiai vandeniu), įjungiamas vakuuminis siurblys, kristalai iš kristalinimo indo kartu su skysčiu pilami ant filtro maišant stikline lazdele. Ant indo sienelių likę kristalai nuplaunami nedidelėmis pagrindinio filtrato porcijomis arba tirpikliu. Kristalai tiesiog ant filtro plaunami nedideliu šalto tirpiklio kiekiu ir nuspaudžiami mentele arba stikliniu kamščiu.

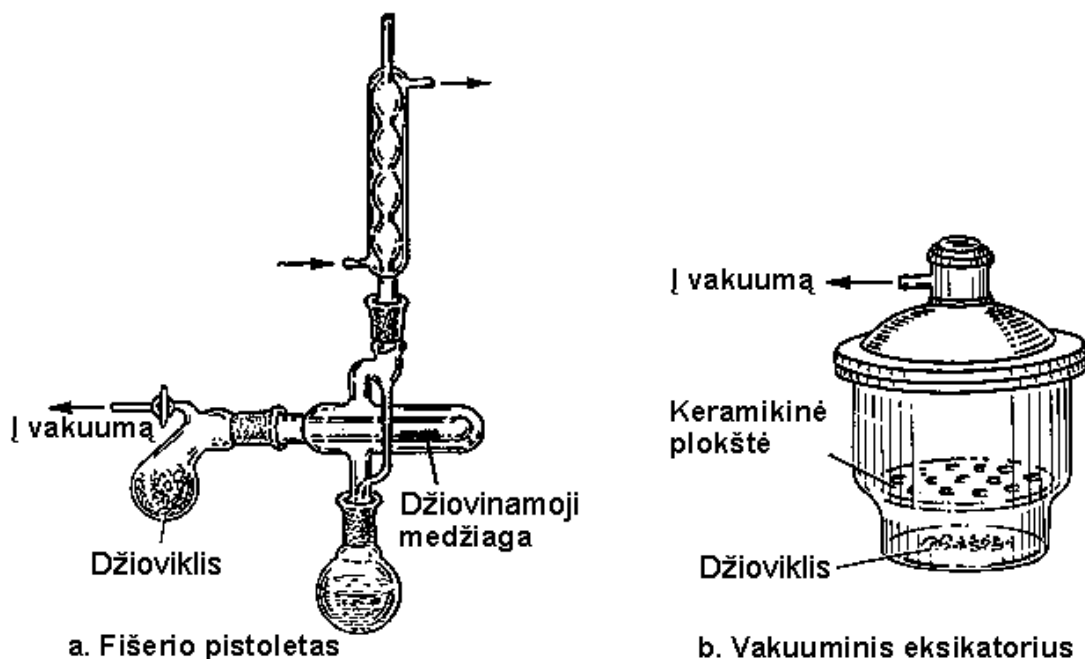
Dažnai naudojami stiklo filtrai, sujungti su apvaliadugnėmis kolbomis per specialias pereinamąsias movas su atšaka vakuumui. Mažam medžiagos kiekiui filtruoti tinka piltuvėlis su Vilšteterio adata (maža stikline lazdele suspaustu galiuku, ant kurio dedamas iškirptas popierinio filtro skritulėlis). Piltuvėlis guminiu kamšteliu sujungiamas su mėgintuvėliu, turinčiu atšaką vakuuminiam siurbliui prijungti.

Nufiltravus kristalus filtravimo aparatūra pirmiausia atjungiamas nuo vakuuminio siurblio, o tik po to užsukamas vandens siurblio čiaupas (ne atvirkščiai).

### 3.7. Kristalų džiovinimas

Dažnai kristalai džiovinami ore, subėrus juos į balto (nenaudoti prirašinėto ar spalvoto!) popieriaus dėžutę ar porcelianinę lėkštelę ir pridengus filtro popieriumi nuo dulkių. Geriau ir greičiau jie išdžiūsta eksikatoriuose arba vakuuminiuose eksikatoriuose (3.3 pav. b) virš atitinkamų džioviklių (bevandenio kalcio chlorido, silikagelio, natrio hidroksido, fosforo pentoksido ir kt.). Jei medžiagai kristalinti buvo naudotas aukštos virimo temperatūros tirpiklis, ją galima džiovinti vakuuminėje aparatūroje (Fišerio pistoletas), šildomoje verdančio tirpiklio garais (3.3 pav. a).

Junginius, atsparius temperatūros ir oro poveikiui, galima džiovinti ir džiovinimo spintose. Džiovinimo spintų vidaus temperatūra turi būti apie 50 °C žemesnė, negu džiovinamojo junginio lydymosi temperatūra.



3.3 pav. Kristalų džiovinimas vakuume

### 3.8. Lydymosi temperatūros nustatymas

Lydymosi temperatūra (sutrumpintai lyd. t.) yra medžiagos fizikinė konstanta ir yra vienas iš pagrindinių medžiagos grynumo kriterijų.

Lydymosi temperatūra – tai temperatūra, kurioje kristalinė medžiaga virsta skysčiu. Paprastai nurodomas šio proceso temperatūrų intervalas, t. y. lydymosi pradžia ir pabaiga.

Gryna medžiaga lydosi aukštesnėje temperatūroje, nei turinti priemaišų. Priemaišos žemina medžiagos lydymosi temperatūrą. Dviejų medžiagų tapatumui įrodyti nustatoma mišraus bandinio lydymosi temperatūra. Mišrus bandinys paruošiamas gerai sumaišius lygius dviejų medžiagų kiekius. Jei medžiagos skirtingos, mišraus bandinio lydymosi temperatūra bus žemesnė už gryną medžiagų lydymosi temperatūras. Jei medžiagos tapačios, mišraus bandinio lydymosi temperatūra bus lygi tų pačių gryną junginių lydymosi temperatūrai, t. y. nebus lydymosi temperatūros depresijos.

Grynas junginys paprastai lydosi 0,1–1 °C intervale. Kai kurių medžiagų lydymosi temperatūros intervalas ne tik platesnis, bet ir nepastovus<sup>3</sup>. Dalis junginių lydymosi metu skyla (tamsėja, išsiskiria dujos). Tais atvejais nurodoma, kad lydymosi temperatūroje medžiaga skyla.

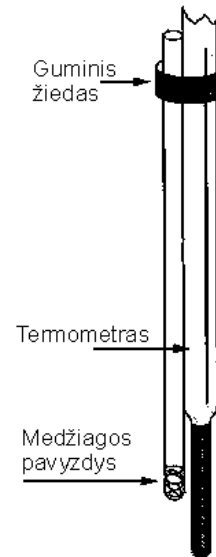
<sup>3</sup> Dėl galimų skirtingų junginio kristalinių ar izomerinių (pvz., *cis* bei *trans*) formų egzistavimo ir jų virsmų šildant.

Iš pradžių patartina nustatyti lydymosi temperatūrą apytiksliai, užbėrus kelis kristaliukus medžiagos ant termometro gyvsidabrio rutuliuko ir atsargiai pašildžius jį virš elektrinės viryklės.

Dažniausiai lydymosi temperatūra nustatoma kapiliare, kurio vienas galas užlydytas (3.4 pav.). Baksnojant atviruoju kapiliaro galu, pasemiama susmulkintos tiriamosios medžiagos ir ji sukratoma į kapiliaro dugną, leidžiant kapiliarui kristi per ploną 50–80 cm ilgio vamzdelį, pastatytą statmenai ant laboratorinio stalo. Medžiagos stulpelio aukštis kapiliare turėtų būti 3–5 mm.

Šildoma taip, kad temperatūra kiltų 5–10 °C per minutę greičiu, o arti lydymosi taško 1–2 °C per minutę greičiu. Medžiaga paprastai lydosi tam tikrame temperatūrų intervale; pirmiausia kapiliaro dugne medžiaga sudrėksta, suminkštėja (lydymosi pradžia), paskui atsiranda skysčio, ir pagaliau visa medžiaga virsta skaidriu skysčiu (lydymosi pabaiga).



Šiuo metu lydymosi temperatūrai nustatyti naudojami elektra šildomi prietaisai. Mokomojoje laboratorijoje naudojamas 3.5 pav. pavaizduotas aparatas, kuriuo lydymosi temperatūra nustatoma taip (prieš tai nustačius apytikslę lydymosi temperatūrą ir užpildžius tiriamąją medžiagą kapiliarą):



3.4 pav. Užpildytas kapiliaras su termometru



3.5 pav. Lydymosi temperatūros matavimo aparatas

1. Įjungiamas aparatas ir palaukiama, kol temperatūra pakyla iki 50 °C.
2. Kapiliaras su nedideliu kiekiu tiriamosios medžiagos patalpinamas į jam skirtą aparato angą iš kairės arba dešinės pusės.
3. Spaudžiant mygtukus **SET** ir  arba  (spausti kartu), nustatoma temperatūra, 10 °C žemesnė už apytikslę medžiagos lydymosi temperatūrą ir nuspaudžiamas mygtukas **START**. Temperatūra greitai kyla iki nustatytos reišmės ir sustoja. Palaukiama, kol ji stabilizuojasi ir užsidega geltonos spalvos indikatorius.
4. Dar kartą spaudžiamas mygtukas **START** – dabar temperatūra kyla lėtai, apie 2 laipsnius per minutę. Atidžiai stebima medžiaga ir fiksuojama temperatūra, kurioje medžiaga pradeda skystėti (skaidrėti) ir kurioje ji visiškai išsilydo (medžiaga kapiliare sukrenta ir visiškai praskaidrėja). Šis temperatūrų intervalas ir bus tiksli medžiagos lydymosi temperatūra.
5. Baigus darbą, nuspaudžiamas mygtukas **STOP**.

**PASTABA:** jei kitos matuojamos medžiagos lydymosi temperatūra yra žemesnė, nei prieš tai nustatytos medžiagos, palaukiama, kol aparatas atvės.

Šiuo aparatu galima nustatyti lydymosi temperatūrą medžiagų, kurios lydosi iki 300 °C.

### 3.1. LABORATORINIS DARBAS

#### Benzenkarboksirūgšties kristalinimas

**a) iš vandens:** 1 g nešvarios benzenkarboksirūgšties suberiamas į 100 ml Erlenmejerio kolbutę ir užpilamas 50 ml šalto distiliuoto vandens. Kolbutė dedama ant elektrinės viryklės ir, maišant stikline lazdele, kaitinama, kol benzenkarboksirūgštis ištirpsta, o tirpalas užverda. Karštas tirpalas filtruojamas per piltuvėlį su vata į švarią 100 ml Erlenmejerio kolbutę arba stiklinėlę (**atsargiai – kolbutė karšta, o benzenkarboksirūgšties garai aštrūs!**). Kolbutė su filtratu statoma į kristalizatorių su šalto vandens ir ledo mišiniu ir gerai ataušinama (jei tirpalą aušinsite lėtai – susidarys stambesni kristalai). Tirpalui atvėsus, išsikristalinusi medžiaga filtruojama (naudojamas Biuchnerio piltuvas ir Bunzeno kolba), kristalai ant filtro praplaunami 10 ml šalto distiliuoto vandens, nuspaudžiami stikliniu kamščiu, metaline mentele iškrapštomis ant popierinio filtro ir džiovinami džiovinimo spintoje. Išdžiūvę kristalai pasveriami ir termometru nustatoma apytikslė benzenkarboksirūgšties lydymosi temperatūra. Apskaičiuojama kristalinimo išeiga.

**b) iš tirpiklių mišinio:** Erlenmejerio kolbutėje 1 g benzenkarboksirūgšties ištirpinamas minimaliame verdančio 2-propanolio kiekyje. Į tirpalą po truputį pilama karšto vandens, kol tirpalas pradeda drumstis. Tirpalas dar kartą pakaitinamas, kol tampa skaidrus (jei reikia – filtruojamas ar dekantuojamas) ir paliekamas lėtai aušti. Medžiaga išskiriama kaip a) atveju.

### 3.2. LABORATORINIS DARBAS

#### Nežinomo junginio kristalinimas

Nežinoma medžiaga pasveriamą.

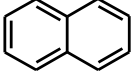
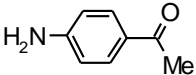
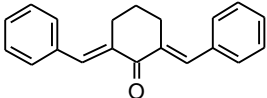
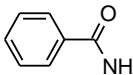
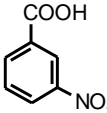
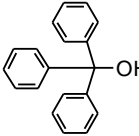
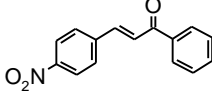
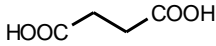
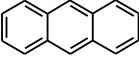
Parengamas tirpiklis nežinomai medžiagai kristalinti.

Junginys kristalinamas.

Išdžiovinus junginį, nustatoma lydymosi temperatūra ir kristalinimo išeiga.

Iš 3.2 lentelės nustatoma, kokia tai medžiaga.

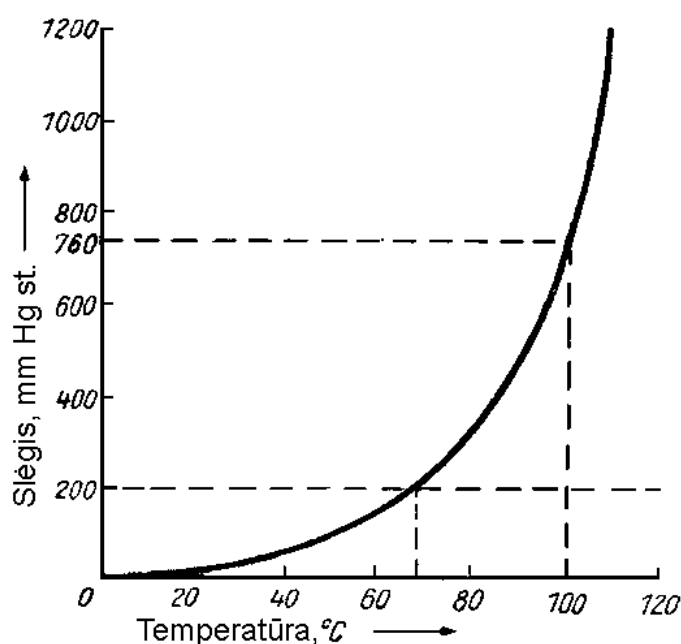
3.2 lentelė. Kristalinamieji junginiai

Medžiaga	Formulė	Lyd. t., °C
Naftalenas		80–82
4-Aminoacetofenonas		105–107
2,6-Dibenzilidencikloheksanonas		116–117
Benzamidas		128–130
3-Nitrobenzenkarboksirūgštis		140–142
Trifenilmetanolis		160–163 (baltas)
4-Nitrochalkonas		164–165 (geltonas)
Gintaro rūgštis		188–190
Antracenas		216–218

## 4. DISTILIAVIMAS

Kitas labai svarbus organinių medžiagų gryninimo metodas yra distiliavimas – lakių skysčių išskirstymas į skirtingu lakumu pasižyminčius komponentus. Šio proceso metu distiliavimo mišinys yra kaitinamas ir jį sudarantys junginiai paeiliui, virimo temperatūros didėjimo tvarka, iš skysčio pereina į garus, kurie, patekę į kondensatorių, vėl virsta skysčiu, o jis surenkamas į priimtuvą. Distiliavimas dar naudojamas tirpikliui nugarinti nuo ekstrahuotos medžiagos. Nugarinimui dažniausiai naudojami rotaciniai garintuvai.

Virš garuojančių skysčių tarp skysčio ir garų fazių nusistovi pusiausvyra, kartu tam tikras garų slėgis. Garų slėgio dydis priklauso nuo medžiagos (skysčio) prigimties ir temperatūros. Kylant temperatūrai, garų slėgis virš skysčio sparčiai auga. Temperatūra, kurioje garų slėgis susilygina su išoriniu slėgiu, pavyzdžiui, atmosferos, yra vadinama virimo temperatūra (sutrumpintai vir. t.). Galima nubrėžti konkrečios medžiagos garų slėgio priklausomybės nuo temperatūros kreivę (4.1 pav.). Kreivės taškas, atitinkantis 760 mm Hg stulpelio slėgį, yra tam tikros medžiagos virimo temperatūra normaliam (atmosferos) slėgyje, aišku, jei ta medžiaga yra termiškai atspari ir kaitinama iki tos temperatūros nesuskyla. Tokia vandens temperatūra bus 100 °C. Tačiau esant 200 mm Hg stulpelio slėgiui, vanduo virs 66 °C temperatūroje, todėl nurodant virimo temperatūrą reikia nurodyti ir slėgį, kuriame ji buvo nustatyta. Atmosferos slėgis paprastai nenurodomas, o virimo temperatūra esant tokiam slėgiui vadinama normalia virimo temperatūra. Reikia atminti, kad atmosferos slėgis paprastai svyruoja  $\pm 20$  mm Hg st. ribose, o jam pakitus 10 mm, virimo temperatūra pakinta apytikriai 0,5 °C.



4.1 pav. Medžiagos virimo temperatūros priklausomybė nuo slėgio

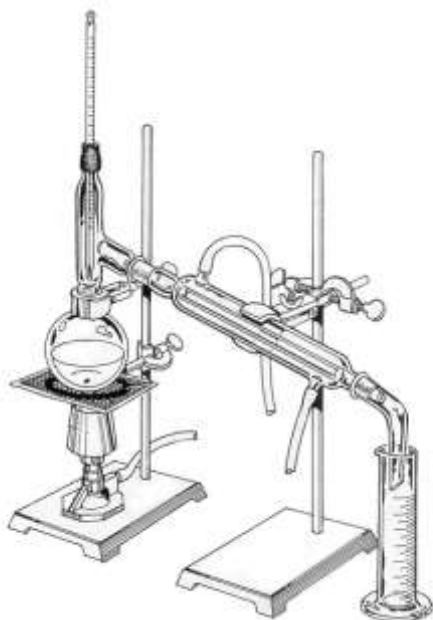


#### 4.1. Paprastasis distiliavimas

Paprastasis distiliavimas naudojamas vienam pakankamai lakiam skystam junginiui išgryninti nuo ištirpusių jame kietų arba nelakių medžiagų bei atskirti dvi skystas medžiagas, kurių virimo temperatūra skiriasi daugiau nei 80 °C. Taip pat paprastasis distiliavimas naudojamas medžiagos grynumui patikrinti nustatant jos virimo temperatūrą. Nustatyta virimo temperatūra visada palyginama su virimo temperatūros reikšme, nurodyta žinyne arba originaliojoje literatūroje. Tiksliau identifikuoti medžiagą pavyksta, kai, be virimo temperatūros, nustatomas ir lūžio rodiklis.

Distiliavimui naudojama Viurco kolba arba apvaliadugnė kolba su Viurco pereinamąja mova (4.2 pav.). Ji tvirtinama laikikliu (Viurco kolba apimama virš atšakos) prie stovo. Viurco kolbos atšaka jungiama su nuožulniuoju Lybigo kondensatoriumi. Kolbos atšaka turi įeiti į kondensatorių

ne mažiau 4–5 cm. Kondensatorius alonžu jungiamas su rinktuvu. Distiliuojant skystį, kuriam kenkia oro drėgmė, prie alonžo atšakos prijungiamas apsauginis vamzdelis su džiovikliu (kalcio chlorido vamzdelis), o pats alonžas sandariai sujungiamas su rinktuvu (4.3 pav.).



4.2 pav. Paprastojo distiliavimo aparatūra



4.3 pav. Alonžas su kalcio chlorido vamzdeliu

Į kolbos kaklą įstatomas termometras, kad jo gyvsidabrio rutuliuko viršutinis kraštas būtų viename lygyje su atšakos apatiniu kraštu. Distiliuojamo skysčio pripilama ne daugiau  $\frac{2}{3}$  kolbos tūrio.

Dar nepradėjus kaitinti skysčio, į kolbutę būtina įmesti virimo agentą (virintuvą) – kelis gabalėlius porėtos medžiagos, pemzos, stiklo filtro, keraminių duženų arba vienu galu užlydytų stiklinių kapiliarų (užlydytas galas turi būti viršuje, kolbos kaklelyje). Be virimo agento, kurio porose yra oro, garų burbulai susidaro labai sunkiai, ir skystis gali įkaisti aukščiau virimo temperatūros, o virimas neprasidėti. Kai tokiaime perkaitusiame skystyje pagaliau susidaro burbuliukas, jame esantis garų slėgis, atitinkantis skysčio temperatūrą, gerokai viršija atmosferos bei skysčio slūksnio slėgį. Toks garų burbulas labai greitai didėja, skystis staiga užverda ir gali

būti permestas iš kolbos į kondensatorių. Išoriniai perkaitimo požymiai yra skysčio lašelis, judantis skysčio paviršiumi kolboje nuo sienelės prie sienelės ir lėta distiliacija be virimo požymių. Virimo agentas pamažu išskiria mažus oro burbulėlius, kurie yra didesnių skysčio garų burbulų užuomazgos, ir palaiko tolygų virimą. **Jokiu būdu negalima mesti virintuvo į jau įkaitintą skystį!** Staigiai užviręs skystis gali būti išpurkštas iš kolbos. Virintuvas taip pat įdedamas ir atnaujinant nutrauktą distiliavimą.

Šildoma elektrine virykle arba dujiniu degikliu, naudojant vandens, alyvos, metalo vonias. Vonios temperatūra turi būti 20–25 °C aukštesnė už distiliuojamojo skysčio virimo temperatūrą.

Distiliuojant medžiagas, kurių virimo temperatūra žemesnė kaip 120 °C, naudojamas vandens kondensatorius su tekančiu vandeniu. Medžiagoms, kurių virimo temperatūra 120–160 °C, naudojamas kondensatorius su netekančiu vandeniu, o esant aukštesnei kaip 160 °C virimo temperatūrai – oro kondensatorius (12–16 mm skersmens stiklinis vamzdelis).

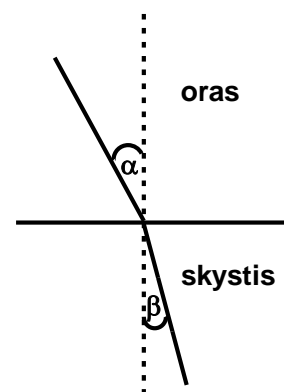
Kolba su skystiu šildoma. Pradėjus skysčiui virti, termometro gyvsidabrio stulpelis pakyla ir sustoja ties skysčio virimo temperatūros padala. Skysčio dalis, kuri distiliuojasi nepasiekus virimo temperatūros, renkama atskirai. Gryna medžiaga distiliuojasi pastovioje temperatūroje. Praktiškai grynomis medžiagomis laikomos medžiagos, kurios distiliuojasi 1–2 °C intervale. Distiliuojama tokiu greičiu, kad į rinktuvą per sekundę nulašėtų 1–2 lašai kondensato. Distiliavimo pabaigoje virimo temperatūra dėl garų perkaitimo šiek tiek pakyla. Ši frakcija surenkama atskirai. Būtina atsiminti, kad negalima distiliuoti mišinio iki sausumo – distiliavimas baigiamas likus kolboje 1–2 ml skysčio. Distiliatas ir distiliavimo liekana išmatuojami (pasveriami), suskaičiuojama išeiga procentais ir nustatomos kitos fizikinės konstantos (lūžio rodiklis, tankis).

Ir pirmojoje, ir paskutiniojoje frakcijose yra ir pagrindinio produkto. Jei šių frakcijų kiekiai dideli, tikslinga kiekvieną iš jų pakartotinai distiliuoti.

Šiuo būdu galima distiliuoti ir kai kurias kietas medžiagas, tik reikia sudaryti sąlygas, kad jos nesikristalintų įvairiose įrenginio dalyse dar nepatekusios į rinktuvą.

#### 4.2. Lūžio rodiklio nustatymas

Labai svarbi skystų medžiagų charakteristika yra lūžio rodiklis. Jis gali būti naudojamas junginiui identifikuoti ir jo grynumui patikrinti. Šviesos spinduliai, pereidami iš vienos aplinkos į kitą, lūžta. Dažniausiai viena aplinka būna oras, o kita – mūsų tiriamas skystis (4.4 pav.).



4.4 pav. Šviesos lūžis dviejų aplinkų sąlyčio riboje

Lūžio rodiklis  $n$  yra kritusio ir lūžusio spindulių kampų sinusų santykis:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Lūžio rodiklio reikšmė priklauso nuo temperatūros (kylant temperatūrai, jo reikšmė mažėja) ir smarkiai keičiasi, kintant šviesos bangos ilgiui bei tirpalo koncentracijai. Todėl lūžio rodiklio reikšmė matuojama pastovioje temperatūroje ir monochromatinėje šviesoje. Lūžio rodiklio reikšmė keičiasi ir nuo priemaišų. Dažniausiai lūžio rodiklio reikšmė matuojama esant bangos ilgiui, atitinkančiam natrio geltonojo spinduliavimo bangos ilgį (D-linija,  $\lambda = 589 \text{ nm}$ )  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Pateikiant lūžio rodiklį, indeksais būtinai nurodoma temperatūra ir bangos ilgis ( $n_D^{20}$ ).

Šiuolaikiniais moderniais refraktometrais išmatuoti lūžio rodiklį labai paprasta – tereikia stikline lazdele arba kapiliaru užlašinti ant prietaiso matavimo stiklelio keletą lašų tiriamojo junginio ir paspausti reikiamą mygtuką – ekrane pasirodo skaičiai, rodantys lūžio rodiklio reikšmę. Tas pats prietaisas taip pat matuoja ir aplinkos temperatūrą (**atkreipkite dėmesį, kad pakilus temperatūrai  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ , lūžio rodiklis sumažėja  $0,00045$** ). Siekiant išvengti matavimo paklaidos, būtina prieš matuojant prietaisą sukalibruoti, naudojant distiliuotą vandenį.

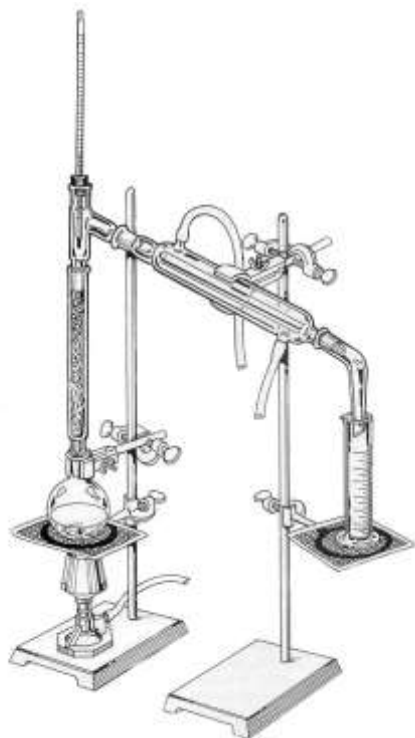
Šiuo metu mokomojoje laboratorijoje naudojamas refraktometras DR301-95, kuriuo lūžio rodiklis nustatomas taip:

1. Mygtuku ON/OFF refraktometras įjungiamas.
2. Prietaisas kalibruojamas distiliuotu vandeniu:
  - a) užlašinami 2 lašai distiliuoto vandens ant stikliuko aparato įduboje ir uždengiamas dangtelis;
  - b) spaudžiamas mygtukas Read/Enter (vandens lūžio rodiklis  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje  $1,3328$ );
  - c) spaudžiamas mygtukas ZERO ir palaikoma nuspaudus apie 3 sek.;
  - d) stiklelis nuvalomas vata, sudrėkinta eteriu.
3. Matuojamas tiriamosios medžiagos lūžio rodiklis:
  - a) ant stikliuko kapiliaru užlašinami 2–3 lašai tiriamojo skysčio ir uždengiamas dangtelis;
  - b) spaudžiamas mygtukas Read/Enter ir užrašoma ekrane matoma lūžio rodiklio reikšmė.
4. Stikliuko paviršius nuvalomas vata, o po to – vata, sudrėkinta eteriu.
5. Mygtuku ON/OFF prietaisas išjungiamas.



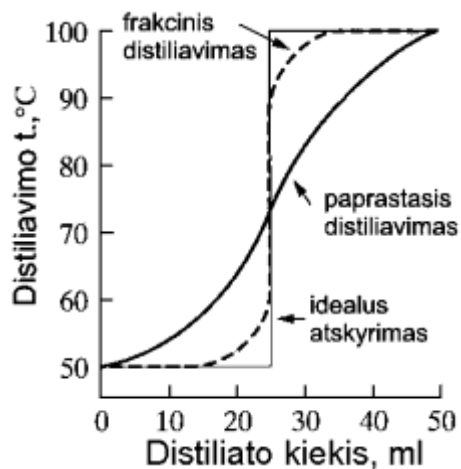
**PASTABA:** *tiriamoji medžiaga ar vanduo lašinami atsargiai kapiliaru ant cilindro sienelės prie pat stikliuko, bet jo paties neliečiant ir nebraižant. Vandeniui kalibruojama vieną kartą prieš darbų pradžią, po to daugiau kalibruoti nereikia, t. y. 2 punktą praleidžiamas.*

### 4.3. Frakcinis distiliavimas



4.5 pav. Frakcinio distiliavimo aparatūra

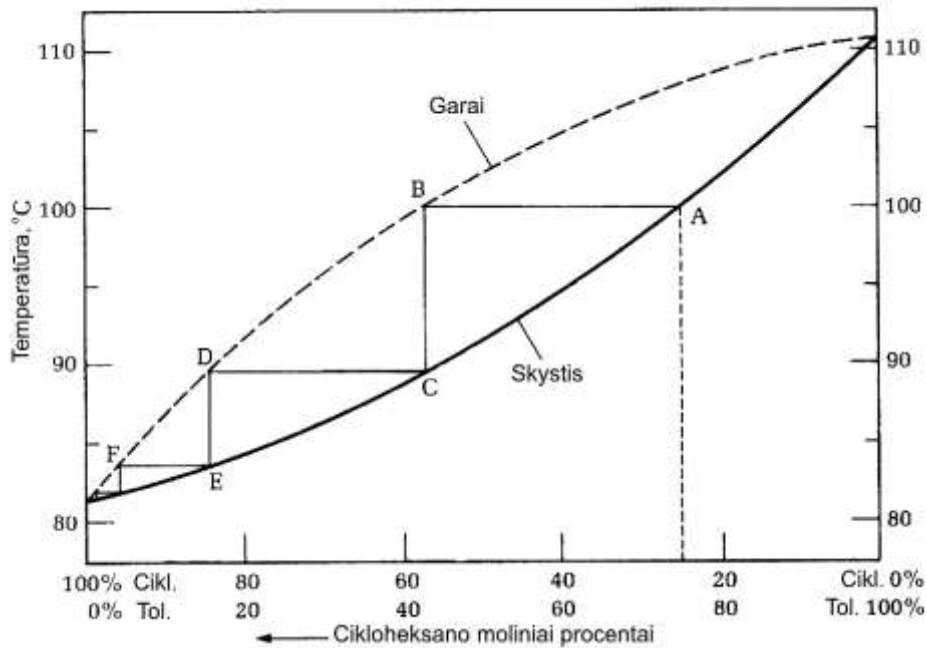
Distiliuodami šiuo būdu išskiriame pavienius homogeninių skystų medžiagų komponentus, besiskiriančius virimo temperatūra. Frakcinio distiliavimo aparatūra skiriasi nuo paprastojo distiliavimo aparatūros tuo, kad tarp kolbos ir kondensatoriaus statoma rektifikavimo kolona arba deflegmatorius (mažiau efektyvus), kuriuose ir atskiriami mišinio komponentai (4.5 pav.). Frakcinis distiliavimas yra daug efektyvesnis už paprastąjį. Tuo galime įsitikinti panagrinėję 4.6 pav. pateiktą diagramą.



4.6 pav. Paprastojo ir frakcinio distiliavimų palyginamoji diagrama

Perskirti galima tik tokius mišinius, kuriems verdant susidaro kitokios sudėties, negu skystis, garai. Panagrinėkime cikloheksano ir tolueno mišinio frakcinę distiliaciją. Grynį cikloheksaną ir tolueną atmosferos slėgyje verda atitinkamai 78 ir 111 °C temperatūroje. Kurį nors iš jų distiliuojant, ir verdančio skysčio, ir garų temperatūra bus ta pati ir išsilaikys nepakitusi viso distiliavimo metu (paprastasis distiliavimas). Tačiau kitaip distiliuojasi cikloheksano ir tolueno mišinys. Mišinys, susidedantis iš 75 molinių procentų tolueno ir 25 molinių procentų cikloheksano,

užverda 100 °C temperatūroje (taškas A, 4.7 pav.). Tokio mišinio garų slėgis priklauso nuo abiejų komponentų dalinio garų slėgio.



4.7 pav. Paprasto binarinio mišinio skystis ir garų sudėties diagrama

Pagal Raulio dėsnį, cikloheksano dalinis garų slėgis  $P_c$  bus lygus gryno cikloheksano garų slėgiui  $P_c^0$ , padaugintam iš cikloheksano molinės dalies mišinyje:

$$P_c = P_c^0 N_c$$

Atitinkamai galima suskaičiuoti ir tolueno garų slėgį:

$$P_t = P_t^0 N_t$$

Bendras šio mišinio garų slėgis  $P_{bendr.}$  bus lygus cikloheksano ir tolueno dalinių garų slėgių sumai:

$$P_{bendr.} = P_c + P_t$$

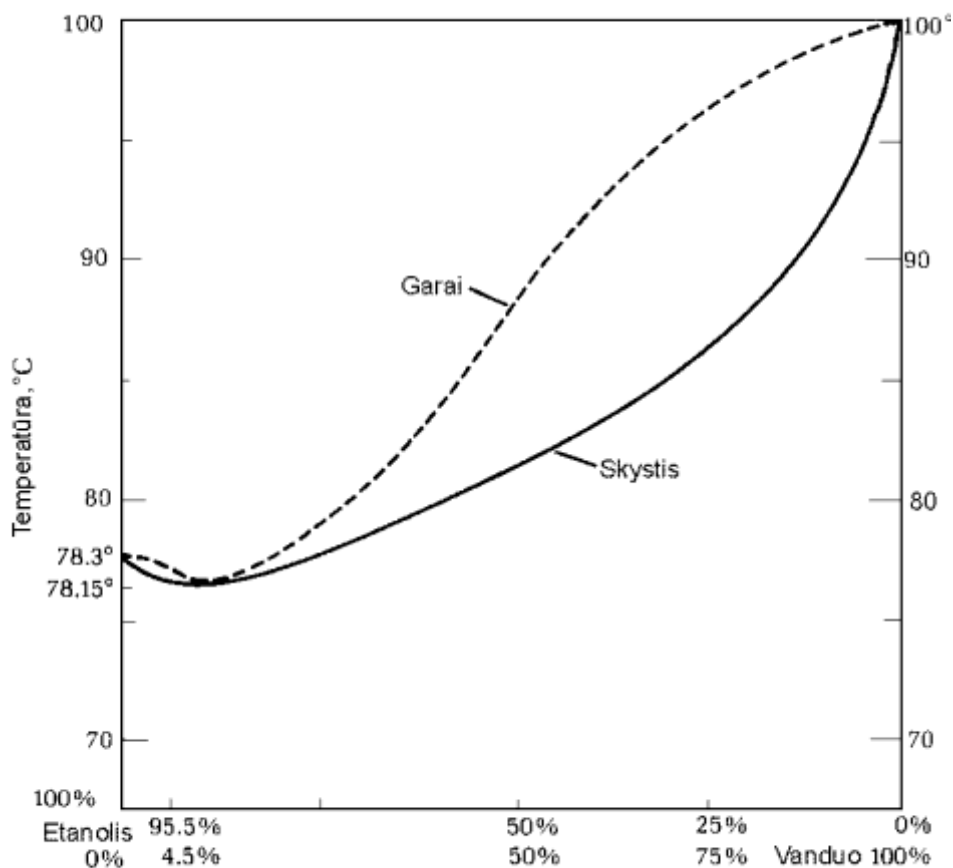
Pagal Daltono dėsnį, tam tikroje temperatūroje molinė cikloheksano dalis garuose  $X_c$  bus lygi daliniam cikloheksano garų slėgiui, padalintam iš bendro mišinio garų slėgio:

$$X_c = P_c / P_{bendr.}$$

Šiam mišiniui verdant 100 °C temperatūroje, cikloheksano dalinis garų slėgis, apskaičiuotas pagal pateiktas formules, bus 433, o tolueno – 327 mm Hg st. Jų suma bus lygi 760 mm Hg st. Cikloheksano dalis tokio verdančio mišinio garuose bus 433/760 arba 57 moliniai procentai (taškas B, 4.7 pav.). Tokį cikloheksano dalies padidėjimą gautume distiliuodami šį mišinį paprastąja distiliacija. Jei distiliuosime taško B garų kondensatą, pastebėsime, kad jis virs 90 °C temperatūroje (taškas C, 4.7 pav.), o jo garuose jau bus 85 moliniai procentai cikloheksano (taškas D, 4.7 pav.).

Tam, kad visiškai atskirtume cikloheksaną nuo tolueno, turėtume distiliuoti kelis kartus. Tačiau visą šį kruopštų darbą, visas viena po kitos sekančias paprastas distiliacijas už mus "automatiškai" atlieka rektifikavimo kolona – stiklinis vamzdis, pripildytas turinčios didelį paviršių ir šiluminį laidumą medžiagos – stiklo rutuliukų, plieno ar vario spiralių ir pan. Rektifikavimo kolonoje garai pamažu atšąla, ir dalis kondensato, labiau prisotinto mažiau lakios medžiagos tolueno, kondensuojasi ir grįžta atgal į kolbą, o kylantys garai tampa vis labiau prisotinti lakiojo komponento, kol rektifikavimo kolonos viršuje galiausiai lieka grynas cikloheksanas.

Tačiau ne kiekvieną mišinį šiuo būdu galima išskirstyti į atskirus komponentus. Aceotropinių mišinių perskirti taikant frakcinio distiliavimo būdą negalima, nes skystis ir garai tam tikroje temperatūroje yra vienodos sudėties, ir toks mišinys distiliuojasi jai nesikeičiant. Pavyzdžiui, 95,5% etanolis, jo virimo temperatūra 78,15 °C (4.8 pav.). Dažnai reakcijoms reikalingo 100 % etanolio gaunama surišant jame likusį vandenį chemiškai, pavyzdžiui, virinant su kalcio oksidu.

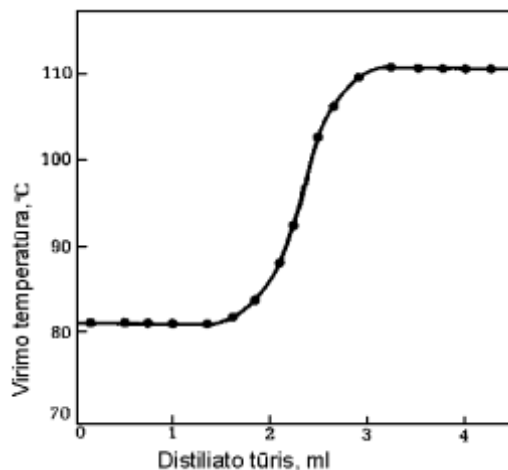


4.8 pav. Vandens ir etanolio aceotropinio mišinio distiliavimo diagrama

## 4.1. LABORATORINIS DARBAS

### Dviejų homogeninių medžiagų mišinio atskyrimas

Surenkama frakcinio distiliavimo aparatūra. Per piltuvėlį į kolbą supilamas distiliuojamas mišinys, įmetama keletas pempzos gabaliukų. Kolba pradeda šildyti. Po kiek laiko skystis kolboje užverda, ir garai pradeda kondensuotis kondensatoriuje. Atsiradęs skystis nuteka į rinktuvą. Nusistovėjęs temperatūrai, pakeičiamas rinktuvas ir renkama pirmoji distiliacijos frakcija (kol temperatūra pradeda greitai kilti). Nepaliaujant šildyti, pakeičiamas rinktuvas ir renkama antroji (tarpinė) frakcija (kol virimo temperatūra vėl nusistovi). Paskui, pakeitus rinktuvą, renkama trečioji frakcija. Kai kolboje lieka keli mililitrai skysčio arba virimo temperatūra vėl ima staigiai kilti, nustojama šildyti kolbą ir baigiama distiliuoti.



4.9 pav. Distiliavimo kreivė

Išmatuojamas frakcijų tūris (ml) ir refraktometru nustatomi 1 ir 3 frakcijų lūžio rodikliai. Brėžiama distiliavimo kreivė (4.9 pav.: tūris, ml, – virimo temperatūra, °C).

Frakcijų virimo temperatūros ir lūžio rodikliai palyginami su atitinkamomis konstantomis žinyne. Kai kurių medžiagų konstantos pateiktos 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. Kai kurių organinių junginių fizikinės konstantos

Pavadinimas	Formulė	Vir.t., °C	n (lūžio rodiklis)
Trichlormetanas (chloroformas)	CHCl <sub>3</sub>	61	1,4455
2-Propanonas (acetonas)	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56	1,3589
Acetonitrilas	CH <sub>3</sub> CN	82	1,3442
Benzenas	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80	1,5011
Toluenas	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	111	1,4969
Metanolis	CH <sub>3</sub> OH	66	1,3288
2-Propanolis	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	82	1,3776
Etiletanoatas (etilacetatas)	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77	1,3728
<i>p</i> -Ksilenas	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	138	1,4958
<i>o</i> -Ksilenas	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	144	1,5050
Oktanas	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	126	1,3980

## 4.2. LABORATORINIS DARBAS

### Frakcinis acetono atliekų distiliavimas

Surenkama frakcinio distiliavimo aparatūra: prie pirmojo stovo virš elektrinės viryklės tvirtinama Favorskio kolba (šiuo metu vietoje šios „trys viename“ kolbos dažniausiai naudojama apvaliadugnė kolba, deflegmatorius ir Viurco pereinamoji mova) tokia aukštyje, kad jos dugnas būtų apie 1 cm virš viryklės. Į kolbos viršutinę atšaką įstatomas termometras, o prie nuožulniosios atšakos prijungiamas kondensatorius, kuris laikikliu pritvirtinamas prie antrojo stovo. Šlangelė, einanti nuo kondensatoriaus apatinės atšakėlės, tvirtai užmaunama ant vandens čiaupo, o nuo viršutinės – įleidžiama į vandens nutekėjimo angą ir atsukamas vandens čiaupas (**atsukite lėtai – stebėkite, kaip vanduo užpildo kondensatorių**). Ant kondensatoriaus galinės atšakos užmaunamas alonžas, kurio snapelis nukreipiamas į Erlenmejerio kolbutę distiliatui rinkti. Kolbutė statoma ant metalinio žiedo, pritvirtinto prie antrojo stovo. Per šoninę Favorskio kolbos atšaką įpilama 50 ml acetono atliekų, įberiami keli gabalėliai pemzos, įjungiamą elektrinę viryklę ir kaitinama, stebint termometro parodymų kitimą. Kai skystis kolboje užverda, garai kyla deflegmatoriumi, pasiekia termometrą ir kondensatorių, kuriame virsta skysčiu. Kaitinama taip, kad per sekundę į kolbutę nulašėtų apie 1–2 lašus kondensato (jei distiluojasi per greitai, sumažinamas viryklės kaitinimas). Į kolbutę surenkama pirmoji frakcija (apie 1–3 ml), tada kolbutė pakeičiama kita ir ją renkama antroji (**pagrindinė**) frakcija, verdanti apytikriai 55–58 °C temperatūroje (**nepamirškite pasižymėti temperatūros reikšmės, kuriai esant pradėjote rinkti šią pagrindinę frakciją ir kuriai esant baigėte distiliavimą – tai yra jūsų distiliuojamo acetono virimo temperatūra!**). Distiliavimas baigiamas vienu iš šių atvejų: 1) jei temperatūra pakyla virš 58 °C; 2) kolboje lieka labai mažai (apie 3 ml) skysčio; 3) skystis nustoja distiliuotis arba distiluojasi labai lėtai. Tada išjungiamą iš tinklo ir ištraukiamą iš po kolbos elektrinę viryklę, nuimamą kolbutę su distiliatu, matavimo cilindru išmatuojamas pagrindinės frakcijos tūris ml ir nustatomas lūžio rodiklis. Nudistiliuotas acetonas supilamas į švariam acetonui skirtą indą, o distiliavimo liekana, jai atvėsus, per šoninę Favorskio kolbos atšaką išpilama į specialų indą atliekoms. Apskaičiuojama distiliavimo išeiga (pagrindinė frakcija mililitrais ir procentais). Palyginamos žinyne pateiktos bei nustatytos acetono virimo temperatūros ir lūžio rodiklio reikšmės.

### 4.4. Distiliavimas vakuume

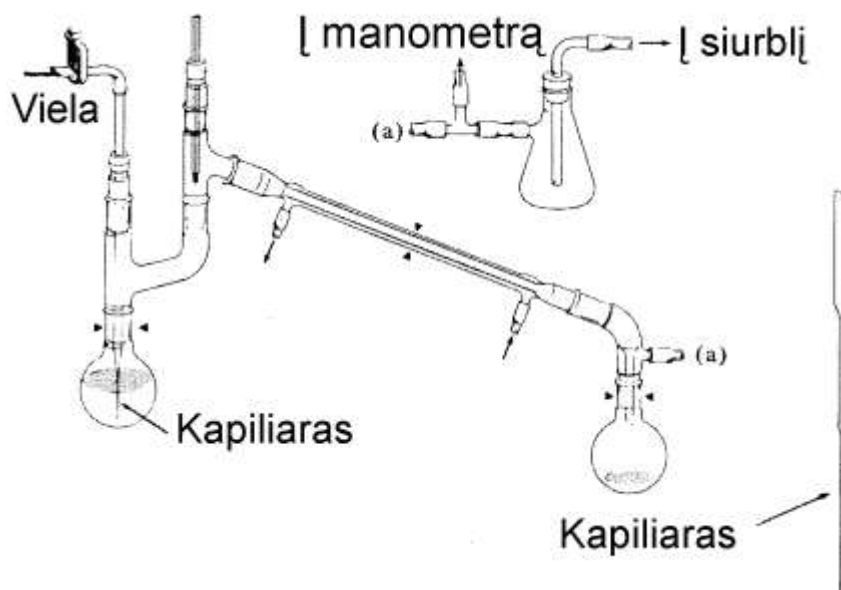
Organinės medžiagos, turinčios aukštą virimo temperatūrą ir skylančios joje arba arti jos, distiluojamos sumažinus slėgį (vakuume). Jei distiluojama sumažinus slėgį, sumažėja junginio virimo temperatūra ir kartu jo skilimo galimybė. Žinoma orientacinė taisyklė: sumažinus slėgį



pusiau, virimo temperatūra sumažėja maždaug 15–20 °C. Esant 5–10 mm Hg stulpelio slėgiui, junginių virimo temperatūra sumažėja 100–150 °C.

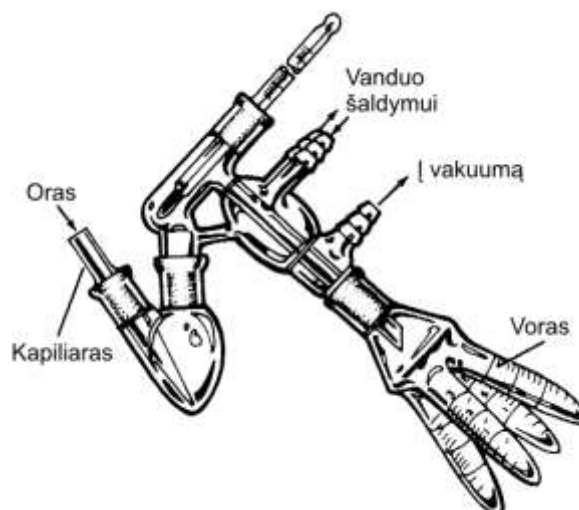
Slėgis sumažinamas alyvos rotaciniu ar vandens vakuuminiu siurbliais. Vandens siurbliu galima pasiekti 15–20 mm Hg stulpelio slėgį, o rotaciniais alyvos siurbliais – 0,05–2 mm Hg stulpelio slėgį. Gilesnį vakuumą – žemiau 0,05 mm Hg stulpelio – galima pasiekti naudojant gyvsidabrio arba difuzinius siurblius.

Distiliavimui naudojamos tik apvaliadugnės kolbos, dažniausiai dvikaklės su atšaka (Klaizeno). Kad skystis kolboje lygiai virtų, į jį per kamštį pro vieną kaklą įstatomas stiklinis vamzdelis, siaurėjantis į kapiliarą, kuris beveik siekia kolbos dugną. Kapiliaru distiliavimo metu į kolbą patenka mažų oro burbuliukų, kurie apsaugo skystį nuo perkaitimo ir palaiko lygų virimą. Oro tiekimo greitis reguliuojamas spaustuku, uždėtu ant guminės žarnelės, į kurią įleista plona varinė viela. Į kitą kolbos kaklą įstatomas termometras. Garams kondensuoti naudojamas kondensatorius, kuris sujungiamas su Klaizeno kolbos atšaka (4.10 pav.).



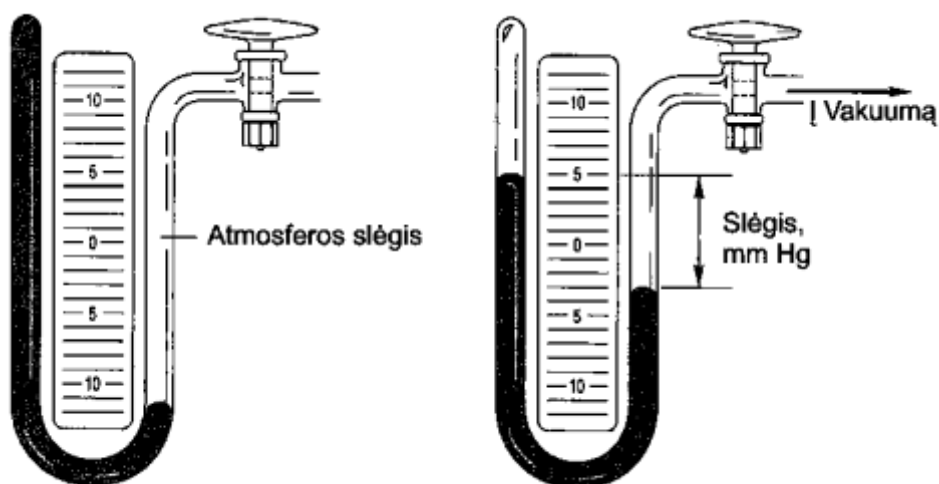
4.10 pav. Distiliavimo vakuume aparatūra

Rinktuvai – apvaliadugnės kolbos, alonžu prijungiamos prie kondensatoriaus. Alonžo atšaka storasiene gumine žarnele jungiama prie siurblio. Jeigu reikia frakcionuoti, naudojame alonžą “vorą”, kuris leidžia surinkti visas frakcijas, nepertraukiant distiliavimo rinktuvui pakeisti. Sukant “vorą” apie ašį, galima rinkti distiliatą į bet kurį rinktuvą (4.11 pav.).



4.11 pav. Frakcinio distiliavimo vakuume mikroaparatura

Distiliavimo aparatura sujungiama su siurbliu storomis guminėmis (vakuuminėmis) žarnelėmis. Slėgiui matuoti tarp distiliavimo aparatos ir siurblio jungiamas gyvsidabrio manometras (4.12 pav).



4.12 pav. Gyvsidabrio manometras

Tarp vakuuminių siurblių ir aparatos turi būti apsauginiai indai. Į alyvos siurblių patekę lakūs tirpikliai, vanduo praskiedžia ir gadina alyvą, mažina siurblio našumą, todėl, naudojant alyvos siurblių, tarp aparatos ir siurblio montuojama lakių medžiagų sugėrimo sistema, kurios indai pripildomi bevandenio kalcio chlorido, kalio arba natrio šarmo, aktyvinta anglies.

Prieš distiliuojant vakuume, būtina užsidėti apsauginius akinius, patikrinti aparatos hermetiškumą. Šlifinius sujungimus reikia patepti šlifiniu vakuuminiu tepalu. Esant net mažiausiam nesandarumui, “gero vakuomo” pasiekti neįmanoma.

Tolesnė darbo tvarka tokia. Skysčio į distiliavimo kolbą įpilama ne daugiau kaip  $\frac{1}{2}$  jos tūrio. Įjungiamas vakuuminis siurblys ir užsukamas čiaupas, jungiantis aparatūrą su atmosfera. Oro burbuliukų greitis turi būti 3–5 burbuliukai per sekundę. Atsukamas manometro čiaupas ir tik tada, kai nusistovi pastovus slėgis, kolba pradeda šildyti. Distiliavimo kolba šildoma naudojant vonias. Kolbos turinys turi būti panardinta į vonią žemiau kolboje esančio skysčio lygio. Manometro čiaupas užsukamas, o pradėjus distiliuoti skysčiui, pamažu atsukamas. Medžiaga distiliuojama 2–3 lašų per sekundę greičiu.

Baigus distiliuoti (negalima distiliuoti iki sausumo), nustojama šildyti, šildančioji vonia nuimama, aparatūrai leidžiama atvėsti. Tada užsukamas manometro čiaupas ir atsargiai per kapiliarą, atsukant spaustuką, prileidžiama oro. Paskui iš lėto atsukamas čiaupas, jungiantis aparatūrą su atmosfera, ir išjungiamas siurblys.



4.13 pav. Vakuuminis rotacinis garintuvas

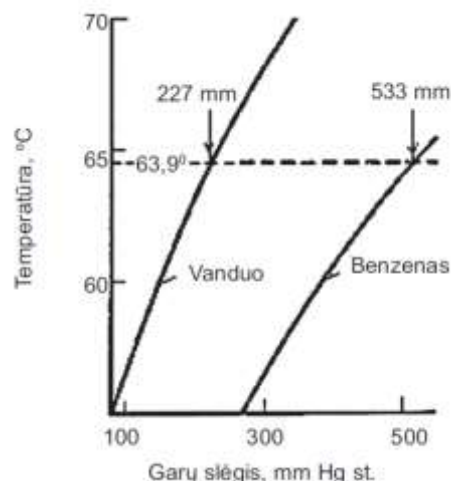
Tirpikliams distiliuoti galima naudoti vakuuminius rotacinius garintuvus. Distiliuojamas skystis supilamas į besisukančią kolbą, kurioje jis garuoja nuo didesnio paviršiaus. Skysčio garai patenka į kondensatorių, ir distiliatas susirenka rinktuve (4.13 pav.).

#### 4.6. Distiliavimas vandens garais

Distiliavimo vandens garais metodas taikomas medžiagoms, turinčioms aukštas virimo temperatūras ir netirpioms arba blogai tirpioms vandenyje, išskirti. Tokios medžiagos distilijuojasi leidžiant per jas vandens garus. Nesimaišančių medžiagų A ir B garų slėgiai, priešingai nei besimaišančių, nepriklauso vienas nuo kito, todėl bendras garų slėgis virš tokio mišinio lygus abiejų komponentų garų slėgių  $p_A$  ir  $p_B$  sumai ir nepriklauso nuo tų komponentų santykio mišinyje:

$$p = p_A + p_B$$

Tokio heterogeninio mišinio virimo temperatūra bus visada žemesnė už žemiausioje temperatūroje verdančio mišinio komponento virimo temperatūrą ir kol turėsime dviejų fazių mišinį, ji bus pastovi. Tai leidžia perdistiliuoti medžiagą žemesnėje kaip 100 °C temperatūroje atmosferos slėgyje. Pavyzdžiui, benzeno ir vandens mišinys distiliuos 63,9 °C temperatūroje (4.14 pav.).



4.14 pav. Benzeno distiliavimo vandens garais diagrama

Garų, kartu ir distiliato sudėtis nustatoma pagal Avogadro dėsnį: komponentai A ir B distilijuojasi molių santykiu, atitinkančiu jų parcialinių slėgių santykį:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B}$$

$n_A$  ir  $n_B$  – komponentų molinės dalys distiliate. Sviurių santykis randamas iš lygties:

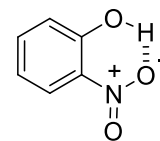
$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A \cdot n_A}{M_B \cdot n_B} = \frac{M_A \cdot p_A}{M_B \cdot p_B}$$

Čia  $M_A$  ir  $M_B$  – komponentų molių masės. Naudodamiesi šia lygtimi, galime apskaičiuoti distiliato sudėtį, pavyzdžiui, distilijuojant aniliną vandens garais. Anilino garų slėgis šioje temperatūroje lygus 43 mm Hg st., o vandens – 717 mm Hg st., todėl sviurių santykis bus:

$$\frac{m_{an.}}{m_{vand.}} = \frac{93 \cdot 43}{18 \cdot 717} = 0,31$$

Taigi distiliatą sudarys anilino ir vandens mišinys masių santykiu 0,31:1.

Ar medžiaga distiliuos vandens garais, ar ne, priklauso nuo jos molekulinės struktūros. Sakykime, 2-nitrofenolis, sudarantis intramolekulinius vandenilinius ryšius, lengvai distilijuojasi vandens garais, o 3- ir 4-nitrofenoliai nesidistiluoja

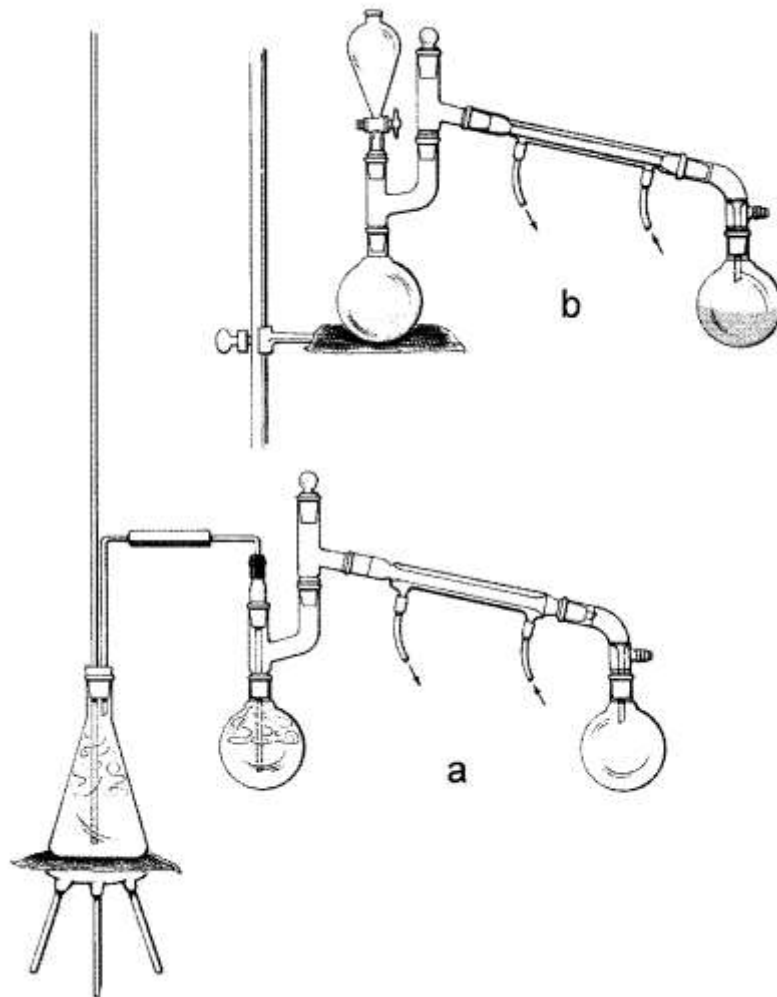


(kodėl?). Norint nustatyti, ar medžiaga distilijuojasi vandens garais, ar ne, reikia nedidelį jos kiekį pakaitinti mėgintuvėlyje su 2 ml vandens, virš šio mėgintuvėlio laikant kito mėgintuvėlio, į kurį

įdėtas gabaliukas ledo, dugną. Jei ant pastarojo besikondensuojantys distiliato lašai bus drumsti, reiškia medžiaga distiliuojasi.

Šis metodas gerai tinka, kai reakcijos produktas yra užterštas nelakiomis dervingomis priemaišomis.

Distiliavimo vandens aparatūra susideda iš garų generatoriaus (bakelio, kolbos), ilgakaklės kolbos, kondensatoriaus, alonžo, rinktuvo, jungiamųjų vamzdelių ir žarnelių (4.15 pav.).



4.15 pav. Distiliavimo vandens garais aparatūra

Distiliuojamas skystis kartu su trupučiu vandens supilamas į apvaliadugnę kolbą. Ji užkemšama kamščiu su pro jį prakištu ilgu, beveik siekiančiu kolbos dugną vamzdeliu, kuris jungiamas su kolba ar bakeliu vandeniui garinti (4.15 pav., a). Kai kuriais atvejais galima naudoti supaprastintą distiliavimo aparatūrą (4.15 pav., b). Tada vanduo tiesiog lašinamas į distiliavimo kolbą iš dalinamojo piltuvo.

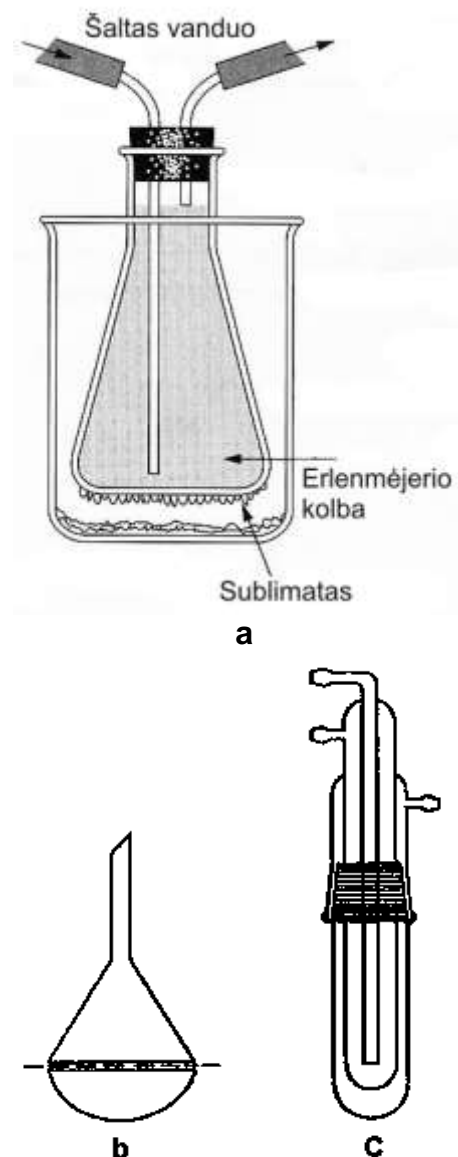
Iš pradžių distiliuojamas skystis pašildomas iki virimo. Užvirus vandeniui bakelyje, jis jungiamas su distiliavimo kolba. Kad garai nesikondensuotų distiliavimo kolboje, ji šildoma ir distiliuojant. Vandens ir distiliuojamos medžiagos garai kondensuojasi ir nuteka į rinktuvą. Distiliuoti baigiama, kai į rinktuvą pradeda lašėti tik vanduo.

Organinė medžiaga dalijamajame piltuve atskiriama nuo vandens ir išdžiovinus distiliuojama arba kristalinama.

## 5. SUBLIMAVIMAS

Garuoja ne tik skystos, bet ir kietos medžiagos, o jų garų slėgis taip pat didėja kylant temperatūrai. Jei tokių medžiagų garų slėgis susilygina su išoriniu slėgiu temperatūroje (sublimacijos temperatūra), žemesnėje nei tų medžiagų lydymosi temperatūra, jos gali pereiti į garų fazę nevirsdamos skystomis. Lygiai taip pat šių medžiagų garai vėliau gali kondensuotis ant šalto paviršiaus tiesiai į kristalus. Toks virsmas yra vadinamas **sublimacija**. Dažniausiai sublimuojasi karboksirūgštys, policikliniai angliavandeniliai, chinonai ir panašūs junginiai. Tai geras būdas gryninti nedideliems (iki 1 g) linkusių sublimuoti kristalinių medžiagų kiekiams. Sublimuojant prarandama mažiau medžiagos nei ją kristalinant, be to sublimuota medžiaga būna grynesnė nei kristalinta. Sublimuoti galima tiek normaliam, tiek sumažintam slėgyje. Paprasčiausias sublimavimo prietaisas atmosferos slėgyje – stiklinė, į kurią įleistas šaldomas indas arba netgi piltuvėliu uždengta porcelianinė lėkštelė (5.1 pav., a, b). Kad sublimuota medžiaga nenukristų atgal į lėkštelę, tarp piltuvo ir lėkštelės padedamas filtro popierius, kurio viduryje padaroma kiaurymė.

Kadangi daugelis organinių junginių yra mažai lakūs, dažniau sublimuojama vakuume, nes tada procesas vyksta greičiau ir efektyviau. Sublimavimo vakuume prietaisai taip pat palyginti nesudėtingi. Vienas jų, naudojamas nedideliems medžiagų kiekiams sublimuoti, parodytas 5.1 pav.,



5.1 pav. Sublimavimo aparatūros pavyzdžiai

c. Į indą su atšaka vakuumui prijungti plonu sluoksniu suberiama medžiaga. Indas užkemšamas vandens kondensatoriumi, įleidžiamas į kaitinimo vonią (vandens, alyvos, Vudo, smėlio) ir prijungiamas vakuumas.

## 5.1. LABORATORINIS DARBAS

### Nežinomos medžiagos sublimavimas

Į porcelianinę lėkštelę beriama 100 mg medžiagos, uždengiama didesniu už lėkštelę filtro popieriumi su 1 cm skylute viduryje ir dedamas tokio paties skersmens piltuvėlis, kurio snapelis užkimštas vata. Lėkštelė statoma į smėlio vonią ir kaitinama, kol medžiaga nustoja sublimuotis (galima kaitinti ir tiesiai elektrine virykle arba degiklio liepsna). Prietaisas atsargiai išimamas iš kaitinimo vonios ir atvėsinamas iki kambario temperatūros. Sublimuota medžiaga atsargiai nukrapštoma nuo vidinių piltuvėlio sienelių bei filtro popierėlio ir pasverama. Apskaičiuojama išėiga ir nustatoma lydymosi temperatūra, pagal kurią junginys identifikuojamas.

5.1 lentelė. Sublimuojami junginiai

Junginys	Lyd.t., °C	Junginys	Lyd.t., °C
Naftalenas	80–82	Salicilo rūgštis	159
Acetanilidas	113	Kamparas	177
Ftalio rūgšties anhidridas	129–131	Kofeinas	235

## 6. EKSTRAHAVIMAS

Medžiagos pervedimas iš vienos fazės, kurioje ji ištirpusi arba suspenduota, į kitą skystąją fazę vadinamas ekstrahavimu. Šis medžiagų atskyrimo būdas, besiremiantis skirtingu medžiagų tirpumu tinkamame arba tarpusavyje nesimaišančiuose tirpikliuose dažniausiai taikomas medžiagai išskirti iš vandens eteriu, chloroformu, metileno chloridu arba kitais su vandeniu nesimaišančiais tirpikliais.

Ekstrahuojama medžiaga nėra idealiai tirpi viename tirpiklyje ir visiškai netirpi kitame. Jos pasiskirstymas abiejose fazėse priklauso nuo tirpumo kiekvienoje iš jų. Šis pasiskirstymas išreiškiamas konstanta  $k$ , kuri vadinama pasiskirstymo konstanta arba koeficientu ir yra pastovus dydis pusiausviromis sąlygomis:

$$k = \frac{c_A}{c_B}$$

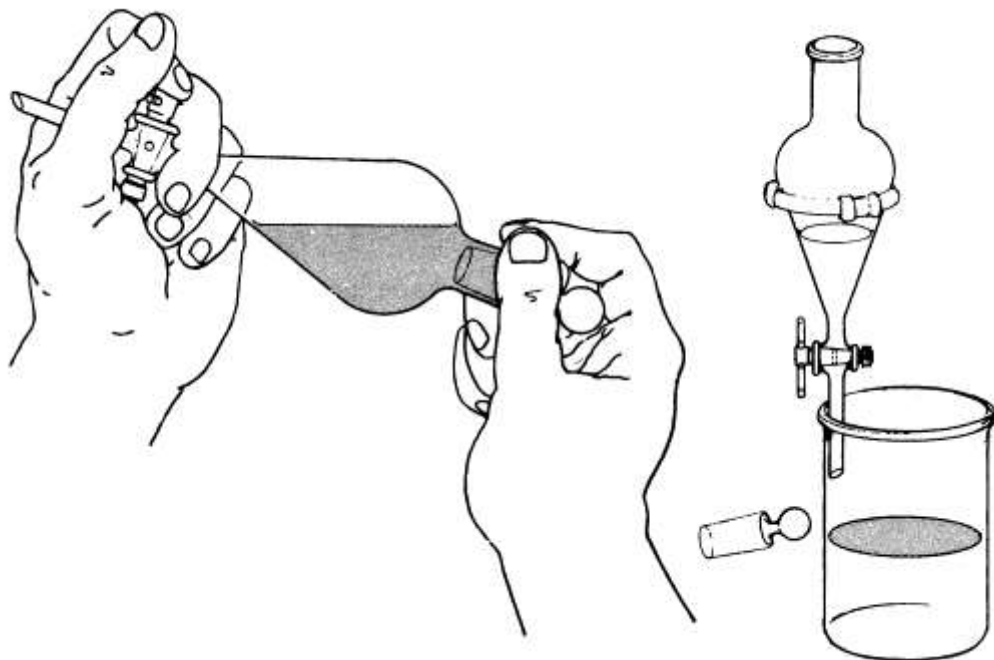
Čia  $c_A$  – medžiagos koncentracija tirpiklyje, kuriuo ekstrahuojama (ekstrahente),  $c_B$  – medžiagos koncentracija tirpiklyje, iš kurio ekstrahuojama. Pasiskirstymo koeficientas  $k$  priklauso nuo ekstrahuojamos medžiagos, tirpiklių poros ir temperatūros. Jei medžiaga daug geriau tirpsta ekstrahente negu kitoje fazėje, ją galima lengvai ekstrahuoti ir  $k$  reikšmė tuo atveju bus gerokai didesnė už 1.

Ekstrahavimui naudojami dalijamieji piltuvai (6.1 pav.), o jei tirpalo nedaug – lašinamieji piltuvėliai. Ekstrahuojama taip. Dalijamajame piltuve į medžiagos tirpalą įpilamas ekstrahentas. Piltuvą papildomas skysčio ne daugiau kaip iki  $\frac{2}{3}$  tūrio (ekstrahento tūris sudaro maždaug  $\frac{1}{3}$  ekstrahuojamojo tirpalo tūrio). Piltuvą užkimšę kamščiu, prilaikydami kamštį ir čiaupą, apverčiame kamščiu žemyn ir kelis kartus supurtome.

Dėl tirpiklio garavimo piltuve padidėja garų slėgis. Garus reikia išleisti. Tam trumpam atsukamas piltuvo čiaupas. Užsukus čiaupą, energingai purtoma keletą minučių, išleidžiant susidariusių garų perteklių. Nustojus purtyti, piltuvą įtvirtinamas stovė.

Jei ekstrahuojant susidarė emulsija, ją galima suardyti įpylus truputį etanolio, acetono, sočiojo natrio chlorido tirpalo arba filtruojant. Tačiau geriausia palikti piltuvą ilgiau pastovėti.

Sluoksniams atsiskyrus, atkemsamas kamštis ir, atsukus čiaupą, apatinis sluoksnis išleidžiamas į stiklinę arba Erlenmejerio kolbą. Viršutinis sluoksnis išpilamas į kitą indą pro piltuvo viršų.







6.1 pav. Ekstrahavimas dalijamuoju piltuvu

Geriausiai ekstrahuoti keletą kartų (3–4), naudojant ekstrahavimui skirtą tirpiklį dalimis, o ne visą iš karto. Tai lengviausia paaikškinti pavyzdžiu: tarkime, kad blogai vandenyje (V) tirpi medžiaga ekstrahente (E) tirpsta 500 kartų geriau. Medžiagos koncentracijų santykis abiejuose tirpikliuose būtų toks:

$$\frac{c_E}{c_V} = \frac{500}{1} = k$$

Taigi, pasiskirstymo koeficientas  $k = 500$ . Jeigu laikysime, kad medžiagos koncentracija tam tikrame vandens kiekyje yra lygi 1, tai po pirmojo ekstrahavimo tokiu pačiu ekstrahento kiekiu (lygiu vandens kiekiui) medžiagos koncentracija vandenyje būtų  $1/500$ . Jei atskyrę abi fazes šią operaciją, naudodami tuos pačius ekstrahento kiekius, pakartotume dar du kartus, galutinė medžiagos koncentracija vandenyje būtų  $(1/500)^3$ . Jei pradinį vandeninį tirpalą ekstrahuotume tik vieną kartą trigubu ekstrahento kiekiu, galutinė medžiagos koncentracija vandenyje būtų tokia:

$$\frac{1}{500} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{1500}$$

Vadinasi, ištirpusią medžiagą geriau ekstrahuoti galima ekstrahuojant kelis kartus mažesniais ekstrahento kiekiais, negu vieną kartą dideliu kiekiu.

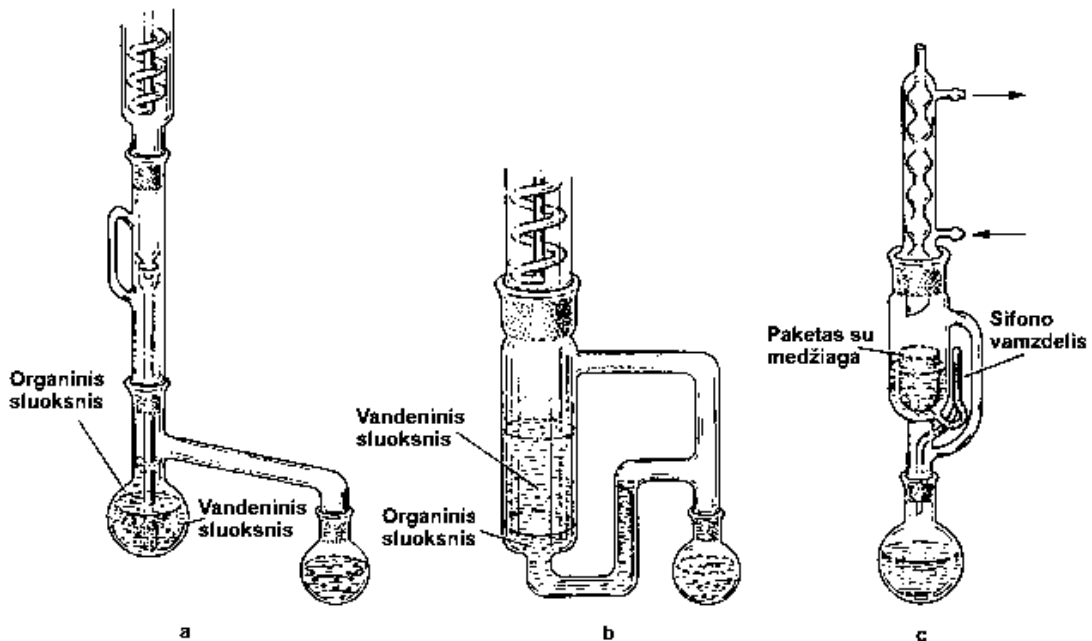
Ekstrahuojant vandens tirpalus, gali būti neaišku, kuris sluoksnis yra vandeninis. Tada vieno kurio nors sluoksnio lašas įlašinamas į mėgintuvėlį su vandeniu. Jei tirpalas lieka homogeninis – mėginys buvo paimtas iš vandeninio sluoksnio.

Ekstraktai supilami į vieną kolbą.

Ekstrahuojant iš vandens tirpalo, į organinį sluoksnį pereina šiek tiek vandens, todėl ekstraktą tenka džiovinti. Džiovinama neorganinėmis bevandenėmis druskomis, kurios yra linkusios sudaryti kristalhidračius. Dažniausiai naudojami bevandeniniai magnio ir natrio sulfatai bei kalcio dichloridas. Kiek reikia džioviklio, galima nustatyti stebint džioviklį tirpale. Kol yra drėgmės, į tirpalą dedami džioviklio milteliai supuola į gumulėlius. Todėl džioviklio reikia dėti tiek, kad supurčius kolbutę su tirpalu, džioviklio miltelių sluoksnis jo dugne būtų judrus, o tirpalas taptų skaidrus.

Tirpiklį nugarinus lieka medžiaga.

Kai junginys gerai tirpus vandenyje, reikia naudoti didelius tirpiklio kiekius. Išskirti visą medžiagą, sunaudojant nedidelį tirpiklio kiekį, galima nepertraukiamai ekstrahuojant. Nepertraukiamai ekstrahuojama lengvesniais (eteriu, benzenu, petrolio eteriu) arba sunkesniais už vandenį (metileno chloridu, chloroformu, tetrachlormetanu) tirpikliais. Kiekvienu iš šių atvejų naudojama kitokia aparatūra (6.2 pav.).



6.2 pav. Nepertraukiamas ekstrahavimas: a – medžiaga ekstrahuojama lengvesniu tirpikliu iš sunkesnio, pavyzdžiui, eteriu iš vandens; b – medžiaga ekstrahuojama sunkesniu tirpikliu iš lengvesnio, pavyzdžiui, chloroformu iš vandens; c – kietoms medžiagoms ekstrahuoti skirtas Soksleto aparatas

Nepertraukiamam kietų medžiagų ekstrahavimui naudojami Soksleto aparatai. Prie kolbos su ekstrahavimui tinkamu tirpikliu (kuris tirpintų tik vieną medžiagą iš mišinio) prijungiamas antgalius su grįžtamoju kondensatoriumi. Į antgalio vidų įdedama į filtro popierių suvyniotos medžiagos. Tirpiklis kolboje virinamas, jo garai per platesnę antgalio atšaką patenka į kondensatorių, kondensuojasi ir nulaša ant medžiagos. Taip medžiaga laipsniškai tirpsta (ekstrahuojasi), o

prisirinkus tirpiklio iki sifoninės atšakos aukščio, jis nuteka į kolbą. Tirpiklį išgarinus lieka medžiaga.

## 6.1. LABORATORINIS DARBAS

### Junginių atskyrimas ekstrahavimu (rūgštinis–bazinis ekstrahavimas)

Darbo tikslas – išskirti atskirus junginius iš trikomponenčio mišinio, susidedančio iš bazinėmis (A), rūgštinėmis savybėmis pasižyminčio (B) ir neutralaus junginio (C), kurie parenkami iš 6.1 lentelėje pateiktų medžiagų.

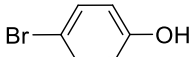
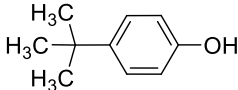
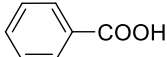
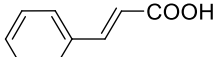
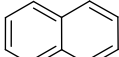
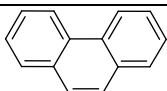
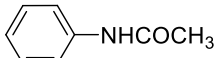
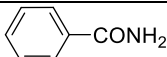

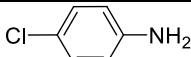
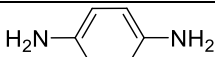
**Jei medžiagų mišinyje yra stambių gabalėlių, prieš tirpindami susmulkinkite juos!** Erlenmejerio kolbutėje 25 ml chloroformo (metileno chlorido arba dietileterio) ištirpinamas medžiagų mišinys. Tirpalas supilamas į dalijamąjį piltuvėlį, o kolbutė praplaunama 5 ml chloroformo, kuris taip pat supilamas į piltuvėlį.

**A.** Organinė bazė iš chloroforminio tirpalo ekstrahuojama 2 kartus po 25 ml 5 % druskos rūgšties tirpalo. Vandeniai ekstraktai atskiriami ir supilami į vieną kolbutę arba stiklinėlę. Organinis tirpalas plaunamas (ekstrahuojamas) 10 ml vandens, kuris atskirtas supilamas į vandeninių ekstraktų kolbutę. Gautas rūgštinis ekstraktas atšaldomas vandens ir ledo vonioje ir pašarminamas 10 % natrio hidroksido tirpalu, atsargiai jį lašinant iki silpnai šarminės terpės. Išsiskybę kristalai filtruojami, praplaunami ant filtro 10 ml šalto vandens, gerai nuspaudžiami, iškrapštomai ant pasverto popierėlio ir džiovinami kambario temperatūroje iki pastovaus svorio. Išdžiūvę kristalai pasveriami, nustatoma jų lydymosi temperatūra ir apskaičiuojama išeiga.

**B.** Organinė rūgštis iš likusio chloroforminio tirpalo ekstrahuojama 2 kartus po 25 ml 5 % natrio hidroksido tirpalo. Paskui organinis sluoksnis dar plaunamas 10 ml vandens. Atskirti šarminiai ekstraktai ir praplovimo vanduo supilami į vieną kolbutę. Ekstraktas atšaldomas vandens ir ledo vonioje, neutralizuojamas koncentruota druskos rūgštimi, atsargiai ją lašinant iki silpnai rūgščios terpės. Išsiskybę kristalai filtruojami, praplaunami ant filtro 10 ml šalto vandens, gerai nuspaudžiami, iškrapštomai ant pasverto popierėlio ir džiovinami kambario temperatūroje iki pastovaus svorio. Išdžiūvę kristalai pasveriami, nustatoma jų lydymosi temperatūra ir apskaičiuojama išeiga.

**C.** Likęs chloroforminis tirpalas iš piltuvėlio išpilamas į Erlenmejerio kolbutę ir džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu 10–15 min. (natrio sulfato beriamas tiek, kad tirpalas supurčius taptų skaidrus). Chloroforminis tirpalas atsargiai nupilamas nuo džioviklio į apvaliadugnę kolbą, tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu. Lieka neutralus junginys, kuris iškrapštomas ant pasverto popierėlio, pasveriamas, apskaičiuojama išeiga ir nustatoma lydymosi temperatūra.

6.1 lentelė. Junginiai, iš kurių sudaromas trikomponentis mišinys ekstrahavimui

Pavadinimas	Formulė	Lyd. t., °C
4-Bromfenolis		66
4- <i>tret</i> -Butilfenolis		101
Benzenkarboksirūgštis		121–123
Cinamono rūgštis		132–133
Naftalenas		80–82
Fenantrenas		101
Acetanilidas		113
Benzenkarboksamidas		132
4-Bromanilinas		66
4-Chloranilinas		72
<i>p</i> -Fenilendiaminas		140

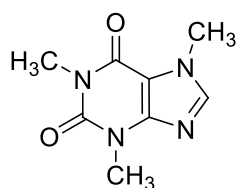
Atskirti junginiai identifikuojami palyginus jų lydymosi temperatūras su 6.1 lentelėje pateiktų junginių lydymosi temperatūromis.

*Parašykite atliktų reakcijų lygtis.*

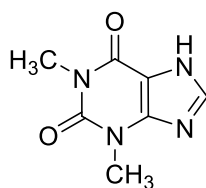
## 6.2. LABORATORINIS DARBAS

### Kofeino išskyrimas iš arbatžolių

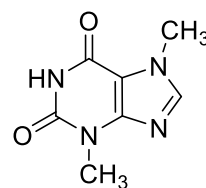
Iš arbatžolių ekstrahuojant galima išskirti purino alkaloidą kofeiną, kurio kai kuriose arbatos rūšyse gali būti net iki 5 %. Kartu su kofeinu arbatžolėse randami nedideli kiekiai ir kitų labai panašios struktūros purino alkaloidų – teofilino ir teobromino:



kofeinas



teofilinas



teobrominas

### ***Pagalvokite, kodėl šiuo būdu iš arbatžolių išskiriamas vien kofeinas?***

Į 100 ml Erlenmejerio kolbutę berama 4,4 g bevandenio natrio karbonato, pilama 40 ml distiliuoto vandens, dedama ant elektrinės viryklės ir purtant pašildoma, kol karbonatas aptirpsta. Tada į kolbutę dedama ir panardinama į tirpalą 4 g arbatžolių maišeliuose (juodosios arba žaliosios arbatos, be kvapniųjų medžiagų ir kitokių priedų), kolbutė tvirtinama laikikliu prie stovo, įstatomas grįžtamasis kondensatorius ir mišinys nestipriai virinamas ant elektrinės viryklės 30 min. (**atsargiai – mišinys stipriai putoja!**). Tada viryklė ištraukiama iš po kolbutės, nuimamas kondensatorius, o tirpalas ataušinamas iki kambario temperatūros (galima aušinti tekančiu vandeniu iš čiaupo arba kristalizatoriuje vandens ir ledo mišiniu). Arbatos pakeliai metaline mentele nuspaudžiami į kolbutės sienelės ir išimami, o tamsiai rudas tirpalas supilamas į dalijamąjį piltuvą ir ekstrahuojamas 3 kartus po 20 ml chloroformo (**smarkiai nepurtykite, nes susidaro sunkiai atsiskirianti emulsija!**). Surinktas ekstraktas Erlenmejerio kolbutėje džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu apie 15 min. Kol ekstraktas džiušta, padaroma jo plonasluoksnė chromatograma ir patikrinamas išskirto kofeino grynumas (eliuntas –  $\text{CHCl}_3$  : EtOAc : MeOH = 2 : 1 : 1): jei kofeinas grynas – plokštelėje UV lempos šviesoje matomas tik vienas jo taškas, jei ne – matosi ir daugiau dėmių. Iš chromatogramos apskaičiuojamas sulaikymo faktorius  $R_f$ . Išdžiovintas ekstraktas atsargiai nupilamas nuo natrio sulfato į apvaliadugnę kolbą ir nugarinamas rotaciniu garintuvu. Likusi kolboje kieta medžiaga (kofeinas) metaline mentele iškrapštoma ant filtro popieriaus, pasveriami ir sublimuojama (nebūtinai). Apskaičiuojamas kofeino kiekis arbatžolėse miligramais ir procentais.

## **7. CHROMATOGRAFIJA**

### **7.1. Bendrieji chromatografijos principai**

Chromatografija – junginių išskyrimo iš mišinių, gryninimo ir grynumo laipsnio nustatymo metodas. Tai vienas iš plačiausiai taikomų šiuolaikinių junginių atskyrimo ir analizės metodų. Bet kokio tipo chromatografija yra paremta skirtingu junginių skirtingu sugebėjimu pasiskirstyti stacionarioje ir judrioje fazėse.

Stacionarioji fazė dažnai vadinama *sorbentu*, judrioji – *eliuentu*, o eliuntas kartu su jame ištirpusia medžiaga – *eliuatu*.

Chromatografija yra procesas, kurio metu įvairių tipų molekulių atsiskiria vienos nuo kitų. Ištirpintas tiriamosios medžiagos pavyzdys, perkeltas ant nejudrios fazės, tekant per ją eliuentui, pasiskirsto tarp skysčio (judrioji fazė) ir adsorbento (nejudrioji fazė). Nuo chromatografuojamų junginių sąveikos su sorbentu ir eliuentu stiprumo priklauso šių junginių judėjimo stacionarioje

(nejudrioje) fazėje greitis. Juo didesnis šių sąveikų dydžių skirtumas, tuo labiau skirsis komponentų judėjimo per nejudriąją fazę greitis, t. y. mišinyje esantys junginiai geriau atsiskirs vienas nuo kito.

Junginių molekulės gerai atsiskiria vienos nuo kitų, jeigu sorbentas pasižymi bent viena iš šių savybių:

- galima jo fizikinė sąveika su chromatografuojamajame tirpale esančia medžiaga,
- galima jo cheminė sąveika su tirpale esančia medžiaga,
- stacionariojoje fazėje esantis skystis nesimaišo su chromatografuojamuoju tirpalu, bet tirpina jame esančias medžiagas,
- sorbentas yra poringa medžiaga, todėl vienos medžiagos joje susilaiko, o kitos – ne.

Kiekviena ši savybė gali būti panaudota vienoje iš chromatografijos rūšių.

Chromatografiniai metodai skirstomi pagal fazių, tarp kurių medžiagos atsiskiria, prigimtį ir pagal jų atskyrimo metodą.

Klasifikuojant pagal fazių pobūdį, skiriami chromatografiniai procesai, vykstantys dalyvaujant skystai ir kietai, dujinei ir kietai, dviem skystoms, dujinei ir skystai fazėms. Tad chromatografiniai metodai skirstomi į dvi grupes pagal judrios fazės agregatinę būseną. Jeigu judrioji fazė yra skystis, toks procesas vadinamas *skysčių chromatografija*, jei dujos – *dujų chromatografija*.

Pagal atskyrimo metodą chromatografija skirstoma į *adsorbcinę* (atskyrimo procesas vyksta dėl skirtingos adsorbcijos ant sorbento paviršiaus), *pasiskirstomąją* (nesimaišančių ar tik iš dalies besimaišančių dviejų skystų fazių mišinyje junginiai pasiskirsto pagal tirpumą), *jonų mainų* (remiasi tirpale esančių jonų panašumu į jonų mainų centrus nejudrioje fazėje), *gelių filtracinę* (naudojant skirtingo poringumo kietas fazes, mišinio komponentai išskirstomi pagal molekulių formą ir dydį) ir *afininę* chromatografiją (atskyrimas remiasi specifinėmis kai kurių biologinių ir biocheminių procesų sąveikomis).

Chromatografijos metodų klasifikavimas pagal atskyrimo būdą yra sąlyginis, kadangi dažnai negalima kurio nors taikomo metodo priskirti tik vienai konkrečiai grupei.

Organiniams junginiams atskirti ir gryninti laboratorijoje dažniausiai naudojamos dvi adsorbcinės chromatografijos rūšys – *plonasluoksnė* (dar naudojama junginio grynumo patikrinimui) ir *kolonėlių* chromatografija. Šiais būdais mišinys atskiriamas “plaunant” tirpikliu ant adsorbento perkeltas medžiagas. Ant plono sluoksnio plokštelės arba kolonėlėje, eliuentui judant aukštyn arba žemyn, tarp fazių daug kartų nusistovi pusiausvyra. Kadangi ši pusiausvyra (medžiagos ant adsorbento ir eliuate koncentracijų santykis) įvairių junginių nėra vienodo dydžio, ir atskiriami junginiai juda skirtingais greičiais.

Plonasluoksnėje bei kolonėlių chromatografijoje kaip adsorbentai dažniausiai naudojami *silikagelis* ir *aliuminio oksidas*.

Bendra silikagelio formulė –  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Adsorbento porų dydis, specifinis paviršius ir paviršiaus prigimtis priklauso nuo paruošimo būdo. Plonasluoksnyje chromatografijoje paprastai naudojami silikageliai, kurių specifinis paviršius – 30–600  $\text{m}^2/\text{g}$ , porų skersmuo – 5–25  $\mu\text{m}$ . Silikagelis adsorbuoja nesočiuosius, aromatinius ir polinius junginius dėl gebėjimo savo laisvomis hidrosigrupėmis sudaryti vandenilinius ryšius.

Kitas plačiai naudojamas adsorbentas yra aliuminio oksidas. Jis gali būti kelių kristalinių formų, iš kurių dažniausiai naudojama  $\gamma$  forma. Aliuminio oksidas labiau nei silikagelis tinka aromatiniams angliavandeniliams atskirti. Jo nepatartina naudoti rūgštims (gali sudaryti druskas), esteriams ir rūgščių anhidridams (gali hidrolizuotis), aldehidams ir ketonams (gali kondensuotis) bei junginiams, galintiems oksiduotis arba dalyvauti eliminavimo reakcijose, chromatografuoti.

Naudojant tiek plonasluoksnę, tiek kolonelių chromatografiją labai svarbu parinkti tinkamą eliuentą. Čia padeda bandymais nustatyta eliuotropinė eilutė, kurioje tirpikliai išdėstyti eliuavimo gebos (sugebėjimo išstumti adsorbuotą medžiagą) didėjimo tvarka. Šios eilutės pateiktos 7.1 lentelėje. Silikagelio ir aliuminio oksido eliuotropinės eilutės šiek tiek skiriasi.

7.1 lentelė. Tirpiklių eliuotropinės eilutės

Silikageliui	Aliuminio oksidui
Cikloheksanas	Pentanas
Pentanas	Cikloheksanas
Tetrachlormetanas	Tetrachlormetanas
Toluenas	Toluenas
Benzenas	Benzenas
Chloroformas	Dietileteris
Dietileteris	Chloroformas
Etilacetatas	Etilacetatas
Etanolis	Acetonitrilas
Vanduo	Etanolis
Acetonas	Metanolis
Acto rūgštis	Acto rūgštis
Metanolis	Vanduo

Į lentelės apačią tirpiklių poliškumas didėja. Kuo poliškesnis tirpiklis, tuo lengviau jame tirps poliniai junginiai ir kartu greičiau judės adsorbento paviršiumi, t. y. bus chromatografinės plokštelės viršuje arba greičiau išbėgs iš kolonėlės. Mažai poliniams junginiams chromatografuoti

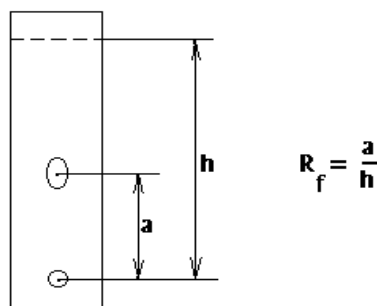
paprastai naudojami eliotropinės eilutės pradžioje esantys tirpikliai. Kaitaliojant įvairius eliuventus, naudojant jų mišinius arba pradžioje eliuuojant vieno poliškumo tirpikliais, o paskui – kito, galima gerai atskirti nevienodo poliškumo junginius.

Tinkamas chromatografavimui eliuentas parenkamas bandymais. Tam naudojamos nedidelės plono sluoksnio plokštelės ir didėjančios eliuavimo galios tirpikliai arba tirpiklių mišiniai, kol  $R_f$  (sulaikymo faktoriaus) reikšmės pasiekia 0,3–0,8 (apie  $R_f$  nustatymą kalbėsime toliau).

Organinių junginių sugebėjimas adsorbuotis didėja tokia tvarka: alkanai, alkenai, dienai, arenai, eteriai, esteriai, ketonai, alkoholiai, rūgštys.

## 7.2. Plonasluoksnė chromatografija

Plono sluoksnio chromatografijoje naudojamos stiklo, metalo arba plastmasės plokštelės su plonu sutvirtintu (pirktinės) arba nesutvirtintu (pačių paruoštos) adsorbento sluoksniu. Lašas paruoštos medžiagos arba medžiagų mišinio apie 1 % koncentracijos tirpalo kapiliaru užlašinamas 4–5 cm aukščio chromatografinės plokštelės apačioje apie 0,5–0,7 cm atstumu nuo plokštelės krašto (lašo skersmuo turėtų būti apie 0,3–0,5 cm). Jei analizuojama medžiaga blogai tirpi ir tokios koncentracijos tirpalo paruošti neįmanoma, galima užlašinti kelis mažesnės koncentracijos to paties mėginio lašus. Šiuo atveju prieš lašinant kitą lašą reikia išdžiovinti pirmesnįjį. Ant plokštelės dedant kelis skirtingų medžiagų mėginius tarpas tarp jų turėtų būti apie 1–1,5 cm (dedant daugiau taškų, jų padėtį patogiau pasižymėti pieštuku). Nugaravus tirpikliui (plokštelę galima padžiovinti virš karštos elektrinės viryklės), plokštelė dedama į uždengtą neaukštą stiklinėlę arba biuksą su eliuentu (galima į stiklinėlę įdėti filtro popieriaus, sudrėkinto eliuentu, taip, kad liestų indo sienelės – tai pagreitina indo atmosferos prisotinimą tirpiklio). Eliuento turi būti tiek, kad neapsemtų vietų, kuriose buvo užlašintas pavyzdys. Eliuentas kyta plokštele ir kartu neša medžiagas. Plokštelė išimama iš eliuento, jam apie 0,5–1 cm nepasiekus plokštelės viršaus, džiovinama ir ryškinama įdėjus į uždarytą indą su jodu arba po ultravioletine lempa. Jodo garai su daugeliu organinių medžiagų sudaro spalvotus kompleksus. Ultravioletinėje šviesoje junginiai matomi kaip violetinės dėmės fluorescuojančiame adsorbento fone.



7.1 pav. Plonasluoksnė chromatograma

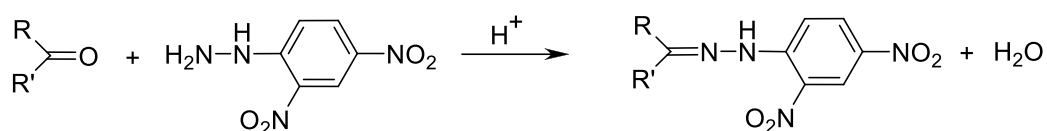


Nustatomas sulaikymo faktorius  $R_f$ , kuris išreiškiamas medžiagos nueito kelio  $a$  (matuojamas atstumas tarp pradinės ir iškeltos dėmių centrų) ir eliuento nueito plokštelės kelio  $h$  (matuojamas atstumas tarp pradinės dėmės centro ir eliuento pakilimo ribos) santykiu.

## 7.1. LABORATORINIS DARBAS

### 2,4-Dinitrofenilhidrazonų sintezė, identifikavimas ir jų grynumo nustatymas plonasluoksnės chromatografijos metodu

Karbonilinių junginių 2,4-dinitrofenilhidrazonai (DNFH) lengvai susidaro rūgščioje terpėje karboniliniams junginiams reaguojant su 2,4-dinitrofenilhidrazinu:



DNFH turi tikslias lydymosi temperatūras, lengvai kristalინasi ir todėl taikomi karboniliniams junginiams identifikuoti.

Darbo metu reikės susintetinti kurio nors karbonilinio junginio (žr. 7.2 lentelę) 2,4-dinitrofenilhidrazoną, nustatyti jo grynumą chromatografijos ploname sluoksnyje metodu (apskaičiuoti  $R_f$ ) ir lydymosi temperatūrą.

7.2 lentelė. 2,4-Dinitrofenilhidrazonų lydymosi temperatūros

Karbonilinis junginys	Atitinkamo 2,4-dinitrofenilhidrazono lyd.t., °C
Acetonas	128
2-Butanonas	116
Ciklopentanonas	142
Cikloheksanonas	162
Acetofenonas	239
Etanalis	168
Benzenkarbaldehidą	237
2-Furankarbaldehidą	229
Butanalis	124–126
Propanalis	155–156

## 2,4-Dinitrofenilhidrazonų sintezė

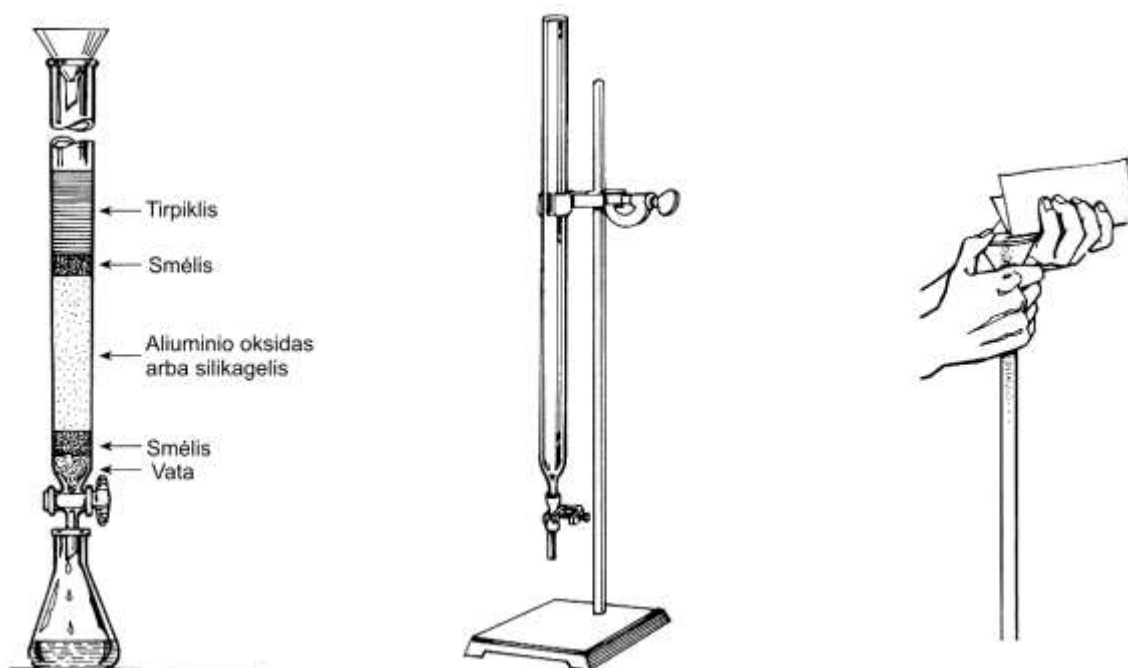
25 ml talpos Erlenmejerio kolbutėje tirpinama 0,4 g 2,4-dinitrofenilhidrazino 2 ml koncentruotos sieros rūgšties. Į mišinį atsargiai, supurtant kolbutę, pilama 3 ml vandens ir 10 ml 2-propanolio.

Kitoje kolbutėje 20 ml 2-propanolio tirpinama 0,5 g karbonilinio junginio ir į jį supilamas anksčiau paruoštas, dar šiltas 2,4-dinitrofenilhidrazino tirpalas. Mišinys paliekamas stovėti kambario temperatūroje. Tirpalui auštant (po 5–10 min.) pradeda kristi atitinkamo 2,4-dinitrofenilhidrazono kristalai. Kristalai filtruojami, kristalinami iš 2-propanolio ir džiovinami.

Junginio grynumas patikrinamas plonasluoksne chromatografija, eluentu naudojant tolueną (lyginama su pradiniu 2,4-dinitrofenilhidrazinu). Apskaičiuojami abiejų chromatografuojamų junginių sulaikymo faktoriai  $R_f$ . Medžiagai išdžiūvus, ji pasveriami, apskaičiuojama išėiga, nustatoma jos lydymosi temperatūra, pagal kurią identifikuojamas susintetintas DNFH.

## 7.3. Kolonėlių chromatografija

Kolonėlių chromatografijoje naudojamos cilindro formos kolonėlės. Jų ilgis gali būti nuo kelių centimetrų iki kelių metrų, skersmuo – nuo kelių milimetrų iki 8–20 cm. Kolonėlės ilgio ir skersmens santykis priklauso nuo analizuojamo mišinio sudėties, paprastai būna nuo 40 iki 100. Kolonėlės gale turi būti pertvara (poringas stiklas; susiaurėjimas, užkimštas nedideliu vatos gabalėliu, smėliu ir pan.), ant kurios laikosi adsorbentas. Adsorbento dalelių dydis – 40–160  $\mu\text{m}$  (7.2 pav.).



7.2 pav. Kolonėlių chromatografija

Chromatografinio atskyrimo kolonėlėje kokybė priklauso nuo kolonėlės pripildymo kruopštumo. Dažniausiai naudojami du kolonelių pripildymo būdai:

1) “Šlapias” būdas. Kolonėlę įtvirtinus vertikaliai, trečdalis jos aukščio pripildomas tirpiklio ir tada pilama adsorbento suspensija tirpiklyje. Kolonėlės apačioje esanti poringa pertvara sulaiko adsorbentą ir praleidžia tirpiklį. Kolonėlę reikia pildyti greitai, kad adsorbento dalelės nepasiskirstytų pagal dydį – sunkesnės apačioje, lengvesnės ir mažesnės – kolonėlės viršuje. Adsorbento sluoksnis stabilizuojamas praplaunant jį tirpikliu. Reikia atkreipti dėmesį, kad kolonėlės užpildymui naudojamas tirpiklis nebūtų polingesnis už paskui naudojamą eliuentą. Be to, svarbu, kad virš adsorbento visada būtų tirpiklio ir į kolonėlę nepatektų oro. Adsorbento sluoksnio paviršius uždengiamas to paties skersmens filtro popieriaus skritulėliu, kad išliktų lygus pilant eliuatą ar eliuentą.

2) “Sausas” būdas. Nedidelėmis porcijomis (maždaug po 2 cm aukščio) sausas adsorbentas beriamas į kolonėlę, po kiekvieno įbėrimo supurtant, kol nebemažėja adsorbento sluoksnio storis kolonėlėje.

Virš adsorbento sluoksnio eliuentui turi būti paliekamas apie 10 % adsorbento stulpelio aukščio tūris. Adsorbento kolonėlei pripildyti imama tiek, kad jo 1 g tektų apie 1 mg atskiriamos medžiagos.

Chromatografuojamas pavyzdys į kolonėlę supilamas ištirpinus jį minimaliame tirpiklio, mažesnio arba to paties kaip eliuentas polingumo, tūryje. Jei virš adsorbento būna tirpiklio, jam leidžiama susigerti, tačiau būtina stebėti, kad adsorbento paviršius nenuodžiūtų. Analizuojamas tirpalas sulašinamas pipete, jam leidžiama susigerti (neleiskite adsorbento paviršiui nudžiūti!), tada kelis kartus pripilama po nedaug eliuento (kiekvieną kartą leidžiama eliuentui susigerti), o tada jau galima pilti daugiau eliuento (iki kolonėlės viršaus). Eliuentas, leisdamasis savitaka žemyn, neša su savimi atskirus komponentus. Kai medžiagos spalvotos, galima stebėti jų pasiskirstymą ir tekėjimą iš kolonėlės. Ištekantis iš kolonėlės tirpalas nedidelėmis porcijomis renkamas į atskirus indus ir analizuojamas plonasluoksne chromatografija. Vienodos sudėties frakcijos sujungiamos, eliuentas nugarinamas rotaciniu garintuvu. Likutis gali būti gryninamas įprastais metodais ir identifikuojamas.

## **7.2. LABORATORINIS DARBAS**

### **Dviejų kietų skirtingo poliškumo junginių mišinio atskyrimas chromatografine kolonėle**

Darbo tikslas – chromatografine kolonėle atskirti dviejų medžiagų mišinį, sudarytą iš 60–70 % mažo poliškumo nežinomo junginio (7.3 lentelė) ir 30–40 % polinio junginio benzoino, kurio lyd. t.

134 °C. Eliuojant mažo poliškumo tirpikliu metileno chloridu, iš kolonėlės ištekės mažo poliškumo junginys, o paskui, naudojant polinį tirpiklį metanolį, bus išplautas polinis junginys benzoinas.

7.3 lentelė. Mažo poliškumo junginiai

Junginys	Lyd. t., °C
Bifenilas	70
Naftalenas	80
Trifenilmetanas	94

Į 1 cm skersmens 15–20 cm ilgio chromatografinę kolonėlę dalimis, pastuksenant per sieneles (pvz., storos guminės žarnos gabalu), suberiama 5 g neutralaus aliuminio oksido, ant adsorbento viršaus uždedamas filtro popieriaus skritulėlis. Į kolonėlę atsargiai supilama apie 4 ml metileno chlorido (kolonėlės apačia turi būti atidaryta!) ir palaukiama, kol jis beveik susigeria ir virš aliuminio oksido jo lieka tik apie 2–3 mm. Tada atsargiai pipete supilamas chromatografuojamas tirpalas, paruoštas ištirpinus 0,25 g medžiagų mišinio 1–2 ml metileno chlorido. Jam beveik susigėrus, pilama du kartus po 0,5 ml metileno chlorido, kiekvieną kartą palaukiant, kol jis beveik susigeria. Tada pilama eliuento iki kolonėlės viršaus ir renkamos 5 frakcijos po 4 ml. Jas surinkus, likęs kolonėlėje metileno chloridas išsiurbiamas pipete, paliekami 2–3 mm. Tada eliuojama metanoliu – renkamos 9 frakcijos po 4 ml. Visos surinktos frakcijos analizuojamos plonasluosnės chromatografijos metodu. Vienodos sudėties frakcijos sumaišomos, eliuentas nugarinamas. Gautos kietos medžiagos pasveriamos, ir, nustačius jų lydymosi temperatūras, identifikuojamos.

## 8. ORGANINIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖS DARBAI

Išmokus organinių junginių gryninimo ir išskyrimo metodus, galima pradėti sintezės darbus. Šiame skyriuje bus pateikta įvairių organinių junginių sintezės metodų, apimančių dažniausiai pasitaikančias organinių junginių klases ir chemines reakcijas. Pateiktose metodikose rasite darbo pavadinimą, reakcijos lygtį, reakcijos pobūdį ir nuorodą, ką šia tema reikia pasiskaityti vadovėliuose, darbo aprašymą (atkreipkite dėmesį, kad dėstytojas gali nurodyti kitus medžiagų kiekius, nei pateikti darbo aprašyme). Taip pat nurodomos galutinio produkto fizikinės konstantos, su kuriomis turėsite palyginti savo susintetintos medžiagos nustatytas konstantas.

### ORGANINĖS SINTEZĖS DARBO APRAŠYMAS

Sintezės laboratorinio darbo aprašyme turi būti tokie punktai:

1. **Darbo pavadinimas**, kuris kartu rodo ir darbo tikslą.
2. **Reakcijos lygtis**.
3. **Reakcijos pobūdis**. Kokia tai reakcija – eliminavimo, nukleofilinio pakeitimo, prisijungimo ir pan. Galimi stereocheminiai pokyčiai, katalizatorius. Galima užsirašyti detalų reakcijos mechanizmą.
4. **Darbo priemonės**. Darbui atlikti reikalinga aparatūra. Lentelėje surašyti visi sintezei reikalingi reagentai, jų pavadinimai, pagrindinės konstantos ir kiekiai.
5. **Darbo eiga**. Tai būtent jūsų **darbo** aprašymas, kuris gali skirtis nuo knygoje pateiktų sintezių metodikų. Dėstytojas gali nurodyti kitus pradinių medžiagų kiekius ar pan. Visa tai ir kiti pastebėti sintezės ypatumai turi atsispindėti jūsų aprašyme.
6. **Darbo rezultatai**. Jūsų susintetinto junginio pamatuotos fizikinės konstantos – virimo, lydymosi temperatūros, lūžio rodiklis ir pan., sintezės išeiga turi būti surašyti lentelėje ir palyginti su literatūroje nurodytomis konstantomis.

### REAKCIJOS IŠEIGOS SKAIČIAVIMAS

Pirmiausia pagal reakcijos lygtį apskaičiuojama teorinė reakcijos išeiga. Sintetinant 1-brombutaną samprotaujama taip: iš reakcijos lygties matome (žr. 1-brombutano sintezės aprašymą), kad iš vieno molio 1-butanolio susidaro vienas molis 1-brombutano. Taigi, iš 0,202 mol 1-butanolio turėjo susidaryti 0,202 mol 1-brombutano, o tai būtų

$$137,03 \text{ g/mol} \times 0,202 \text{ mol} = 27,68 \text{ g}$$

Taigi, padauginę 1-brombutano molio masę iš jo molių skaičiaus gauname 1-brombutano kiekį gramais, kuris turėjo susidaryti šios reakcijos metu. Tai ir būtų teorinė šios reakcijos išeiga, t. y. 1-brombutano kiekis, kuris galėjo susidaryti, jei reakcija būtų įvykusi visiškai (100 %). Jei sintezės metu 1-brombutano mes gavome 18 g, tai yra eksperimentinė šios reakcijos išeiga. Eksperimentinę

išeigą padalinę iš teorinės reakcijos išeigos gauname santykinę išeigą, kurią padauginę iš 100 % gausime reakcijos procentinę išeigą.

$$\frac{18 \text{ g}}{27,68 \text{ g}} \times 100 \% = 65 \%$$

Paprastai ji vadinama tiesiog reakcijos išeiga.

Skaičiuojant reakcijos išeigą, reikia atkreipti dėmesį, kuris reagentas reakcijos metu sureaguoja visiškai, o kurio imamas perteklius. Visiškai sureagavusios medžiagos kiekis nulemia reakcijos išeigą, nuo jo ir skaičiuojama.

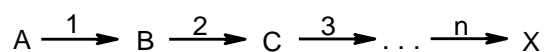
7. **Išvados apie sintezės kokybę.** Tai pasvarstymai apie susintetinto junginio grynumą, reakcijos išeigą ir pan. Jei reakcija vyko ne visai taip, kaip turėjo būti pagal aprašymą, būtina nurodyti, kas vyko ne taip.

### DAUGELIO STADIJŲ SINTEZĖ

Norint susintetinti kurį nors organinį junginį, dažniausiai vienos stadijos ar reakcijos neužtenka – gali prireikti kelių sintezės stadijų (tai priklauso nuo to, kokie pradiniai junginiai mums prieinami). Laboratorinių darbų metu jūs atliksite vieną ar dvi daugelio stadijų sintezes. Tai reiškia, kad iš laborantės gausite tik pradinį junginį, o kitoms stadijoms naudosite jau pačių susintetintas medžiagas.

Nepamirškite po kiekvienos stadijos, išdžiūvus medžiagai, ją pasverti ir pamatuoti lūžio rodiklį ar nustatyti lydymosi temperatūrą. Tolimesnė sintezės metodika pateikiama medžiagos kiekiui, kuris nebūtinai atitiks jūsų turimą, todėl nepamirškite perskaičiuoti ir kitų reagentų kiekius!

Jei vykdoma daugelio stadijų sintezė, skaičiuojama ir kiekvienos stadijos išeiga, ir bendra visų stadijų išeiga:



Visų stadijų išeiga gali būti skaičiuojama dvejopai: **a.** Galutinio produkto **X** išeiga skaičiuojama nuo pradinio visiškai sureagavusio junginio **A**. Šis skaičiavimo būdas netinka, jei sintezės metu kurioje nors stadijoje buvo naudojamas ne visas prieš tai susidaręs junginys arba kurioje nors sintezėje naudojamo junginio buvo papildomai iš kur nors pridedama. Taip pat reikia atkreipti dėmesį į kiekvienos stadijos reagentų molių santykius. **b.** Sudauginę visų stadijų santykinę išeigas ir gautą rezultatą padauginę iš 100 %, taip pat gausime bendrą daugelio stadijų sintezės išeigą:

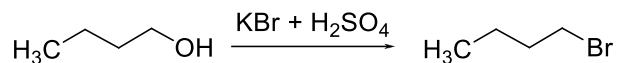
$$I_B = (I_1 \times I_2 \times I_3 \times \dots \times I_n) \times 100 \%$$

Pvz., jei atliksime dešimties stadijų sintezę, kurios kiekvienos stadijos išeiga bus net apie 90 %, tai bendra sintezės išeiga tesieks 35 %.

Sėkmingos sintezės!

## 8.1. LABORATORINIS DARBAS (Sintezės darbo aprašymo pavyzdys)

### 1-Brombutanas



*Hidroksigrupės nukleofilinis pakeitimas bromu (S<sub>N</sub>2 reakcija).*

**Darbo priemonės:** apvaliadugnė kolba, grįžtamasis kondensatorius, Lybigo kondensatorius, lenktas vamzdelis distiliavimui, alonžas, Erlenmejerio kolbutės, dalijamasis piltuvas, Viurco kolba, termometras, elektrinė viryklė, laboratoriniai stovai, laikikliai.

Junginio formulė ir pavadinimas	M, g/mol	n, mol	m, g	V, ml	Konstantos
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 1-butanolis	74,12	0,202	15	18,5	Vir. t. 116–118 °C ρ 0,81 g/ml n <sup>20</sup> 1,399
KBr Kalio bromidas	119,00	0,256	30,5	–	Lyd. t. 734 °C
konc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Koncentruota sieros rūgštis	98,08	0,372	36,8	20	Vir. t. ~ 290 °C
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ 1-brombutanas	137,02	X	X Išeiga Y %	X	Vir. t. X °C n <sup>20</sup> Y Lit. duomenys: vir. t. 101 °C n <sup>20</sup> 1,4398

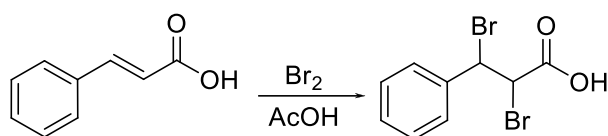
**Darbo eiga:** į 250 ml apvaliadugnę kolbą beriama 30,5 g (0,256 mol) smulkaus kalio bromido, pilama 26 ml vandens ir 15 g (0,202 mol) 1-butanolio. Į reakcijos kolbą įstačius grįžtamąjį kondensatorių pro jo viršų nedidelėmis porcijomis, reakcijos kolbą vis supurtant, supilama 20 ml koncentruotos sieros rūgšties. Mišinys smarkiai virinamas 1 val. Paskui, į kolbą įstačius lenktą vamzdelį ir grįžtamąjį kondensatorių pakeitus Lybigo, distiliuojamas susidaręs brombutanas. Distiliuoti baigiama, kai kolboje lieka tik vandeningis tirpalas su dervomis. Distiliatas dalijamajame piltuve plaunamas iš pradžių vandeniu (2 x 25 ml), paskui 30 ml sočiojo natrio karbonato tirpalo (prisiminkite ekstrakciją ir atkreipkite dėmesį, kuriame sluoksnyje yra brombutanas!). Organinis sluoksnis džiovinamas (į Erlenmejerio kolbutę su praplautu distiliatu beriama natrio sulfato tiek, kad neliktų vandens lašelių, ir, retkarčiais supurtant, laikoma apie 15 min.), po to atsargiai nupilamas nuo džioviklio į Viurco kolbutę ir, įbėrus virintuvų, distiliuojamas (**visa aparatūra turi būti sausa!**). Renkama frakcija, verdanti 99–103 °C temperatūroje. Distiliuoti baigiama, kai Viurco kolbutėje lieka dar truputis skysčio.

Susintetinto produkto išeiga ir konstantos pateiktos lentelėje (**įrašykite savo nustatytas X ir Y reikšmes**).

**Išvados:** sintezė vyko sklandžiai pagal aprašymą, susintetinto 1-brombutano virimo temperatūra ir lūžio rodiklis labai nežymiai skiriasi nuo literatūroje nurodytų reikšmių. Tai rodo, kad gautas pakankamai grynas 1-brombutanas. Susintetinto junginio išeiga žema, nes dalis produkto galėjo būti prarasta, plaunant jį vandeniu ir natrio karbonato tirpalu, dalis galėjo likti džioviklyje ar išgaruoti pro nesandarų kamštį, laikant junginį spintelėje (**suformuluokite savo išvadas pagal gautus rezultatus**).

## 8.2. LABORATORINIS DARBAS

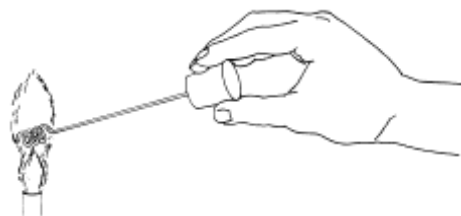
### (2R,3S)- ir (2S,3R)-2,3-dibrom-3-fenilpropano rūgštys



*Elektrofilinis bromo prisijungimas ( $A_E$ ) prie  $C=C$  dvigubojo ryšio.*

**Traukos spintoje!** Į 100 ml trikaklę kolbą su magnetiniu maišikliu, grįžtamuuju kondensatoriumi ir lašinamuoju piltuvu beriama 2 g (0,0135 mol) *E*-cinamono rūgštis ir pilama 15 ml 100 % (ledinės) acto rūgštis. Į reakcijos mišinį maišant kambario temperatūroje per 0,5 val. sulašinama 2,2 g (0,0137 mol) bromo tirpalo 15 ml acto rūgštis. Sulašinus bromą, reakcijos mišinys virinamas 1 val., šaldomas vandens vonioje ir maišant išpilamas į 50 ml šalto vandens. Susidariusios gelsvos nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu (3 x 15 ml), džiovinamos ore, kristalinamos iš tolueno, filtruojamos, praplaunamos šaltu toluenu ir džiovinamos. Išdžiūvusi medžiaga pasveriami, apskaičiuojama išeiga, nustatoma lydymosi temperatūra ir plonasluoksne chromatografija patikrinamas grynumas (lyginama su pradiniu junginiu; eliuentas –  $CHCl_3$  : EtOAc : MeOH = 2 : 1 : 1). Lyd. t. 203–204 °C.

**Susintetintas junginys patikrinamas Beilšteino testu** (8.1 pav.): varinės vielos kilpelė iškaitinama dujų degiklio liepsna ir atvėsinama; kilpele pakabinami keli kristalėliai tiriamosios medžiagos ir kaitinami liepsnoje: kaitinant ant varinės vielos organines medžiagas, turinčias chloro, bromo ar jodo, susidaro vario halogenidai, kurie nudažo liepsną žalia spalva.

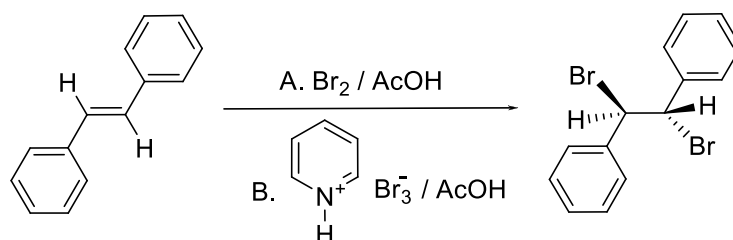


8.1 pav. Beilšteino testas



### 8.3. LABORATORINIS DARBAS

#### *mezo*-1,2-Dibrom-1,2-difeniletanas



*Elektrofilinis bromo prisijungimas (A<sub>E</sub>) prie C=C dvigubojo ryšio.*

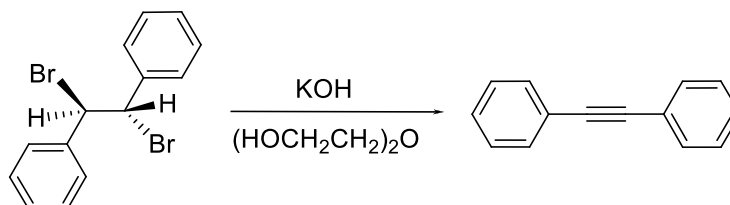
**A. Traukos spintoje!** Į 100 ml trikaklę kolbą su magnetiniu maišikliu, grįžtamoju kondensatoriumi ir lašinamuoju piltuvu beriama 1 g (0,0055 mol) *E*-stilbeno ir pilama 12 ml acto rūgšties. Į reakcijos mišinį maišant kambario temperatūroje per 15 min. sulašinamas prieš tai stiklinėlėje paruoštas 0,93 g (0,0058 mol) bromo tirpalas 8 ml acto rūgšties. Reakcijos mišinys virinamas 1 val., šaldomas vandens vonioje iki kambario temperatūros ir maišant išpilamas į 30 ml šalto vandens. Nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu (3 x 15 ml), po to acetonu (2 x 5 ml), džiovinamos ir kristalinamos iš tolueno.

**B.** Į 100 ml apvaliadugnę kolbą su magnetiniu maišikliu ir grįžtamoju kondensatoriumi beriama 1 g (0,0055 mol) *E*-stilbeno ir pilama 12 ml acto rūgšties. Reakcijos mišinys maišant pašildomas arti virimo temperatūros, kol ištirpsta nuosėdos (apie 5 min.) ir į karštą tirpalą beriama 2 g (0,0062 mol) piridinio bromido perbromido<sup>4</sup>. Reakcijos mišinys maišant virinamas apie 5 min. (produktas gali pradėti kristalintis), šaldomas vandens vonioje iki 40–50 °C temperatūros ir į jį maišant pilama 20 ml šalto vandens. Reakcijos mišinys 5–8 min. šaldomas vandens ir ledo vonioje. Produktas išskiriamas kaip ir **A** atveju.

Lyd. t. 241 °C (skyla). Ar junginyje yra bromo, tikrinama Beilšteino testu (8.2. laboratorinis darbas).

### 8.4. LABORATORINIS DARBAS

#### Difeniletinas (tolanas)



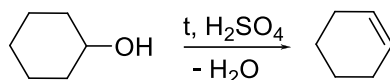
*Vandenilio bromido eliminavimo reakcija.*

<sup>4</sup>100 – 250 ml apvaliadugnėje kolboje su lašinamuoju piltuvu ir grįžtamoju kondensatoriumi sumaišoma 15 ml piridino su 30 ml 48 % HBr ir atšaldoma vandens ir ledo vonioje. Į reakcijos mišinį šaldant ir maišant lašinama 25 g bromo. Nuosėdos filtruojamos (jei labai tiršta, galima pripilti acto rūgšties), plaunamos acto rūgštimi ir, jei reikia, kristalinamos iš 100 ml acto rūgšties. Gaunama 33 g (69 %) oranžinės adatų pavidalo medžiagos. Lyd. t. 205 °C.

Į 50 ml Erlenmejerio kolbutę su oro kondensatoriumi ir magnetiniu maišikliu beriama 1,6 g (0,0048 mol) *mezo*-dibromstilbeno, 1,52 g (0,026 mol) KOH ir pilama 8 ml dietilenglikolio. Reakcijos mišinys maišant kaitinamas smėlio vonioje 190–195 °C temperatūroje 20 min., aušinamas vandens vonioje iki 40–50 °C temperatūros, skiedžiamas 20 ml šalto vandens ir 15 min. šaldomas vandens ir ledo vonioje. Nuosėdos filtruojamos, plaunamos 70 % šaltu 2-propanoliu (2 x 2 ml) ir kristalinamos iš 2-propanolio (apie 10 ml). Lyd. t. 61 °C.

## 8.5. LABORATORINIS DARBAS

### Cikloheksenas

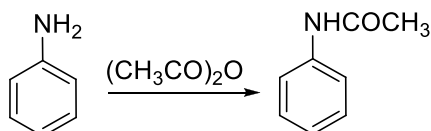


*Vandens eliminavimo reakcija.*

**Traukos spintoje! Darbą patartina baigti tą pačią dieną, nepalikti reakcijos mišinio stovėti.** Į 50–100 ml apvaliadugnę kolbą pilama 17 g (0,17 mol) cikloheksanolio ir 0,5 ml koncentruotos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Į kolbą įstatomas deflegmatorius, kuris Viurco atšaka sujungiamas su Lybigo kondensatoriumi. Įstačius į Viurco atšaką termometrą, o prie kondensatoriaus per alonžą prijungus Erlenmejerio kolbutę (ją gerai šaldyti vandens ir ledo vonioje), reakcijos mišinys šildomas alyvos vonioje 130–140 °C temperatūroje. Tokioje temperatūroje distiluojasi cikloheksenas (apie 5 val., reakcijos pabaigoje vonios temperatūra gali pasiekti 150 °C, bet ne daugiau). Pasibaigus reakcijai, į distiliatą maišant beriama NaCl, kol išsiskiria ciklohekseno ir vandens sluoksniai. Reakcijos mišinys pilamas į dalijamąjį piltuvą ir atskiriami sluoksniai. Atskirtas cikloheksenas plaunamas dalijamajame piltuve NaHCO<sub>3</sub> tirpalu ir vandeniu iki neutralios terpės, džiovinamas CaCl<sub>2</sub> ir distiluojamas, renkant frakciją, verdančią 80–82 °C temperatūroje. Gryno ciklohekseno vir. t. 83 °C, n<sup>20</sup> 1,4420.

## 8.6. LABORATORINIS DARBAS

### Acetanilidas



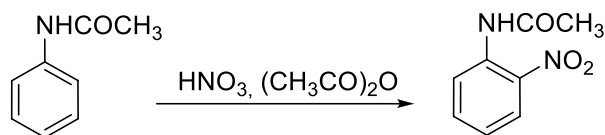
*Aminų acilinimas.*

**Traukos spintoje!** Į 50 ml Erlenmejerio kolbutę su magnetiniu maišikliu pilama 20 ml vandens ir 3,8 g (0,04 mol) anilino, statoma ant magnetinės maišyklės ir stipriai maišoma. Į susidariusią emulsiją porcijomis supilama 5,4 g (0,053 mol) acetanhidrido. Mišinys dar maišomas

10 min., tada kolba atšaldoma vandens ir ledo vonioje. Iškritę acetanilido kristalai filtruojami, plaunami nedideliu kiekiu ledinio vandens ir kristalinami iš vandens. Lyd. t. 113–115 °C.

## 8.7. LABORATORINIS DARBAS

### 2-Nitroacetanilidas

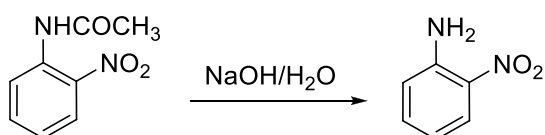


*Elektrofilinis pakeitimas ( $S_E$ ) aromatiniam žiede.*

**Traukos spintoje!** Į trikaklę 100 ml kolbutę su magnetiniu maišikliu (galima naudoti ir mechaninį maišiklį, bet tada reikės keturkaklės kolbos), termometru, lašinamuoju piltuvu ir grįžtamoju kondensatoriumi beriama 3 g (0,022 mol) acetanilido ir pilama 15 ml acetanhidrido. Reakcijos mišinys vandens ir ledo vonioje atšaldomas iki 5 °C ir esant tokiai temperatūrai per 2 val. maišant į jį sulašinama 3,6 ml ( $d = 1,4$ ) taip pat iki 5 °C atšaldytos HNO<sub>3</sub> (mišinį peršaldžius, iš pradžių reakcija nevyksta, o po to ji tampa nevaldoma!). Pamašius šioje temperatūroje dar 1 val., reakcijos mišinys išpilamas į vandenį su ledu (30 g ledo ir 30 g vandens). Iškritusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos šaltu vandeniu ir kristalinamos iš vandens. Lyd. t. 91–94 °C.

## 8.8. LABORATORINIS DARBAS

### 2-Nitroanilinas

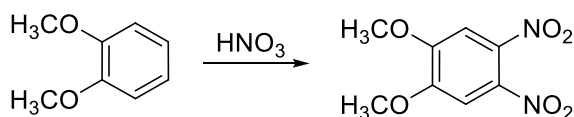


*Amidų hidrolizė.*

Į apvaliadugnę 10 ml kolbutę su grįžtamoju kondensatoriumi beriama 2,4 g (0,0133 mol) 2-nitroacetanilido, pilama 3 ml vandens, 2 ml 35 % NaOH tirpalo ir 0,5 ml 2-propanolio. Reakcijos mišinys virinamas 2,5–3 val., kol tirpalo mėginys (lašas ant stiklinės lazdelės) visiškai ištirpsta 10 % HCl tirpale (žiūrėti, kad reakcijos mišinio terpė visą laiką būtų šarminė!). Reakcijos mišinys ataušinamas iki kambario temperatūros ir dar 10 min. šaldomas vandens ir ledo vonioje. Nuosėdos filtruojamos, plaunamos šaltu vandeniu ir kristalinamos iš 2-propanolio. Lyd. t. 73–76 °C.

## 8.9. LABORATORINIS DARBAS

### 4,5-Dinitroveratrolis

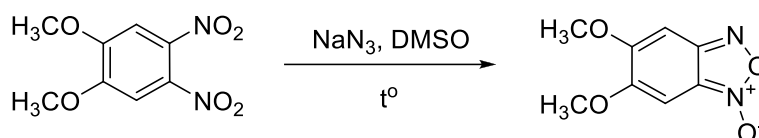


*Elektrofilinis pakeitimas ( $S_E$ ) aromatiniam žiede.*

**Traukos spintoje!** Į 100 ml trikaklę kolbą su magnetiniu maišikliu ir grįžtamoju kondensatoriumi pilama 10 ml 65 %  $\text{HNO}_3$  ir maišant per 10 min. pipete sulašinamas 1 g (0,0072 mol) veratrolio. Reakcijos mišinys maišant šildomas vandens vonioje 70–80 °C temperatūroje (matuoti vonios temperatūrą) 1,5 val., ataušinamas iki kambario temperatūros ir skiedžiamas 20 ml šalto vandens. 4,5-Dinitroveratrolio nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu iki neutralios terpės (tikrinamas plovimo vandens pH), džiovinamos ore ir kristalinamos iš tolueno. Išdžiūvusi medžiaga pasveriamas, apskaičiuojama išeiga, nustatoma lydymosi temperatūra ir plonasluoksne chromatografija patikrinamas grynumas prieš ir po kristalinimo (eliuentas – oktanas : EtOAc = 1 : 1). Lyd. t. 128–131 °C.

## 8.10. LABORATORINIS DARBAS

### 5,6-Dimetoksibenzofuroksanas

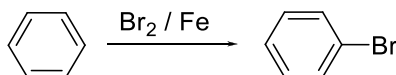


*Nukleofilinis nitrogrupės pakeitimas azidogrupe ir furoksano žiedo susidarymas.*

Apvaliadugnėje 25 ml kolbutėje su magnetiniu maišikliu, deflegmatoriumi ir kalcio chlorido vamzdeliu 10 ml dimetilsulfoksido ištirpinama 0,7 g (0,003 mol) 4,5-dinitroveratrolio (8.9. laboratorinis darbas). Į susidariusį tirpalą suberiama 0,7 g (0,0011 mol) natrio azido. Mišinys maišant kaitinamas vandens vonioje 90 °C temperatūroje 2,5 val. ir išpilamas į šaltą vandenį. Susidariusios nuosėdos filtruojamos ir kristalinamos iš etilacetato. Lyd. t. 220–221 °C (skyla).

## 8.11. LABORATORINIS DARBAS

### Brombenzenas



*Arenų brominimas ( $S_E$  reakcija).*

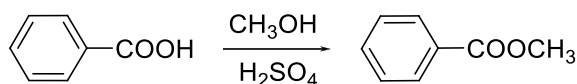
**Traukos spintoje!** Apvaliadugnė 100 ml kolba per dvišakę pereinamąją movą sujungiama su lašinamuoju piltuvu ir grįžtamoju kondensatoriumi. Prie kito kondensatoriaus galo prijungiama guminė žarnelė su piltuvėliu, kuris įleidžiamas į kolbą su 150 ml 10 % vandeniniu NaOH tirpalu, sugeriančiu reakcijos metu išsiskiriantį vandenilio bromidą (piltuvėlis turi būti virš vandens, priešingu atveju jo gali patekti į reakcijos mišinį!).

Į kolbą beriama 0,4 g geležies drožlių, pilama 15,6 g (0,2 mol) benzeno ir, retkarčiais kolbą supurtant, pamažu lašinama 25 g (0,157 mol) bromo. Paprastai reakcija prasideda ne iš karto, todėl iš pradžių nereikia prilašinti per daug bromo. Pradėjus skirtis vandenilio bromidui, likęs bromas lašinamas tokiu greičiu, kad reakcija vyktų ne per daug energingai. Sulašinus bromą, reakcijos mišinys dar kurį laiką pašildomas vandens vonioje.

Gautas produktas supilamas į dalijamąjį piltuvą, plaunamas 5 % vandeniniu NaOH tirpalu, paskui – vandeniu, džiovinamas kalcio chloridu ir distiliuojamas iš Viurco kolbos su oro kondensatoriumi. Renkama frakcija, verdanti 154–160 °C temperatūroje. Distiliavimo kolboje lieka nedidelis kiekis izomerinių dibrombenzenų. Gryno brombenzeno vir .t. 156 °C,  $n^{20}$  1,5590.

## 8.12. LABORATORINIS DARBAS

### Metilbenzenkarboksilatas



*Fišerio esterinimo reakcija.*

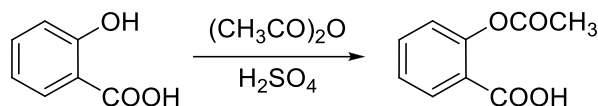
**Atsargiai! Metanolis labai nuodingas, patenkantis per odą tiesiai į kraują, todėl būtinai naudokite pirštines.**

Į apvaliadugnę 100 ml kolbą su grįžtamuju kondensatoriumi beriama 5 g (0,041 mol) benzenkarboksirūgštis, pilama 13 ml metanolio ir 1,5 ml koncentruotos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (stenkitės, kad rūgštis nepakliūtų ant kolbos kakliuko, nes tada ji ardys kondensatoriaus guminį kamštį ir reakcijos mišinys smarkiai patamsės!). Įmetus virintuvų, reakcijos mišinys virinamas 1 val., aušinamas iki kambario temperatūros (kad greičiau atauštų, kolbą galima įmerkti į šalto vandens vonią) ir išpilamas į dalijamąjį piltuvą su 25 ml vandens. Gautas vandeninis tirpalas ekstrahuojamas 20 ml chloroformo, chloroformo sluoksnis (apatinis) atskiriamas nuo vandens, plaunamas vandeniu (2 kartus po 15 ml), paskui 15 ml 5 %  $\text{NaHCO}_3$  tirpalu ir supilamas į Erlenmejerio kolbutę. Gautas chloroformo tirpalas 15 min. džiovinamas bevandeniu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (džioviklio berti tiek, kad, tirpalą supurčius, jis taptų skaidrus) ir atsargiai nupilamas nuo džioviklio į Viurco kolbutę. Džioviklis užpilamas ir praplaunamas 10 ml chloroformo, kuris supilamas į tą pačią Viurco kolbutę. Į Viurco kolbutę įstatomas termometras, prijungiamas Lybigo kondensatorius, įmetama virintuvų ir pradedama distiliuoti (**visa aparatūra turi būti sausa!**). Iš pradžių nusidistiliuoja chloroformas (temperatūra gali pakilti iki 70 °C ir daugiau), o kai temperatūra pradeda staigiai kilti, užsukamas per kondensatorių tekančio vandens čiaupas. Temperatūrai pakilus virš 190 °C, pradeda distiliuotis metilbenzenkarboksilatas, kuris renkamas į kitą sausą ir švarią kolbutę. Distiliuojama tol, kol Viurco kolbutėje lieka dar truputis skysčio. Užfiksuojamos produkto distiliavimosi pradžios ir

pabaigos temperatūros, **sausu matavimo indu** išmatuojamas tūris, nustatomas lūžio rodiklis. Vir. t. 198–199 °C,  $n^{20}$  1,5170.

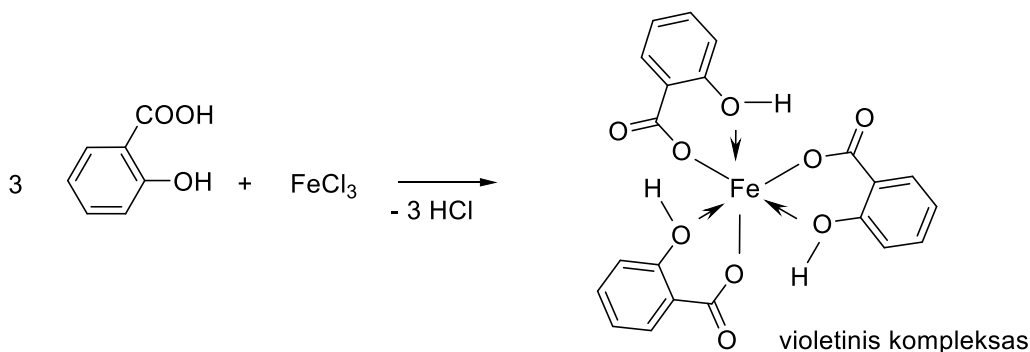
### 8.13. LABORATORINIS DARBAS

#### 2-Acetiloksibenzenkarboksirūgštis (acetilsalicilo rūgštis, aspirinas)



*Esterinimo rūgščioje terpėje reakcija ( $S_N$ ), susidarant 2-acetiloksibenzenkarboksirūgščiai.*

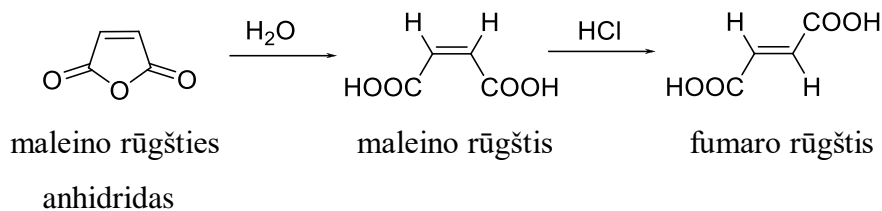
Į Erlenmejerio kolbutę beriami 2 g (0,0145 mol) salicilo rūgšties ir pilami 5 ml (0,053 mol) acetanhidrido (**atsargiai – aštraus kvapo ir erzina odą!**). Kolbutė statoma ant magnetinės maišyklės ir laikikliu pritvirtinama prie stovo. Į kolbutę įmetamas tefloninis maišikliukas, įjungiamą magnetinė maišyklė ir maišant įlašinami 4 lašai koncentruotos sieros rūgšties. Kolbutė užkemšama kamšteliu ir reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje 30 min. (trumpiau, jei reakcijos mišinys tiek sutirštėja, kad nebesimaišo). Tada į reakcijos mišinį energingai maišant magnetine maišykle nedidelėmis porcijomis pripilama apie 25 ml šalto vandens. Susidarę acetilsalicilo rūgšties kristalai filtruojami, naudojant Büchnerio piltuvą ir Bunzeno kolbą. Kristalai ant filtro plaunami šaltu vandeniu (3 x 15 ml), nuspaudžiami stikline lazdele plokščiu galu, iškrapštomis metaline mentele ant pasverto popierėlio ir 20 min. džiovinami džiovinimo krosnyje 70–80 °C temperatūroje (**prieš džiovinant nedidelis žiupsnelis medžiagos įberiamas į mėgintuvėlį kokybinei reakcijai**). Kol medžiaga džiūsta, atliekama kokybinė reakcija, kuria patikrinama, ar pilnai įvyko acetilinimo reakcija. Į mėgintuvėlį su mažu žiupsneliu acetilsalicilo rūgšties pilami 3 ml distiliuoto vandens ir, maišant stikline lazdele, tirpinama (**pagalvokite, kodėl negalima kaitinti**). Į gautą tirpalą lašinami keli lašai  $FeCl_3$  tirpalo. Jei tirpalas išliko bespalvis – reakcija įvyko iki galo, jei įgavo violetinę spalvą – liko nesureagavusios pradinės salicilo rūgšties, kurios hidroksigrupė dalyvauja spalvoto kompleksu su  $FeCl_3$  sudaryme:



Kai medžiaga išdžiūsta, ji pasveriamą, termometru nustatoma jos apytikslė, o aparatu – tiksli lydymosi temperatūra ir apskaičiuojama išeiga. Lyd. t. 136–137 °C.

## 8.14. LABORATORINIS DARBAS

### Maleino rūgšties izomerizacija



*Maleino rūgšties anhidridas, kaitinamas su vandeniu, virsta maleino rūgštimi, kurios molekulė yra cis konfigūracijos. Maleino rūgštis, kaitinama su druskos rūgštimi, izomerizuojasi į trans konfigūracijos fumaro rūgštį.*

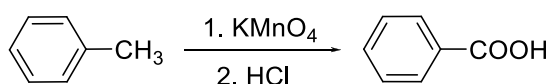
Nedidelėje stiklinėlėje užvirinami 3–4 ml vandens (ne daugiau!) ir, nukėlus nuo elektrinės viryklės, į ją dedami 2 g (0,02 mol) maleino rūgšties anhidrido, kuris, virsdamas maleino rūgštimi, ištirpsta (jei neištirpsta, reakcijos mišinys pakaitinamas). Tirpalą ataušinus vandens ir ledo vonioje iki kambario temperatūros, didesnioji dalis maleino rūgšties kristalinsi. Kristalai filtruojami, naudojant Vilšteterio adatą, gerai nuspaudžiami stikline lazdele suplotu galu (**neplaukite kristalų vandeniui, nes ištirs!**), iškrapštomi ant pasverto popierėlio ir džiovinami džiovinimo krosnyje 80–90 °C temperatūroje. Medžiagai išdžiūvus, ji pasveriami, apskaičiuojama išeiga ir nustatoma lydymosi temperatūra.

Filtratas, kuriame likę ištirpusios maleino rūgšties, pilamas į apvaliadugnę kolbutę, pilami 2 ml koncentruotos HCl, įmetami keli virintuvų gabalėliai (**jie neturi būti per smulkūs, kad vėliau galima būtų atskirti nuo kristalų**) ir įstačius grįžtamąjį kondensatorių, virinama 10 min. Reakcijos mišinys aušinamas vandens ir ledo vonioje, išsikristalinusi fumaro rūgštis filtruojama naudojant Vilšteterio adatą, praplaunama nedideliu kiekiu šalto vandens, nuspaudžiama ir džiovinama džiovinimo krosnyje 80–90 °C temperatūroje. Medžiagai išdžiūvus, ji pasveriami (**nepamirškite išrinkti virintuvų, jei to nepadarėte anksčiau!**) ir apskaičiuojama išeiga.

Maleino rūgšties lyd. t. 140–142 °C, fumaro rūgšties lyd. t. 299–300 °C (subl.).

## 8.15. LABORATORINIS DARBAS

### Benzenkarboksirūgštis



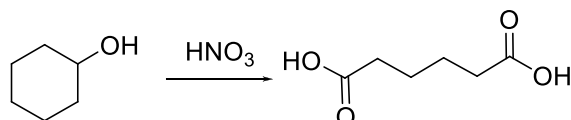
*Tolueno oksidacija kalio permanganatu į benzenkarboksirūgštį.*

Į triaklę 100 ml kolbą su mechaniniu maišikliu ir grįžtamuoju kondensatoriumi pilama 1,3 g (0,014 mol) tolueno ir 1,67 g (0,0106 mol) KMnO<sub>4</sub> tirpalo 40 ml vandens. Reakcijos mišinys maišant šildomas verdančio vandens vonioje 4 val. (kol tampa bespalvis). Jei reakcijos mišinys liko rausvas, lašinami keli lašai etanolio arba berinama truputis oksalo rūgšties, nes šie priedai redukuoja

likusį kalio permanganatą. Reakcijos mišinys aušinamas, mangano (IV) oksidas filtruojamas ir plaunamas verdančiu vandeniu (2 x 5 ml). Filtratas kartu su praplovimo vandeniu garinamas rotaciniu garintuvu arba verdančio vandens vonioje iki 7–10 ml tūrio, filtruojamas papildomai išsiskyres mangano (IV) oksidas, kuris vėl plaunamas 3 ml verdančio vandens. Filtratas aušinamas ir rūgštinamas praskiesta (1:1) HCl iki pH 4–2. Nuosėdos filtruojamos, plaunamos nedideliu kiekiu šalto vandens, džiovinamos ore ir kristalinamos iš vandens. Lyd. t. 121–123 °C.

## 8.16. LABORATORINIS DARBAS

### Heksano dirūgtis (adipo rūgtis)

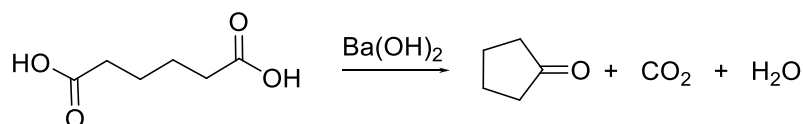


*Cikloheksanolio oksidacija azoto rūgštimi, atsiveriant cikloheksano žiedui, į heksano dirūgtį.*

**Traukos spintoje!** Į apvaliadugnę, trikaklę 100 ml kolbą su mechaniniu maišikliu, grįžtamuoju kondensatoriumi ir lašinamuoju piltuvu pilama 42 g (32 ml, d = 1,32, 52 %) HNO<sub>3</sub>. Reakcijos mišinys kaitinamas, kol užverda azoto rūgtis, tada maišant lašinama 8–10 lašų cikloheksanolio (**nelašinti daugiau, nes reakcija gali tapti nevaldoma!**). Po kelių minučių, prasidėjus reakcijai, nebekaitinama ir per 1 val. sulašinamas likęs cikloheksanolis – 6,1 g (6,5 ml, 0,06 mol). (Reikia turėti pasiruošus šalto vandens vonią kolbai atšaldyti, jei reakcija vyktų per daug energingai). Viską sulašinus, reakcijos mišinys dar kaitinamas, kol nustos skirtis azoto oksidai. Karštas reakcijos mišinys išpilamas į stiklinėlę, aušinamas, o iškritę adipo rūgšties kristalai filtruojami, plaunami lediniu vandeniu ir džiovinami ore. Lyd. t. 146–149 °C.

## 8.17. LABORATORINIS DARBAS

### Ciklopentanonas



*Ciklizacijos reakcija termiškai dekarboksilinant dirūgščių kalcio, bario ar torio druskas.*

Gera sumaišoma 10 g (0,067 mol) adipo rūgšties su 0,5 g (0,0015 mol) kruopščiai sutrinto kristalinio Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O. Mišinys suberiamas į 50 ml Viurco kolbutę, kurios atšaka sujungiama su nuožulniuojamu Lybigo kondensatoriumi, o į jos kaklą įstatomas beveik kolbos dugną siekiantis termometras. Prie kondensatoriaus galo per alonžą prijungiama Erlenmejerio kolbutė ir reakcijos mišinys per 1 val. užkaitinamas iki 285–295 °C. Tokia temperatūra palaikoma tol, kol distiliuojasi susidaręs ciklopentanonas ir kolboje lieka tik nedidelis kiekis sukepusios masės (optimaliausia

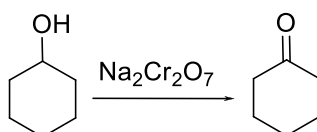


reakcijos temperatūra – 290 °C, nes esant aukštesnei nei 300 °C temperatūrai pradeda distiliuotis adipo rūgštis). Distiliavimas užtrunka apie 1,5 val.

Priimtuve surinktas ciklopentanonas turi vandens. Vanduo išsūdomas  $K_2CO_3$ . Kartu vandens sluoksnyje surišamas nedidelis kiekis reakcijos metu persidistiliavusios adipo rūgšties. Ciklopentanono sluoksnis atskiriamas, džiovinamas  $CaCl_2$  ir vėl distiliuojamas. Vir. t. 128–130 °C,  $n^{20}$  1,4348.

## 8.18. LABORATORINIS DARBAS

### Cikloheksanonas

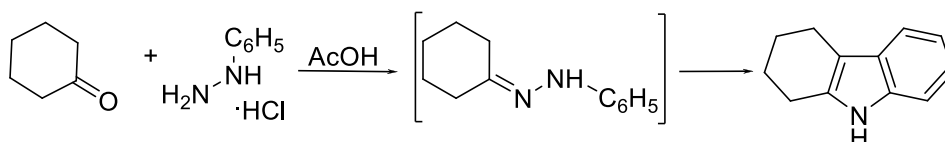


*Antrinio alkoholio oksidacija į ketoną bichromatu rūgščioje terpėje.*

Į trikaklę apvaliadugnę 100–250 ml kolbą, pritvirtintą virš magnetinės maišyklės ir panardintą į vandens ir ledo vonią, pilama 30 ml šalto vandens, atsargiai supilama 10 ml koncentruotos  $H_2SO_4$  ir 10 g (0,1 mol) cikloheksanolio. Į kolbą įmetamas tefloninis maišikliukas, įstatomas lašinamasis piltuvas ir į reakcijos mišinį panardintas termometras. Atskirai stiklinėlėje paruoštas tirpalas iš 10,5 g  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  ir 10 ml vandens supilamas į lašinamąjį piltuvą ir maišant lašinamas į reakcijos mišinį tokiu greičiu, kad laikytųsi 27–35 °C temperatūra. Baigus lašinti ir temperatūrai nukritus iki 20–25 °C, į reakcijos mišinį bichromato pertekliui suardyti beriamas 2,5 g oksalo rūgšties. Pamašius kelias minutes, reakcijos mišinys perpilamas į 250 ml Viurco kolbą, pripilama 25 ml vandens ir distiliuojama, kol kartu su vandeniu nusidistiluoja visas cikloheksanonas ir kondensate nebesimato cikloheksanono lašų (jie renkasi virš vandeninio sluoksnio). Į distiliatą vandenyje ištirpusiai ketono daliai išsūdyti beriamas 7 g  $NaCl$ , mišinys supilamas į dalijamąjį piltuvą ir atskiriamas cikloheksanonas (viršutinis sluoksnis). Jis džiovinamas bevandeniu  $Na_2SO_4$  ir perdistiliuojamas iš Viurco kolbos (**visa aparatūra turi būti sausa!**), renkant 150 °C temperatūroje ( $\pm 5$  °C) verdančią frakciją. Baigus distiliuoti, išmatuojamas cikloheksanono tūris, apskaičiuojama išeiga ir nustatomas lūžio rodiklis. Vir. t. 150 °C,  $n^{20} = 1,4501$ .

## 8.19. LABORATORINIS DARBAS

### 1,2,3,4-Tetrahidrokarbazolas

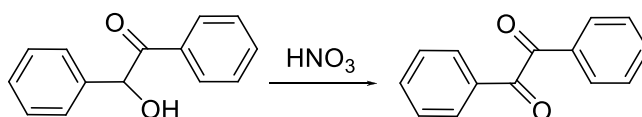


*Hidrazinų nukleofilinis prisijungimas ( $A_N$ ) prie karbonilgrupės. Rūgštimi katalizuojama hidrazono ciklizacija į indolo darinį (Fišerio indolų sintezė).*

**Traukos spintoje!** Į verdantį 100 ml trikaklėje kolboje su grįžtamuju kondensatoriumi ir mechaniniu maišikliu 3,1g (0,02 mol) fenilhidrazino vandenilio chlorido (jei naudojamas fenilhidrazinas, prieš reakciją įpilama 0,62 ml koncentruotos druskos rūgšties) ir 20 ml acto rūgšties tirpalą per 5 min. sulašinamas 2 g (0,02 mol) cikloheksanono ir 5 ml acto rūgšties mišinys. Reakcijos mišinys virinamas 1 val., po to aušinamas iki 50 °C ir išpilamas į 30 ml vandens. Susidarę kristalai filtruojami, plaunami 15 ml acto rūgšties, o paskui vandeniu iki neutralios terpės. Kristalinama iš 2-propanolio. Lyd. t. 116-117 °C. Vietoje cikloheksanono naudojant ciklopentanoną, susidaro 1,2,3,4-tetrahidrociklopenta[b]indolas, kurio lyd. t. 103–106 °C.

## 8.20. LABORATORINIS DARBAS

### 1,2-Difenil-1,2-etandionas (benzilas, dibenzoilas)

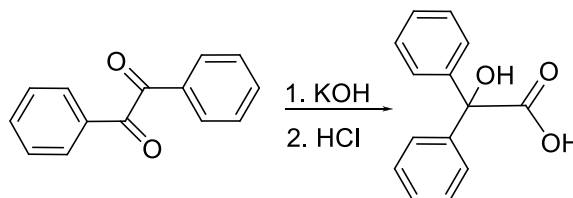


*Hidroksigrupės oksidacija azoto rūgštimi į oksogrupę.*

**Traukos spintoje!** Į 50 ml apvaliadugnę kolbą pilama 10 ml acto rūgšties, 5 ml koncentruotos  $\text{HNO}_3$  (d 1,40  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ir beriama 2,3 g (0,0106 mol) 1,2-difenil-2-hidroksietanono (benzoino). Uždėjus grįžtamąjį kondensatorių, kolba 2 val. kaitinama verdančio vandens vonioje (oksidacijos metu išsiskiria nuodingi azoto oksidai). Tada kolba aušinama iki kambario temperatūros ir reakcijos mišinys išpilamas į 40 ml vandens su ledais. Išsiskybę šviesiai gelsvi benzilo kristalai filtruojami, plaunami vandeniu iki neutralios terpės ir kristalinami iš 2-propanolio. Lyd. t. 92 °C.

## 8.21. LABORATORINIS DARBAS

### Benzilo rūgštis



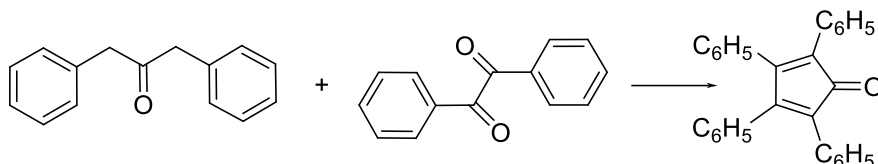
*Benzilinis persigrupavimas.*

Stiklinėlėje ištirpinama 2 g (0,0357 mol) KOH 4,3 ml vandens ir ataušinama iki kambario temperatūros. Apvaliadugnėje 50 ml kolbutėje su grįžtamuju kondensatoriumi kaitinant ištirpinami 2 g (0,0095 mol) benzilo 7 ml metanolio ir į susidariusį tirpalą maišant supilamas paruoštas šarmo tirpalas. Reakcijos mišinys virinamas vandens vonioje, kol išnyksta mėlynai

violetinė spalva, tada atšaldomas vandens ir ledo vonioje. Išsiskyrusios bespalvės kalio benzilato nuosėdos filtruojamos ir tirpinamos minimaliame karšto vandens kiekyje. Tirpalas rūgštinamas koncentruota HCl iki rūgščios terpės. Išsiskybę kristalai filtruojami, plaunami vandeniu ir kristalinami iš vandens. Lyd. t. 150–151 °C.

## 8.22. LABORATORINIS DARBAS

### 2,3,4,5-Tetrafenil-2,4-ciklopentadienonas (ciklonas)

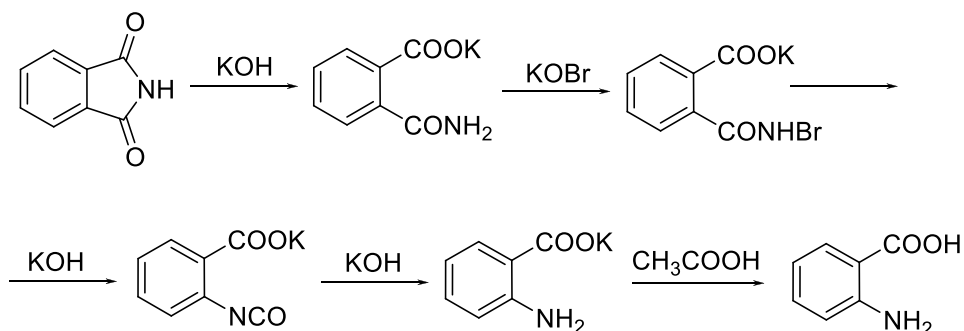


*Aldolinė kondensacija.*

Į apvaliadugnę 10 ml kolbutę su grįžtamoju kondensatoriumi beriama 0,53 g (0,0025 mol) benzilo, 0,53 g (0,00233 mol) 1,3-difenilacetono ir pilama 4 ml 2-propanolio. Reakcijos mišinys užvirinamas. Kai abu junginiai ištirpsta, nebešildoma ir per grįžtamojo kondensatoriaus viršų įpilamas 0,075 g KOH tirpalas 1 ml vandens. Reakcijos mišinys dar virinamas 15 min. ir lėtai ataušinamas iki kambario, o vėliau iki 0 °C temperatūros. Iškritę tamsūs kristalai filtruojami, plaunami 2-propanoliu (2 x 7 ml) ir džiovinami. Lyd. t. 218 °C.

## 8.23. LABORATORINIS DARBAS

### 2-Aminobenzenkarboksirūgštis (antranilo rūgštis)



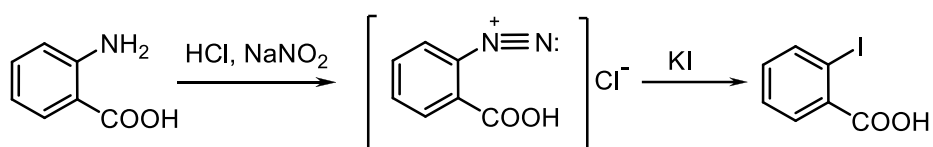
*Hofmano persigrupavimas.*

**Traukos spintoje!** Į storasienę keturkaklę 0,5 l kolbą (galima naudoti ir storasienę 0,5 l stiklinę) su mechaniniu maišikliu, lašinamoju piltuvu, grįžtamoju kondensatoriumi ir termometru dedama apie 100 g smulkinto ledo ir į jį maišant lašinama 40 ml 50 % KOH tirpalo. Reakcijos mišinys ledo ir natrio chlorido vonioje atšaldomas iki –15 °C temperatūros ir maišant į jį lašinama 11 g (0,068 mol) bromo tokiu greičiu, kad mišinio temperatūra nepakiltų aukščiau kaip iki 10 °C. Sulašinus bromą, reakcijos mišinys atšaldomas iki –5 °C temperatūros ir į jį dalimis beriama 10 g (0,068 mol) susmulkinto ftalimido, stebint, kad mišinio temperatūra nepakiltų virš 0 °C.

Sudėjus ftalimidą, reakcijos mišinys vėl atšaldomas iki  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūros, į jį beriama 10 g (0,18 mol) KOH ir dar maišoma apie 30 min. Susidaręs skaidrus rusvas tirpalas vandens vonioje pamažu pašildomas iki  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūros ir į jį maišant beriama 1 g  $\text{NaHSO}_3$ . Reakcijos mišinys aušinamas iki kambario temperatūros ir filtruojamas. Skaidrus šviesus filtratas iš pradžių rūgštinamas 15–20 ml koncentruotos HCl iki pH 8, o paskui iš lėto sulašinama 12 ml ledinės acto rūgšties (atsargiai, tirpalas smarkiai putoja!). Iškritus smulkioms baltoms nuosėdoms, mišinys dar švelniai pašildomas ir pamaišomas, kol nustoja putoti. Tada aušinamas, nuosėdos filtruojamos, kelis kartus plaunamos vandeniu ir džiovinamos. Lyd. t.  $143\text{--}144\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 8.24. LABORATORINIS DARBAS

### 2-Jodbenzenkarboksirūgštis

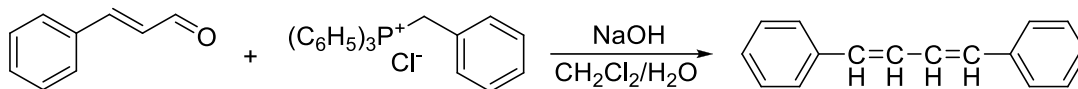


*Antranilo rūgšties diazotinimas ir susidariusio diazodarinio reakcija su jodido anijonu (Zandmejerio reakcija), susidarant 2-jodbenzenkarboksirūgščiai.*

**Traukos spintoje!** Į 100 ml stiklinėlę beriama 2,25 g (0,0166 mol) antranilo rūgšties, pilama 15 ml vandens ir 4 ml koncentruotos HCl. Reakcijos mišinys maišomas ir šildomas, kol gaunamas homogeninis mišinys, tada atšaldomas ledo ir vandens vonioje iki  $0\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūros (**tokia temperatūra palaikoma, kol sulašinamas KI tirpalas!**) Į reakcijos mišinį maišant lėtai sulašinamas 1,2 g (0,017 mol)  $\text{NaNO}_2$  tirpalas 5 ml vandens (**reakcijos mišinio temperatūra neturi pakilti virš  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ !**). Ištirpus nuosėdoms, gaunamas skaidrus gelsvas tirpalas, kuris laikomas  $0\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje dar 10 min. Tada į šį tirpalą maišant lašinamas atšaldytas 2,75 g (0,017 mol) KI tirpalas 5 ml vandens. Reakcijos mišinys pašildomas vandens vonioje iki  $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūros. Vykstant reakcijai, skiriasi azoto dujos, iškrenta gelsvai rusvos nuosėdos, mišinio paviršiuje susidaro tirštos tamsiai rudos putos. Reakcijai pasibaigus, šių putų nelieka. Reakcijos mišinys pamaišomas  $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje dar 10 min., tada vandens vonios temperatūra pakeliama iki  $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pamaišoma šioje temperatūroje 5 min. ir į karštą reakcijos mišinį iš lėto beriama  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , kol tamsiai rudas tirpalas tampa šviesiai rusvas (**nepadauginkite tiosulfato – jo gali pakakti net 0,01 g!**). Mišinys šaldomas ledo ir vandens vonioje, nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu ir kristalinamos iš 2-propanolio ir vandens mišinio (1:1). Lyd. t.  $159\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 8.25. LABORATORINIS DARBAS

### 1,4-Difenil-1,3-butadienas



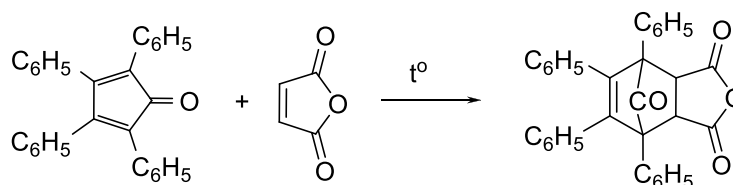
#### *Wittigo reakcija.*

Apvaliadugnėje 10 ml kolbutėje paruošiamas 0,66 g (0,005 mol) cinamono aldehido, 0,005 mol benziltripenilfosfonio chlorido (1,95 g) arba bromido (2,17 g) ir 5 ml dichlormetano mišinys. Maišant magnetine maišykle, į jį supilama 2,5 ml 50 % vandeninio NaOH tirpalo ir dar maišoma 30 min. kambario temperatūroje. Paskui reakcijos mišinys pilamas į dalijamąjį piltuvą (kolbutę dar praplauti vandeniu ir dichlormetanu), pripilama 10 ml vandens ir 10 ml dichlormetano ir gerai supurtoma. Organinis sluoksnis atskiriamas ir džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (iš tirpalo padaroma plonasluoksnė chromatograma). Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu, liekana užpilama 20 ml 2-propanolio ir vandens mišiniu (3 : 2) ir trinant stikline lazdele gerai išmaišoma. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, kelis kartus plaunamos šiuo 2-propanolio ir vandens mišiniu ir kristalinamos iš 2-propanolio.

*Nustatykite, kurį izomerą išskyrėte ir pavaizduokite jo struktūrą / (E,E)-1,4-difenil-1,3-butadieno lyd. t. 151–153 °C, o (E,Z)-1,4-difenil-1,3-butadieno – 87–88 °C/.*

## 8.26. LABORATORINIS DARBAS

### 2,3,4,5-Tetrafenil-2,4-ciklopentadienono ir maleino rūgšties anhidrido aduktas

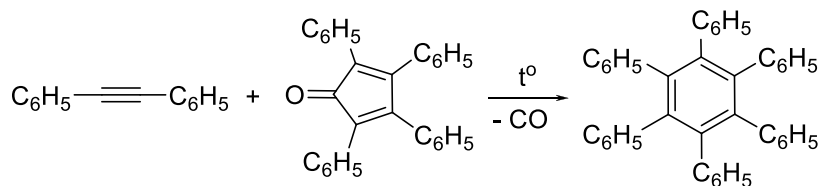


#### *Dilso-Alderio reakcija.*

Į apvaliadugnę 50 ml kolbutę su grįžtamuoju kondensatoriumi beriama 1 g (0,0026 mol) 2,3,4,5-tetrafenil-2,4-ciklopentadienono, 0,3 g (0,003 mmol) maleino rūgšties anhidrido ir pilama 10 ml tolueno. Mišinys stipriai virinamas 2,5 val., aušinamas iki kambario temperatūros, paskui šaldomas ledo ir vandens vonioje. Susidarę kristalai filtruojami, plaunami nedideliu kiekiu tolueno ir džiovinami. Lyd. t. 222–223 °C.

## 8.27. LABORATORINIS DARBAS

### Heksafenilbenzenas

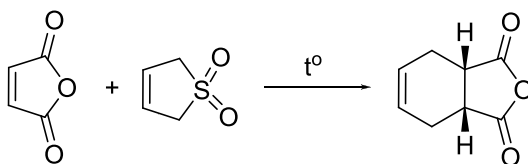


#### *Dilso-Alderio reakcija.*

Į 100 ml karščiui atsparią kolbutę beriama 1 g (0,0026 mol) 2,3,4,5-tetrafenil-2,4-ciklopentadienono, 1 g (0,0056) difenilacetileno ir pilama 10 ml aukštos virimo temperatūros silikoninės alyvos. Uždėjus oro kondensatorių, reakcijos mišinys švelniai virinamas dujinio degiklio liepsna: po 3–5 min. reagentai ištirpsta ir susidaro ryškiai raudonas tirpalas, o po 10 min., ryški tirpalo spalva išblunka ir pradeda skirtis kristalai. Pavirinus iš viso 15 min., reakcijos mišinys aušinamas iki kambario temperatūros ir maišant į jį pilama 40 ml heksano (jame ištirpsta silikoninė alyva ir nesureagavusios pradinės medžiagos). Nuosėdos filtruojamos, plaunamos 20 ml heksano bei 20 ml tolueno ir džiovinamos ore. Lyd. t. 465 °C.

## 8.28. LABORATORINIS DARBAS

### 4-Cikloheksen-*cis*-1,2-dikarboksirūgšties anhidridas

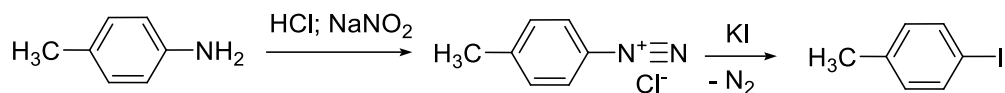


#### *Dilso-Alderio reakcija.*

Į apvaliadugnę 10 ml kolbutę su grįžtamuoju kondensatoriumi beriama 1,7 g (0,0144 mol) 3-sulfoleno, 0,9 g (0,0092 mol) maleino rūgšties anhidrido ir pilama 3 ml ksileno Įmetus virintuvų, mišinys virinamas 30 min., aušinamas, susidariusios nuosėdos filtruojamos, naudojant stiklinį filtrą arba piltuvėlį su Vilšteterio adata ir kristalinamos iš tolueno ir oktano mišinio (1:1). Lyd. t. 101–103 °C.

## 8.29. LABORATORINIS DARBAS

### 4-Jodtoluenas



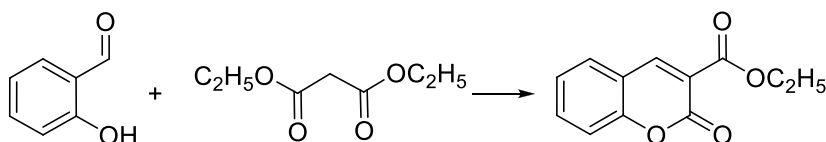
*4-Metilanilino diazotinimas ir susidariusio diazodarinio reakcija su jodido anijonu (Zandmejerio reakcija).*

**Traukos spintoje!** 100 ml stiklinėje sumaišoma 12 ml koncentruotos HCl, 25 ml vandens ir paruoštame mišinyje šildant ištirpinama 4,7 g (0,044) *p*-toluidino. Mišinys atšaldomas iki 2–3 °C temperatūros (gali kristalintis nedidelis kiekis hidrochlorido) ir, pridėjus į jį keletą gabaliukų ledo, maišant atsargiai supilamas 3,2 g (0,0464 mol) NaNO<sub>2</sub> tirpalas 15 ml vandens. Reakcijos mišinio temperatūra neturi pakilti virš 5 °C. Prieš diazotavimo pabaigą patikrinama, ar reakcijos mišinyje nėra laisvos nitrito rūgšties (jei yra – mėlynai nudažo jodkrakmolo popierėlį). Nitrito tirpalas lašinamas, kol mėginys, paimtas po 5 min. pridėjus naują nitrito porciją, rodys teigiamą nitrito rūgšties reakciją. Baigus diazotinti, tirpalas 15 min. šaldomas vandens ir ledo vonioje.

Praėjus nurodytam laikui nitrito rūgšties perteklius suskaidomas – į maišomą ir šaldomą diazonio druskos tirpalą nedidelėmis porcijomis dedama sauso karbamido (apie 0,5 g). Paskui tuoj pat sulašinamas atšaldytas 10 g (0,06 mol) KI tirpalas 15 ml vandens (atsargiai, putoja! Stebėti, kad mišinio temperatūra nepakiltų virš 5 °C). Reakcijos mišinys virinamas 5–10 min., šarminamas 15 ml koncentruoto NaOH tirpalo ir distiliuojamas vandens garais. Distiliate išsikristalinęs 4-jodtoluenas filtruojamas, plaunamas šaltu vandeniu ir džiovinamas (jei susidaręs junginys negrynas, galima jį papildomai perdistiliuoti iš Viurco kolbos su žemai esančia atšaka). Vir. t. 207–210 °C, lyd. t. 36–37 °C.

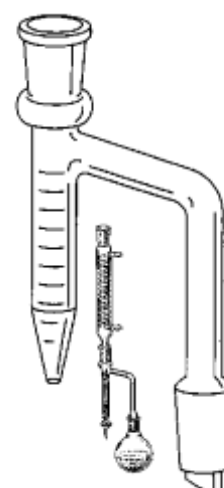
### 8.30. LABORATORINIS DARBAS

#### Etil-2*H*-1-benzopiran-2-on-3-karboksilatas (etil-kumarin-3-karboksilatas)



#### *Knoevenagelio reakcija.*

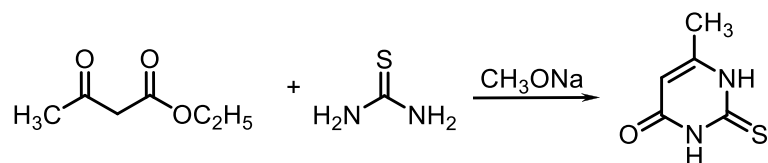
Į 100–250 ml apvaliadugnę kolbą pilama 3 g (0,025 mol) salicilo aldehido, 4 g (0,025 mol) malono rūgšties dietilesterio, 25 ml tolueno bei lašinama 0,085 g (0,001 mol) piperidino (katalizatorius, ~ 5 lašus) ir 0,03 g (0,0005 mol) ledinės acto rūgšties (~ 2 lašus). Į kolbą įmetama pemzos ir įstatomas Dino–Starko perėjimas (8.2 pav.) su grįžtamuoju kondensatoriumi. Reakcijos mišinys virinamas, kol nustoja skirtis vanduo (apie 1,5 val.), tada perpilamas į stiklinėlę ir ataušinamas vandens ir ledo vonioje. Iškritusios nuosėdos filtruojamos ir kristalinamos iš vandens ir 2-propanolio mišinio (1:1). Išdžiūvusi medžiaga pasveriami, apskaičiuojama išeiga, nustatoma lydymosi temperatūra ir plonasluoksne chromatografija patikrinamas grynumas (eliuentas – oktanas : EtOAc = 1 : 1). Lyd. t. 92–93 °C.



8.2 pav. Dino–Starko perėjimas

## 8.31. LABORATORINIS DARBAS

### 6-Metil-2-tiouracilas



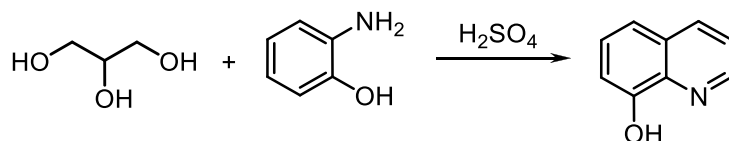
*1,3-Dikarbonilinio junginio ciklokondensacija su tiokarbamidu.*

**Atsargiai! Metanolis labai nuodingas, patenkantis per odą tiesiai į kraują, todėl būtinai naudokite pirštines. Natris ypač pavojingas akims – saugokite jas!**

Trikaklė apvaliadugnė 100 ml kolba laikikliu pritvirtinama virš magnetinės maišyklės. Į vieną kolbos atšaką, geriausiai vidurinę, įstatomas grįžtamasis kondensatorius, kitos dvi užkemšamos guminiiais kamšteliais. **Patikrinama, ar aparatūra sausa!** Į kolbą suberiama 1,15 g (0,05 mol) smulkiai supjaustyto metalinio natrio ir dalimis supilama 15 ml metanolio. Natriui ištirpus, į kolbą pilama 3,25 g (0,025 mol) acetilacto rūgšties etilesterio, beriama 1,9 g (0,025 mol) tiokarbamido ir įmetamas maišikliukas. Reakcijos mišinys maišant magnetine maišykle virinamas 1 val., truputį atvėsinaamas ir perpilamas į apvaliadugnę šlifinę 100 ml kolbą. Metanolis nudistiliuojamas rotaciniu garintuvu, liekana tirpinama minimaliame šalto vandens kiekyje, dalimis pilant į kolbą šaltą vandenį ir gerai išmaišant. Jei nuosėdų liko trikaklėje reakcijos kolboje, jos taip pat ištirpinamos vandenyje. Abu vandeniniai tirpalai supilami į stiklinę arba Erlenmejerio kolbą. Gautas tirpalas atšaldomas vandens ir ledo vonioje, maišant stikline lazdele rūgštinamas koncentruota HCl iki pH 2 (**patikrinkite, ar tikrai gerai parūgštinote – turėtų susidaryti daug smulkių baltų nuosėdų!**) ir paliekamas apie 15 min. pastovėti vandens ir ledo vonioje. Nuosėdos filtruojamos, kelis kartus plaunamos šaltu vandeniu, kol praplovimo vanduo nerodo rūgščios terpės, gerai nuspaudžiamos ir džiovinamos iš pradžių ore, o vėliau kruopščiai susmulkinus – 1 val. džiovinimo spintoje 100 °C temperatūroje. Išdžiūvusi medžiaga pasverinama, apskaičiuojama išeiga, nustatoma apytikslė lydymosi temperatūra ir plonasluoksne chromatografija patikrinamas medžiagos grynumas (eliuentas – CHCl<sub>3</sub> : EtOAc : MeOH = 2 : 1 : 1). Lyd. t. 320 °C (skyla).

## 8.32. LABORATORINIS DARBAS

### 8-Hidroksichinolinas



*Chinolinų Skraupo sintezė - pirminių aromatinių aminių sąveika su akroleinu.*

Į 100 ml dvikaklę kolbą su mechaniniu maišikliu ir grįžtamoju kondensatoriumi pilama 7 g (0,076 mol) glicerolio, beriama 1,67 g (0,012 mol) 2-nitrofenolio, pilama 6 ml koncentruotos

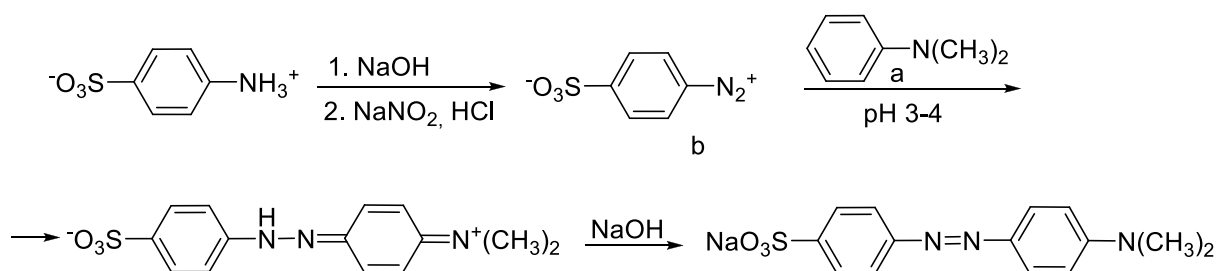


H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir beriama 2,5 g (0,023 mol) 2-aminofenolio. Reakcijos mišinys maišant atsargiai pašildomas alyvos vonioje iki 135 °C (matuojama vonios temperatūra). Kai mišinys stipriai užverda, vonia nuimama. Reakcijai sulėtėjus (maždaug po 15 min.), reakcijos mišinys maišant 3 val. kaitinamas alyvos vonioje 135 °C temperatūroje.

Nsureagavęs 2-nitrofenolis distiliuojamas vandens garais, likutis distiliavimo kolboje neutralizuojamas iš pradžių NaOH (apie 4,2 g) iki silpnai rūgščios, po to NaHCO<sub>3</sub> (apie 1,6 g) iki neutralios terpės. Neutralizuojant reikia vengti NaOH pertekliaus, kadangi 8-hidroksichinolinas su juo sudaro druską, kuri nesidistiliuoja vandens garais. Neutralizavus reakcijos mišinį, 8-hidroksichinolinas distiliuojamas vandens garais. Iš distiliato išsikristalinęs produktas filtruojamas ir kristalinamas iš 2-propanolio ir vandens mišinio. Lyd. t. 75 °C.

### 8.33. LABORATORINIS DARBAS

#### Metiloranžas



*Azoderinimo reakcija.*

**Traukos spintoje! Atidžiai stebėkite reakcijos temperatūrą!**

Dviejose stiklinėse paruošiami tokie tirpalai:

**Tirpalas a:** ištirpinama 1,8 g (0,015 mol) *N,N*-dimetilanilino (skystis) 1,5 ml koncentruotos (36 %) HCl ir 17 ml vandens mišinyje.

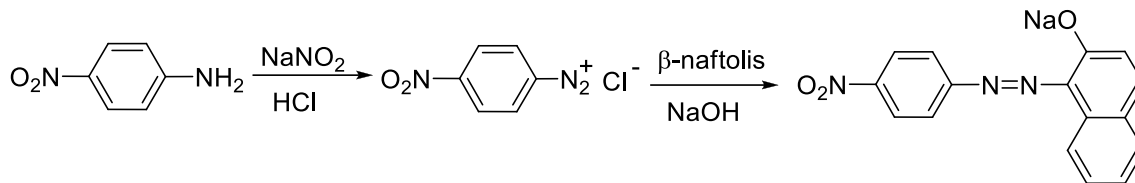
**Tirpalas b:** ištirpinama 0,55 g NaOH 12 ml vandens ir į gautą tirpalą suberiama 2,2 g (0,0141 mol) bevandenės sulfanilo rūgšties. Pašildoma, kol susidaro tirpalas. Į gautą tirpalą beriama 1 g (0,015 mol) NaNO<sub>2</sub> ir maišoma, kol jis ištirpsta. Tirpalas atšaldomas vandens ir ledo vonioje iki 5–10 °C temperatūros ir maišant lėtai supilamas į atšaldytą iki 5–10 °C temperatūros 1,5 ml koncentruotos druskos rūgšties ir 15 ml vandens mišinį. **Šios reakcijos metu temperatūra neturi pakilti virš 10° C!** Diazotinimo reakcija vyksta 10–15 min.

Į atšaldytą vandens ir ledo vonioje iki 5–10 °C temperatūros tirpalą **a** maišant supilamas tirpalas **b**. Paskui pamažu sulašinamas 1,3 g NaOH tirpalas 10 ml vandens. Reakcijos pabaigoje tirpalo terpė turi būti šarminė (**geltonai oranžinės spalvos, patikrinkite pH!**). Reakcijos mišinys laikomas 1 val. kambario temperatūroje. Išsiskyrusi nuosėdomis metiloranžo natrio druska filtruojama ir kristalinama iš vandens. Gaunami oranžinės spalvos blizgantys lapeliai, kurie

džiovinami kambario temperatūroje. Išdžiūvusi medžiaga pasveriami ir apskaičiuojama išeiga. Lyd. t. > 300 °C.

### 8.34. LABORATORINIS DARBAS

#### *p*-Nitrofenilazo-β-naftolis (*p*-anilino raudonasis)



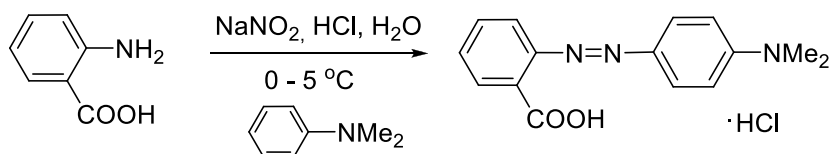
*Azoderinimo reakcija.*

**Traukos spintoje!** Stiklinėje ištirpinama 0,5 g (0,0036 mol) 4-nitroanilino 5 ml karšto vandens ir 1 ml 20% HCl mišinyje. Atšaldžius tirpalą iki 0–5°C temperatūros, pilama dar 1 ml HCl ir, jeigu yra nuosėdų, vandens. Į gautą tirpalą maišant pilama 0,3 g (0,0043 mol) NaNO<sub>2</sub> tirpalas 4 ml vandens ir mišinys paliekamas stovėti toje pačioje temperatūroje 1 val. Kitoje stiklinėje paruošiamas 0,5 g (0,0035 mol) β-naftolio tirpalas 30% NaOH tirpale, pripilant karšto vandens, kol ištirpsta nuosėdos.

Po 1 val. į diazonio druskos tirpalą pilama 1 g CH<sub>3</sub>COONa tirpalo 4 ml vandens, paskui maišant nedidelėmis porcijomis supilamas β-naftolio tirpalas ir beriama 1 g NaCl. Išsiskyres nuosėdomis dažas filtruojamas, keletą kartų plaunamas šaltu vandeniu ir džiovinamas ore.

### 8.35. LABORATORINIS DARBAS

#### 2-[4-(Dimetilamino)fenilazo]benzenkarboksirūgštis (metilraudonasis)



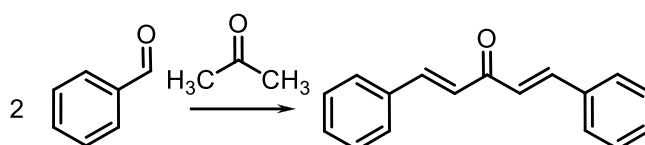
*Azoderinimo reakcija.*

**Traukos spintoje!** Į triaklę 100 ml kolbą su magnetiniu maišikliu, grįžtamuoju kondensatoriumi, lašinamuoju piltuvu ir termometru beriama 2 g (0,0146 mol) antranilo rūgšties, pilama 12 ml vandens ir 4,5 ml koncentruotos HCl. Reakcijos mišinys šildant maišomas, kol susidaro gelsvas homogeninis mišinys. Tada mišinys atšaldomas ledo vonioje iki 0–5 °C temperatūros ir į jį lašinamas iki tokios pat temperatūros atšaldytas 1,08 g (0,0157 mol) NaNO<sub>2</sub> tirpalas 6 ml vandens (žiūrėti, kad reakcijos mišinio temperatūra nepakiltų aukščiau kaip iki 5 °C!). Pamaišius šioje temperatūroje apie 10 min., į reakcijos mišinį lašinama 2,55 g (0,021 mol) *N,N*-

dimetilanilino ir maišoma dar 15 min. žemesnėje nei 5 °C temperatūroje. Tada į reakcijos mišinį lašinamas 1,08 g (0,013 mol) CH<sub>3</sub>COONa tirpalas 6 ml vandens ir 5 °C temperatūroje maišoma 20 min., paskui kambario temperatūroje apie 15 min. Tada į reakcijos mišinį lašinama 3 ml 10 % NaOH tirpalo ir maišoma dar 30 min. Reakcijos mišinys gerai atšaldomas, nuosėdos filtruojamos, plaunamos 15 ml šalto vandens, po to 15 ml 3 M CH<sub>3</sub>COOH tirpalo. Nuosėdos džiovinamos ore. Filtratui pastovėjus apie savaitę, iš jo dar susidaro medžiagos, kuri filtruojama, džiovinama ore ir kristalinama iš tolueno. Lyd. t. 179–182 °C.

### 8.36. LABORATORINIS DARBAS

#### 1,5-Difenil-1,4-pentadien-3-onas (dibenzilidenacetonas)



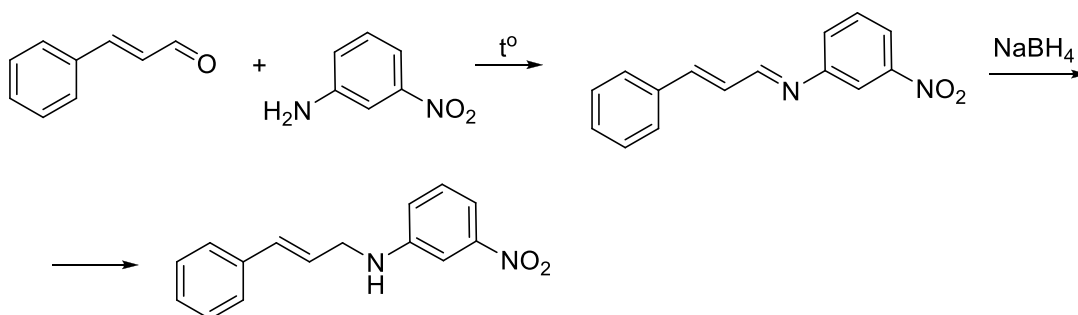
#### *Aldolinė kondensacija.*

Paruošiamas 250 ml Erlenmejerio kolboje 3,75 g (0,094 mol) NaOH tirpalas 35,5 ml vandens ir 30 ml 2-propanolio. Į reakcijos mišinį maišant magnetiniu maišikliu kambario temperatūroje (< 25 °C) supilama pusė mišinio, paruošto iš 4 g (0,0377 mol) benzenkarbaldehido ir 1,1 g (0,019 mol) acetono. Po 2–3 min. tirpalas susidrumsčia ir susidaro nuosėdos. Pamašius 15 min., supilama likusi benzenkarbaldehido ir acetono mišinio dalis ir maišoma dar 0,5 val. Išsiskyrusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu ir kristalinamos iš 2-propanolio. Lyd. t. 110–111 °C.

Vietoje acetono naudojant ciklopentanoną, susidaro junginys, kurio lyd. t. 192–154 °C, o cikloheksanoną – junginys, kurio lyd. t. 116–117 °C.

### 8.37. LABORATORINIS DARBAS

#### *N*-cinamil-3-nitroanilinas



*Imino susidarymas ir jo redukcija natrio borhidridu.*

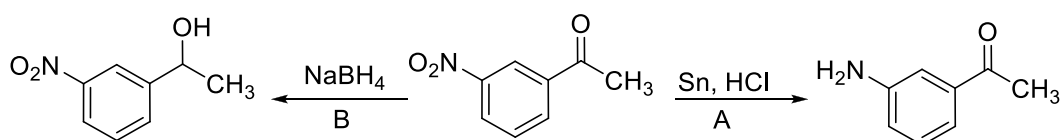
Į 100 ml apvaliadugnę kolbą pilama 2,77 ml (0,022 mol) cinamono aldehido, beriama 2,76 g (0,02mol) 3-nitroanilino ir pilama 25 ml cikloheksano. Prie kolbos montuojama distiliavimo aparatūra. Reakcijos mišinys kaitinamas vandens vonioje, kartu distiliuojant į matavimo cilindrą cikloheksaną (atsargiai – degus!). Per 25–30 min. nudistiliuojama didžioji dalis cikloheksano (apie 20–25 ml). Pradėjus lėčiau distiliuotis, nustojama šildyti, reakcijos mišinys šiek tiek atvėsinaamas ir į jį pripilama dar 25 ml cikloheksano. Įmetus kelis naujus virimo agentus, vėl kaitinama, distiliuojant cikloheksaną. Jam nustojus distiliuotis, daugiau nekaitinama.

Kol distiliuojama, bet ne anksčiau 5–10 min. prieš jo panaudojimą, paruošiamas 0,76 g (0,02 mol) NaBH<sub>4</sub> tirpalas 15 ml metanolio. Pabaigus distiliuoti, pipete paimama 0,5 ml reakcijos mišinio ir sulašinama į mėgintuvėlį, į kurį dar įpilama 3–4 ml metanolio. Truputį pamaišius, bandinys įdedamas į ledo vonią. Susidaręs iminas – *N*-cinamiliden-3-nitroanilinas – nufiltruojamas. Lyd. t. 92–93 °C.

Į distiliavimo liekaną pilama 20 ml metanolio, prie kolbos prijungiamas grįžtamasis kondensatorius ir supilamas NaBH<sub>4</sub> tirpalas metanolyje. Reakcijos mišinys kaitinamas 15 min., atvėsinaamas iki kambario temperatūros, išpilamas į 50 ml vandens ir paliekamas 10–15 min. pastovėti, retkarčiais pamaišant. Susidariusios oranžinės nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu ir kristalinamos iš 2-propanolio ir vandens mišinio. Lyd. t. 106–107 °C.

## 8.38. LABORATORINIS DARBAS

### 3-Nitroacetofenono redukcija



*Selektyvi 3-nitroacetofenono nitro- arba karbonilgrupės redukcija.*

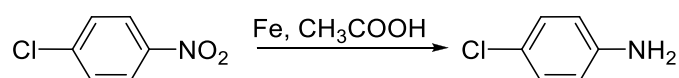
**A. 3-Aminoacetofenonas. Traukos spintoje!** Į apvaliadugnę 100 ml kolbą su grįžtamuoju kondensatoriumi beriama 2 g (0,0121 mol) 3-nitroacetofenono, 4 g (0,0337) alavo granulių ir pilama 40 ml 10 % HCl (jei nėra paruoštos tokios koncentracijos rūgštis, imama 11 ml koncentruotos HCl ir 29 ml vandens). Reakcijos mišinys virinamas 1 val. (**stebėkite, kad reakcijos mišinys virtų pakankamai energingai, nes kitaip gali likti nesureagavusio pradinio junginio!**), tada aušinamas iki kambario temperatūros (kad greičiau atauštų, kolba pavardinama į šalto vandens vonią). Ataušintas reakcijos mišinys perpilamas į stiklinę (jei liko nesureagavusio alavo, jis paliekamas kolboje). Paruošiamas NaOH vandeninis tirpalas (10 g NaOH ištirpinama 24 ml vandens), kuris supilamas į reakcijos mišinį, maišoma stikline lazdele bei šaldoma vandens ir ledo vonioje. Susidariusios geltonos nuosėdos filtruojamos, plaunamos 5 ml šalto vandens, perkeliamos nuo filtro į stiklinę arba Erlenmejerio kolbą ir vėl tirpinamos minimaliame verdančio vandens

kiekyje (apie 30–40 ml), kad susidaręs produktas būtų atskirtas nuo karštame vandenyje netirpių alavo druskų (**kaitinkite atsargiai, prilaikydami stiklinėlę ir maišydami stikline lazdele, kol geltonos produkto nuosėdos ištirpsta, o lieka neištirpusios tik smulkios pilkos neorganinės nuosėdos**). Karšta suspensija filtruojama, filtratas iš Bunzeno kolbos, kurioje jau pradeda kristintis produktas, perpilamas į stiklinę ir ataušinamas vandens ir ledo vonioje. Susidariusios nuosėdos filtruojamos ir džiovinamos ore iki pastovaus svorio. Išdžiūvusi medžiaga pasverinama, apskaičiuojama išeiga, nustatoma lydymosi temperatūra ir plonasluoksne chromatografija patikrinamas medžiagos grynumas (lyginama su pradiniu junginiu; eliuentas –  $\text{CHCl}_3$  :  $\text{EtOAc}$  = 4 : 1). Lyd. t. 96–97 °C.

**B. 1-(3-Nitrofenil)etanolis.** 100 ml trikaklėje arba Erlenmejerio kolbutėje su grįžtamuoju kondensatoriumi ir magnetiniu maišikliu intensyviai maišant kambario temperatūroje 30 ml metanolio tirpinama 2 g (0,0121 mol) 3-nitroacetofenono (ištirpsta nepilnai). Į gautą suspensiją dalimis per 10 min. suberiama 0,6 g (0,016 mol)  $\text{NaBH}_4$ , tada pamaišoma dar 20 min. Į reakcijos mišinį pripilama 20 ml vandens ir maišant pakaitinama iki virimo. Reakcijos mišinys ataušinamas iki kambario temperatūros, supilamas į dalijamąjį piltuvą ir ekstrahuojamas chloroformu (2 x 25 ml). Atskirtas chloroforminis ekstraktas džiovinamas bevandeniu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (berinama daug džioviklio ir maišoma stikline lazdele, kol tirpalas pradeda skaidrėti, tada palaikoma dar 10 min.). Chloroformo tirpalas nupilamas nuo džioviklio į apvaliadugnę šlifinę kolbą, tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu, likusi gelsva alyva kristalinama iš tolueno ir heksano (arba oktano) mišinio: alyva perpilama į nedidelę stiklinėlę, pilama apie 5 ml tolueno ir užvirinama; nukėlus stiklinėlę nuo elektrinės viryklės, į karštą tirpalą maišant lašinama heksano (arba oktano), kol tirpalas pradeda drumstis; tirpalas paliekamas lėtai aušti, vėliau gerai atšaldomas vandens ir ledo vonioje. Jei susidarė alyva, ji šaldoma ir trinama lazdele, kol sukietėja. Nuosėdos filtruojamos, naudojant stiklinį filtrą arba piltuvėlį su Vilšteterio adata, plaunamos šaltu heksanu (arba oktanu) ir džiovinamos ore iki pastovaus svorio. Išdžiūvusi medžiaga pasverinama, apskaičiuojama išeiga, nustatoma lydymosi temperatūra ir plonasluoksne chromatografija patikrinamas medžiagos grynumas (lyginama su pradiniu junginiu; eliuentas –  $\text{CHCl}_3$  :  $\text{EtOAc}$  = 10 : 1). Lyd. t. 62 °C.

## 8.39. LABORATORINIS DARBAS

### 4-Chloranilinas



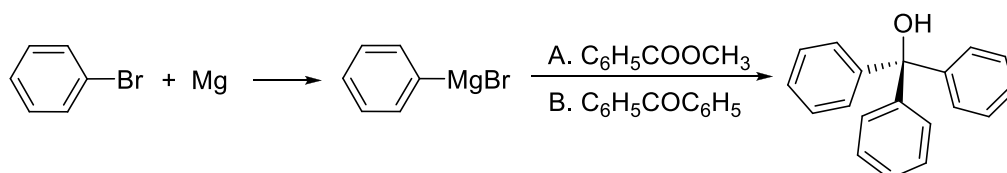
*Nitrogrupės redukcija į aminogrupę.*

**Traukos spintoje!** Į trikaklę 100 apvaliadugnę kolbą su mechaniniu maišikliu ir grįžtamuoju kondensatoriumi pilama 50 ml vandens ir 1,5 ml 40 % acto rūgšties. Mišinys užvirinamas ir

maišant dalimis sudedama 10 g geležies drožlių ar miltelių, iš kurių pašalinti riebalai. Sudėjus geležį, po 15 min., virinant ir maišant, pamažu sudedama 5,2 g (0,033 mol) 4-chloronitrobenzeno. Reakcija užtrunka apie 1,5 val. Tada mišinys atšaldomas iki 75 °C, pridedama 2,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ir virinama 15 min. Susidaręs 4-chloranilinas distiluojamas vandens garais. Kadangi 4-chloranilino lyd. t. yra 70–71 °C, jis gali pradėti kristalintis kondensatoriaus viduje. Kad jis neužsikimštų, distiliacijos metu reikia reguliuoti vandens tekėjimo greitį. Pastebėjus kondensatoriaus viduje kristalus, vandens tekėjimo greitį reikia sulėtinti. Po distiliavimo 4-chloranilino kristalai filtruojami ir kristalinami iš 2-propanolio ir vandens mišinio. 4-Chloranilinas ištirpinamas 20 ml 2-propanolio ir į šaltą tirpalą pamažu pilamas vanduo. Lyd. t. 70–71 °C.

## 8.40. LABORATORINIS DARBAS

### Trifenilmetanolis



*Tretinio alkoholio susidarymas reaguojant Grinjaro reagentui su esteriu (A metodas) arba ketonu (B metodas).*

**Visa šioje reakcijoje naudojama aparatūra turi būti sausa ir sandari – drėgnoje Grinjaro reakcija nevyksta, o iš nesandarios gali išgaruoti eteris!**

**Jei naudojamas pačių anksčiau susintetintas metilbenzenkarboksilatas, pagal turimą jo kiekį perskaičiuojami visų kitų reagentų kiekiai.**

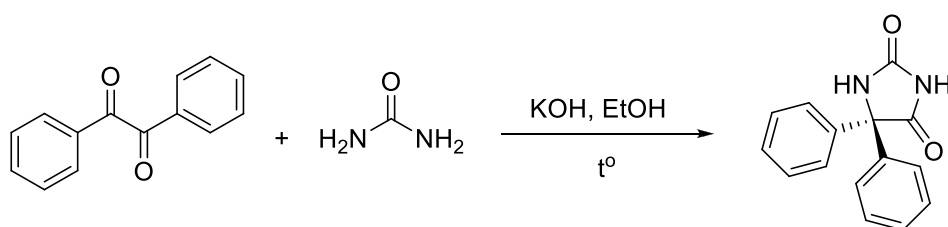
Trikaklė 100 ml kolba pritvirtinama virš magnetinės maišyklės. Į vieną kolbos kaklelį įstatomas grįžtamasis kondensatorius su kalcio chlorido vamzdeliu, į antrąjį – lašinamasis piltuvas, trečiasis užkemšamas kamšteliu. Į kolbą įberiami keli maži jodo kristaliukai ir 0,96 g (0,04 mol) susmulkintų magnio drožlių (**magnetuką į kolbą įmesite vėliau, kai paruošite Grinjaro reagentą**). Kolba kaitinama, kol virš magnio pasirodo violetiniai garai (aktyvinamas magnis). Tada iš po kolbos ištraukiama magnetinė maišyklė, kad ji truputį atvėstų ir per lašinamąjį piltuvą supilama maždaug ketvirtadalis mišinio (apie 5 ml), paruošto iš 6,3 g (0,04 mol) brombenzeno ir 12 ml absoliutaus eterio (**šis mišinys turi būti paruoštas iš anksto!**). Reakcijos mišinys pašildomas iki virimo, kol prasideda egzoterminė reakcija, o tada į kolbą sulašinamas likęs brombenzeno ir eterio mišinys tokiu greičiu, kad reakcijos mišinys lėtai virtų. Sulašinus visą brombenzeno tirpalą, mišinys maišant virinamas, kol magnis beveik ištirpsta (ne ilgiau kaip 1 val.).

Paruoštas Grinjaro reagentas atšaldomas ir į jį maišant magnetine maišykle sulašinamas mišinys iš 2,32 g (0,017 mol) metilbenzenkarboksilato ir 5 ml absoliutaus eterio (A metodas) arba

tirpalas 6,2 g (0,034 mol) benzofenono 15 ml absoliutaus eterio (**B** metodas). Paskui maišant virinama 1 val. (trumpiau, jei reakcijos mišinys sukietėja ir nebesimaišo). Pasibaigus reakcijai, kolba atšaldoma ir maišant sulašinamas 5 g amonio chlorido tirpalas 20 ml vandens. **Toki reakcijos mišinį galima palikti iki kito karto.** Tada mišinys perpilamas į apvaliadugnę kolbą ir distiliuojamas vandens garais (nusidistiluoja eteris bei nedidelis kiekis nesureagavusio brombenzeno ir difenilo, šalutinio reakcijos produkto). Likęs distiliavimo kolboje trifenilmetanolis filtruojamas ir nedžiovintas kristalinamas iš 2-propanolio. Medžiagos grynumas patikrinamas plonasluoksne chromatografija (eliuentas – oktanas : etilacetatas = 1 : 1). Lyd. t. 161–163 °C.

## 8.41. LABORATORINIS DARBAS

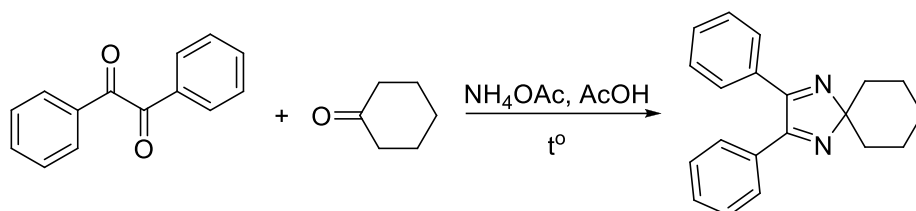
### 5,5-Difenilimidazolidin-2,4-dionas (5,5-difenilhidantoinas)



Apvaliadugnėje 50 ml kolbutėje su grįžtamoju kondensatoriumi 20 ml etanolio ištirpinama 1 g (0,0047 mol) benzilo ir 0,5 g (0,0084 mol) karbamido. Į susidariusį tirpalą pilama 3 ml 9,4 M etanolinio KOH tirpalo ir kaitinama vandens vonioje 2 val. Paskui reakcijos mišinys ataušinamas, jei yra nuosėdų, jos filtruojamos, o filtratas supilamas į stiklinę ir praskiedžiamas 70 ml vandens. Tirpalas rūgštinamas 10 % HCl iki pH 4–5, stiklinę šaldant ledo vonioje. Susidariusios nuosėdos filtruojamos ir kristalinamos iš 2-propanolio. Lyd. t. 284–285 °C.

## 8.42. LABORATORINIS DARBAS

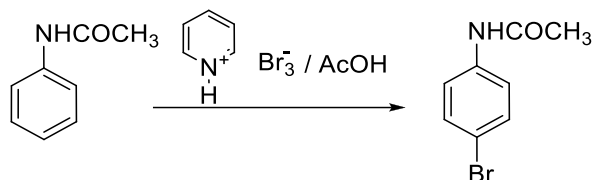
### 2,2-Spirocikloheksan-4,5-difenil-2H-imidazolas



Apvaliadugnėje 10 ml kolbutėje su grįžtamoju kondensatoriumi maišant magnetiniu maišikliu 1,5 val. virinamas 1,6 g (0,0018 mol) benzilo, 1,4 g (0,0018 mol) amonio acetato, 1,8 g (0,018 mol) cikloheksanono ir 1,1 g ledinės acto rūgšties mišinys. Paskui dar karštas reakcijos mišinys išpilamas į 20 ml ledinio vandens. Po kurio laiko susidarę kristalai filtruojami, kelis kartus plaunami vandeniu ir kristalinami iš 2-propanolio. Lyd. t. 107–108 °C.

## 8.43. LABORATORINIS DARBAS

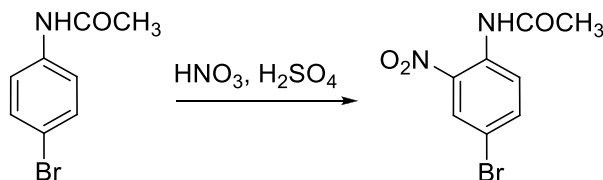
### 4-Bromacetanilidas



Į 50 ml apvaliadugnę kolbutę pilama 18 ml ledinės acto rūgšties ir joje ištirpinama 2 g (0,014 mol) acetanilido (**8.6** laboratorinis darbas, 59 psl.). Tada beriama 5,6 g (0,0175 mol) piridinio bromido perbromido. Reakcijos mišinys maišant magnetiniu maišikliu kaitinamas 60 °C temperatūros vandens vonioje 10 min. Tada reakcijos mišinys išpilamas į 50 ml vandens ir 10 ml sotaus natrio bisulfito (NaHSO<sub>3</sub>) tirpalą. Jei oranžinė spalva neišnyksta, įlašinami dar keli bisulfito lašai, gerai išmaišoma ir šaldoma vandens vonioje 5 min. Iškritę kristalai filtruojami, plaunami 2 x 10 ml vandens ir kristalinami iš 2-propanolio ir vandens mišinio (7 : 3). Lyd. t. 165–169 °C.

## 8.44. LABORATORINIS DARBAS

### 4-Brom-2-nitroacetanilidas

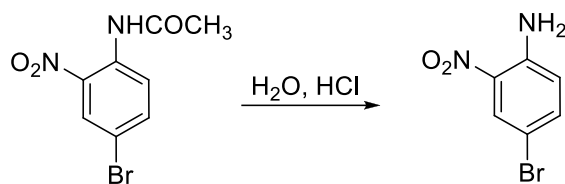


Į trikaklę kolbą su magnetiniu maišikliu pilama 30 ml koncentruotos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir ištirpinama joje 2,2 g (0.01 mol) 4-bromoacetanilido (galima švelniai pakaitinti). Reakcijos mišinys maišomas ir šaldomas ledo vonioje. Paruošiamas nitravimo mišinys iš 1,5 ml koncentruotos HNO<sub>3</sub> ir 2,5 ml koncentruotos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kuris taip pat atšaldomas ledo vonioje ir lašintuvu iš ledo sulašinamas į maišomą reakcijos mišinį taip, kad temperatūra nepakiltų virš 15 °C. Viską sulašinus, mišinys maišomas dar 15 min. šaldant ledo vonioje ir išpilamas į 80 g ledo. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos lediniu vandeniu, kristalinamos iš 2-propanolio ir vandens mišinio (1 : 1). Lyd. t. 102-104 °C.



## 8.45. LABORATORINIS DARBAS

### 4-Brom-2-nitroanilinas



**Traukos spintoje!** Į 25 ml Erlenmejerio kolbutę su grįžtamuju kondensatoriumi beriamas 1,4 g (0,0054 mol) 4-brom-2-nitroacetanilido, pilama 8 ml vandens ir 10 ml koncentruotos HCl. Mišinys švelniai virinamas 10 min. ir maišant išpilamas į 50 ml ledinio vandens ir 12 ml amoniako mišinį. Jei mišinio terpė nėra šarminė, pilama dar amoniako ir šaldoma vandens ir ledo vonioje 5 min. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos lediniu vandeniu ir kristalinamos iš 2-propanolio ir vandens mišinio (1 : 1). Lyd. t. 110–113°C.

## 9. LITERATŪRINIAI DARBAI

Atliekantiems antrojo pusmečio eksperimentinius darbus studentams skiriamas literatūrinis darbas. Žinodamas organinio junginio pavadinimą ir cheminę formulę, studentas surenka visą prieinamą informaciją apie šio junginio fizikines ir chemines savybes bei sintezės būdus, susistemina ir aprašo. Kartais, pasikonsultavęs su dėstytoju ir parinkęs optimaliausią sintezės variantą, šį junginį ir susintetina.

Pirmiausia peržiūrimi paprasčiausi leidiniai – įvairūs žinynai: bibliotekoje esantis anglų kalba išleistas 5 tomų žodynas *Dictionary of Organic Compounds*, turintis dar 2 rodyklių tomus, bei rusų kalba išleistas nuorodų žinynas *Указатель препаративных синтезов органических соединений*. Kartais vertingos informacijos galima rasti ir vokiečių kalba išleistame 9 tomų (6 bendrieji tomai ir 3 specialieji) žodyne *Chemie Lexikon*. Ieškant informacijos apie kurį nors junginį, pirmiausia reikėtų užsirašyti jo molekulinę formulę bei pavadinimą arba kelis galimus jo variantus. Jei naudojamas pirmuoju žodynu, geriausia iš pradžių pagal formulių rodyklę (*Molecular formula index*) atrasti ieškomo junginio pavadinimą atitinkantį junginį rodyklėje ir pagal prie šio junginio esančią nuorodą surasti junginio aprašymą pagrindiniuose žodyno tomuose. Čia pateikiamos junginių formulės, pagrindinės konstantos, duomenys apie biologinį aktyvumą bei nuorodos į pirminius literatūros šaltinius (skliausteliuose atitinkamais sutrumpinimais nurodyta, kokia informacija apie junginį yra tame literatūros šaltinyje – sintezė, spektrų duomenys ir pan.). Toliau informacijos apie dominantį junginį ieškoma nurodytuose literatūros šaltiniuose, aišku, jei jie yra prieinami. Antrasis žinynas (rusų kalba) yra gerokai mažesnis, tačiau informacijos paieška yra panaši. Čia taip pat pagal junginio molekulinę formulę ir pavadinimą atrandama nuoroda į atitinkamą literatūrą. Vokiškajame žodyne galima paieška tik pagal junginio pavadinimą (vokiečių kalba).

Jei šiuose leidiniuose nerandama informacijos apie dominančius junginius arba jos nepakankama, toliau ieškoma referatyviniuose leidiniuose. Chemijos fakulteto bibliotekoje yra 3 tokie leidiniai: *Chemical Abstracts* (anglų kalba), *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie* (vokiečių kalba) ir *Реферативный Журнал Химия* (rusų kalba).

Populiariausias ir informatyviausias iš jų yra *Chemical Abstracts (CA)*. Šis leidinys referuoja mokslines publikacijas, patentus ir kitą spausdintą cheminę medžiagą. Praktiškai visi šio referatyvinio žurnalo komplektai su įvairiomis rodyklėmis – autorinėmis, dalykinėmis, formulių, patentų ir kt. – mūsų bibliotekoje yra nuo 1923 iki 1994 metų imtinai. Žinant junginio molekulinę formulę ir pavadinimą, paprasčiausia informacijos apie jį ieškoti formulinėse rodyklėse. Pačios pirmosios rodyklės apima 1920–1946 metus, kitos – 1947–1956, o visos likusios – po 5 metus. Sakykime, kad prie mus dominančio junginio pavadinimo rodyklėje parašyta: **80:12175e**. Pirmasis

ryškesnis skaičius nurodo CA tomo numerį, antrasis – santraukos numerį (raidė patikslina jos vietą puslapyje). Suradus nurodytą referatą **80** CA tome, išsiaiškinama, ar jame yra mus dominančios informacijos, ir, jei yra prieinamas, būtinai peržiūrimas referuojamas šaltinis.

Jei mus dominantis junginys pirmą kartą susintetintas pakankamai seniai (iki 1929 metų) duomenų apie jį galima rasti vokiškajame *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (B)*. Mūsų bibliotekoje yra sukomplektuotas šio leidinio pagrindinis leidimas (*Hauptwerk, H*, apima literatūrą iki 1909 m.), du papildomi leidimai (*1. Ergänzungswerk, E I* ir *2. Ergänzungswerk, E II*, apima literatūrą iki 1929 m.) bei dalis trečiojo papildomo leidimo tomų. Geriausiai tinkanti rodyklė mūsų atveju būtų *E II* 29 tomas, kuriame, pavyzdžiui, prie indigo ( $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ) pavadinimo rašoma: “Indigo **24** 417, I 370, II 233”. Tai reiškia, kad informaciją apie indigą galima rasti visų leidimų 24 tomuose: pagrindinio leidimo – 417 p., *E I* – 370 p., *E II* – 233 p. Suradus nurodytas vietas, jei aptikti duomenys nėra pakankamai išsamūs ir jei yra tokia galimybė, būtinai peržiūrima nurodyta originalioji literatūra.

Kai kuriais atvejais patogiu naudotis rusiškuoju *Реферативный Журнал Химия (РЖХ)*. Kartais jis išsamiau nei kiti referatyviniai žurnalai aprašo sintezę, ir tų duomenų gali pakakti jai pakartoti. Mūsų bibliotekoje yra beveik visi 1953–1994 m. šių leidinių komplektai. Atitinkamose formulių rodyklėse (Формульный указатель) prie junginio pavadinimo yra nuoroda į tam tikrą pagrindinio leidinio vietą bei patikslinta, kokio pobūdžio ta informacija (sintezė, savybės ir pan.). Kadangi rodyklės apima tik vienerius metus, tai prie junginio pavadinimo esanti, pvz., nuoroda 5 Ж 22 reiškia, kad mus dominanti informacija bus tų pačių metų 5 numerio ж raidės 22 referate.

Daug medžiagos apie organinių junginių sintezę yra sukaupta ir apibendrinta internete. Deja, ne visa ši informacija yra laisvai prieinama, tačiau ir tai, kas mums pasiekama, gali padėti surasti reikiamus norimo junginio sintezės būdus bei metodikas.

Chemikams skirta didžiulė svetainė *Chemweb* (reikia registruotis) turi atskirą skyrių, skirtą organinei chemijai, kurioje jau galima atlikti dominančio junginio paiešką pagal molekulinę formulę: **<http://www.chemweb.com/organic>**

Čia galima rasti ir jau minėtos *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Beilstein Abstracts* internetinį variantą: **<http://www.chemweb.com/databases/belabs>**

Vilniaus universitetui yra prieinama ir *Science Direct* duomenų bazė, kur galima rasti organinei chemijai skirtus naujausius periodinius leidinius:

<http://www.sciencedirect.com/science/jrnlallbooks/sub/chemistry/a>

Reikia paminėti visiškai prieinamą daugiatomicio leidinio *Organic Syntheses* internetinį variantą, kuriame galima ieškoti tiek pagal pamatinį žodį, tiek pagal molekulinę formulę. Jame galima rasti daugelio paprastų, plačiai naudojamų organinių junginių sintezių metodikas:

<http://www.orgsyn.org>

Šiuo metu VU Chemijos fakultete yra prenumeruojama REAXYS organinės chemijos duomenų bazė. Per VPN prie jos galima jungtis ir iš namų. Ja naudojantis, galima surinkti visą reikiamą informaciją tiek apie norimo junginio sintezę, tiek ir apie jo savybes:

<https://www.reaxys.com/reaxys/secured/search.do>

**Literatūriniame darbe turi būti nurodyta:**

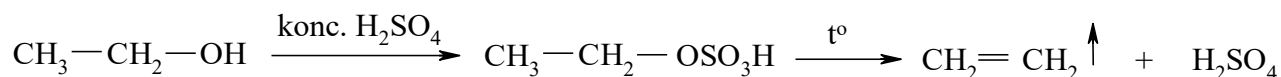
1. Junginio pavadinimas, formulė, fizikinės konstantos (lyd. t., vir. t., lūžio rodiklis ir t. t.), tirpumas, kristalinimo tirpiklis, nuodingumas.
2. Sintezės metodų aprašymai, reakcijų lygtys.
3. Tų metodų aptarimas (kiek stadijų, kokia išeiga, ar prieinami reagentai, jų kaina ir pan.).
4. Pasirinktas vienas sintezės kelias.
5. Pagal pasirinktą kelią parašytos sintezių metodikos, pasirenkant tokius pradinių medžiagų kiekius (atsižvelgiant į kiekvienos stadijos išeigą), kad būtų susintetinta **2 g** galutinio junginio.
6. Literatūros sąrašas. Jame turi būti nurodyti konkretūs straipsniai, o ne internetiniai puslapiai.

## 10. BŪDINGOS FUNKCINIŲ GRUPIŲ REAKCIJOS

### 10.1. Eteno sintezė ir savybės

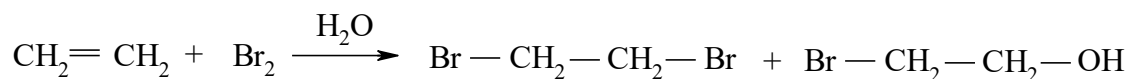
1. Paruošiami 2 mėgintuvėliai (mažesnieji) su reagentais: į pirmąjį pilama 1 ml bromo vandens, į antrąjį – 1 ml 0,03 M KMnO<sub>4</sub> tirpalo.

2. Į trečiąjį mėgintuvėlį (didesnįjį) pilama 2 ml koncentruotos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 ml etanolio ir įberiamas žiupsnelis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Maišantis etanoliumi su sieros rūgštimi, susidaro etanolio ir sieros rūgšties esteris, kurį kaitinant susidaro etenas:

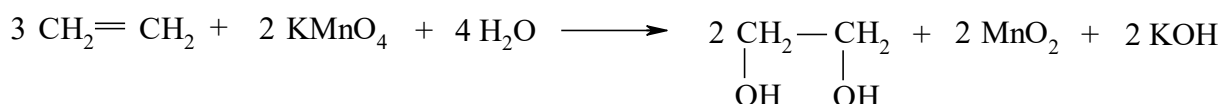


3. Trečiasis mėgintuvėlis su reakcijos mišiniu užkemšamas kamščiu su lenktu dujų vamzdeliu ir pradamas kaitinti virš karštos elektrinės viryklės (pakreipus kampu ir liečiant viryklės paviršių).

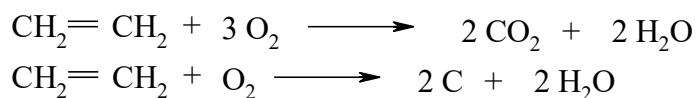
4. Palaukus kelias minutes, kol reakcijos mišinys įkaista ir pradeda skirti dujos, dujų vamzdelio galas panardinamas į pirmąjį mėgintuvėlį su bromo vandeniu ir laikomas, kol pasikeičia tirpalo spalva (*kaip ir kodėl?*):



5. Nenustojus kaitinti, dujų vamzdelio galas panardinamas į antrąjį mėgintuvėlį su kalio permanganato tirpalu ir laikomas, kol spalva taip pat pasikeičia (gali atsirasti rudų nuosėdų) (*kodėl?*):



6. Vamzdelis ištraukiamas iš tirpalo, o reakcijos mišinys kaitinamas toliau. Prikūšus degantį degtuką prie vamzdelio galo, padegamos eteno dujos:

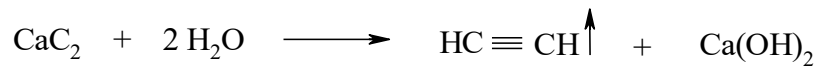


*Kokia liepsna dega etenas?*

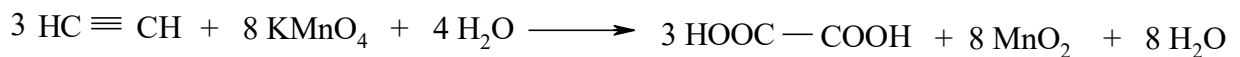
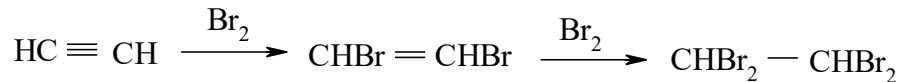
### 10.2. Etino sintezė ir savybės

1. Paruošiami 2 mėgintuvėliai (mažesnieji) su reagentais: į pirmąjį pilama 1 ml bromo vandens, į antrąjį – 1 ml 0,03 M KMnO<sub>4</sub> tirpalo.

2. Į trečiąjį didesnįjį mėgintuvėlį įmetamas nedidelis gabalėlis kalcio karbido ir užpylus ant jo 2 ml vandens, greitai užkemšama kamščiu su lenktu dujų vamzdeliu. Kalcio karbidui reaguojant su vandeniu, susidaro etinas:

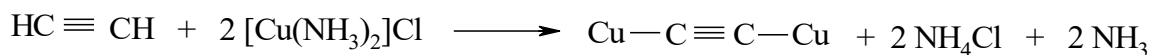


3. Etino dujos leidžiamos į mėgintuvėlius su  $\text{Br}_2$  ir  $\text{KMnO}_4$  tirpalais, kol jų spalvos pasikeičia (*kaip ir kodėl?*):



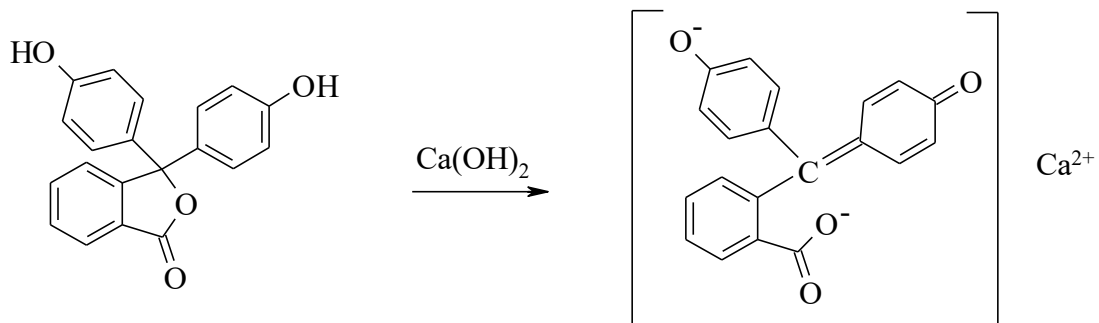
Jei etinas nustoja skirtis, reikia dar įdėti karbido ir užlašinti vandens.

4. Į trečiojo mėgintuvėlio su reakcijos mišiniu angą (ištraukus kamštį su dujų vamzdeliu) įkišama filtravimo popieriaus juostelė, sudrėkinta vario (I) chlorido amoniakiniu tirpalu:



***Kokią spalvą ir kodėl įgyja juostelė?***

5. Kai etinas nustoja skirtis, į trečiąjį mėgintuvėlį su reakcijos mišiniu įlašinamas 1 lašas fenolfaleino tirpalo:

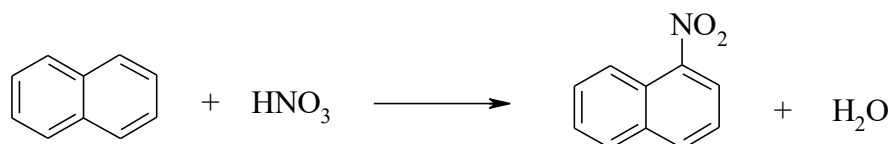


***Kokią spalvą ir kodėl jis įgauna?***

### 10.3. Naftaleno nitrinimas

1. Į sausą mėgintuvėlį įberiami keli kristalėliai naftaleno ir įlašinami 3–5 lašai koncentruotos  $\text{HNO}_3$ .

2. Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu su oro kondensatoriumi, supurtomas ir kaitinamas verdančio vandens vonioje, kol naftalenas ištirpsta (5–10 min.), o mišinio viršuje atsiranda oranžinės alyvos sluoksnelis:

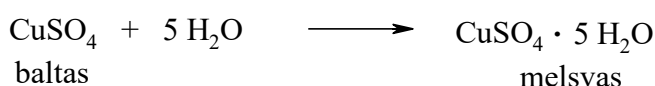


3. Reakcijos mišinys aušinamas šaltu vandeniu, į ataušintą mišinį pilami 5 ml šalto vandens. Oranžinės alyvos sluoksnelis nusileidžia ant mėgintuvėlio dugno ir sukietėja.

***Koks požymis patvirtina  $\alpha$ -nitronaftaleno susidarymą?***

#### **10.4. Absoliutaus etanolio gavimas**

Į sausą mėgintuvėlį įberiamas žiupsnelis baltų bevandenio  $\text{CuSO}_4$  miltelių, pilama 2–3 ml etanolio, suplakama ir paliekama nusistoti. Vario sulfatas, sudarydamas su vandeniu kristalhidratą, suriša jį, ir taip gaunamas absoliutus (bevandenis) etanolis:

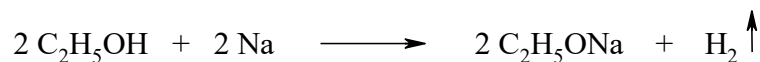


***Kodėl alkoholio nuo vandens neįmanoma atskirti frakcinės distiliacijos būdu?***

#### **10.5. Alkoksidių susidarymas ir hidrolizė**

10.4 bandyme gautas absoliutus etanolis atsargiai nupilamas nuo vario sulfato miltelių į sausą didesnį mėgintuvėlį.

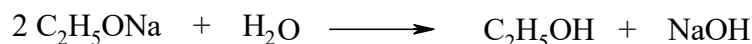
2. Į etanolį įmetamas mažas natrio gabalėlis, o mėgintuvėlio anga užkemšama nykščiu. Vyksta reakcija, kurios metu skiriasi dujos (*kokios?*):



Kai dėl susikaupusių dujų pirštą sunku išlaikyti, jis staigiai atitraukiamas ir tuo pačiu metu prie mėgintuvėlio angos prikišamas degantis degtukas.

***Kas įvyksta ir kodėl?***

3. Sureagavus visam natriui, į susidariusį reakcijos mišinį pilama 1–2 ml distiliuoto vandens:

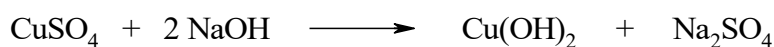


Į gautą tirpalą įlašinamas 1 lašas fenolftaleino tirpalo.

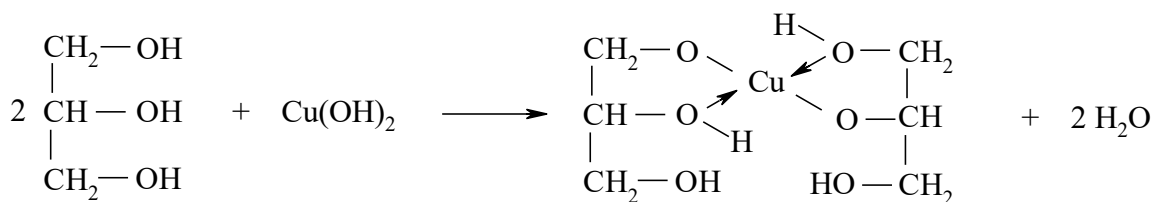
***Kokia spalva ir kodėl nusidažo tirpalas?***

#### **10.6. Polihidroksilių alkoholių rūgštinės savybės**

1. Į mėgintuvėlį įlašinama po 5 lašus 0,1 M  $\text{CuSO}_4$  ir 2 M NaOH tirpalų. Supurčius, atsiranda nuosėdų (*kokio junginio?*):



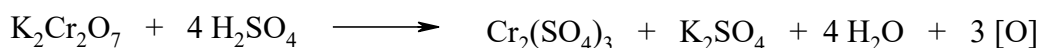
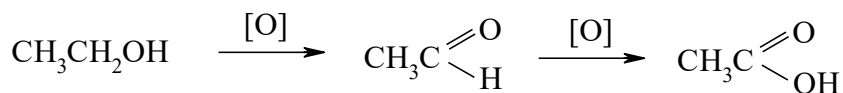
2. Į gautą mišinį įlašinami 2 lašai glicerolio ir supurtoma:



**Kokios spalvos junginys susidarė? Ar visus polihidroksilius alkoholius galima atpažinti šia reakcija?**

### 10.7. Alkoholių oksidacija

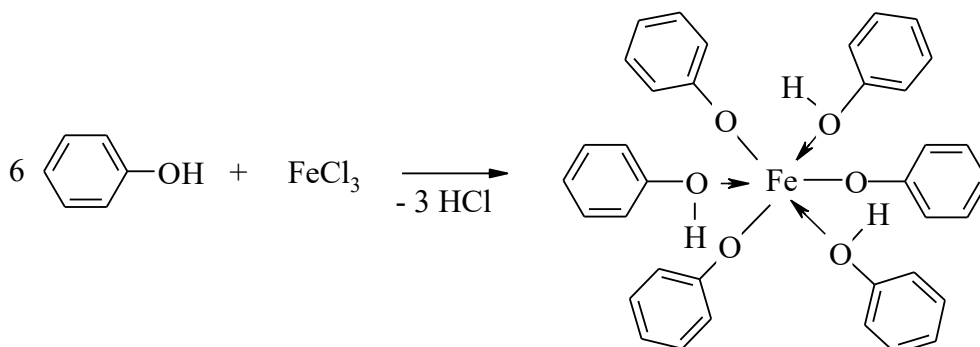
- Į du didesnius mėgintuvėlius pilama po 1 ml 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir po 0,5 ml etanolio.
- Į pirmąjį mėgintuvėlį pilama 1 ml 0,2 M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tirpalo, o į antrąjį – 1 ml 0,03 M KMnO<sub>4</sub> tirpalo ir sumaišoma.
- Abu mėgintuvėliai kaitinami virš elektrinės viryklės, kol pasikeičia tirpalų spalvos:



**Kaip ir kodėl pasikeitė tirpalų spalvos?**

### 10.8. Fenolių spalvinė reakcija su geležies trichloridu

- Į keletą mėgintuvėlių įlašinama po 0,5 ml 1 % įvairių fenolių (fenolio, rezorcinolio ir pirokatecholio) tirpalų.
- Į visus mėgintuvėlius įlašinama po 1–2 lašus 0,03 M geležies (III) trichlorido tirpalo:

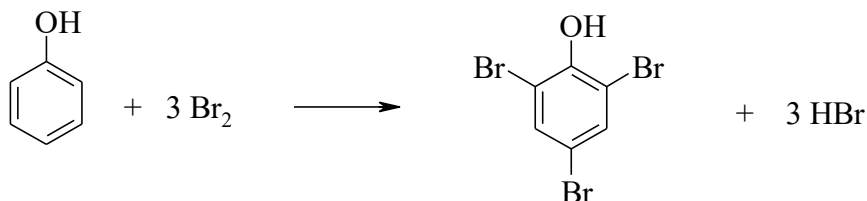


**Kokias spalvas ir kodėl įgyja tirpalai?**



### 10.9. Fenolio brominimas

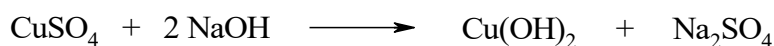
Į mėgintuvėlį pilama 1 ml 5 % fenolio tirpalo ir supurtant lašinamas sotus bromo vandens tirpalas (traukos spintoje!). Bromo vanduo tuoj pat netenka spalvos, o iš tirpalo išsiskiria baltos nuosėdos:



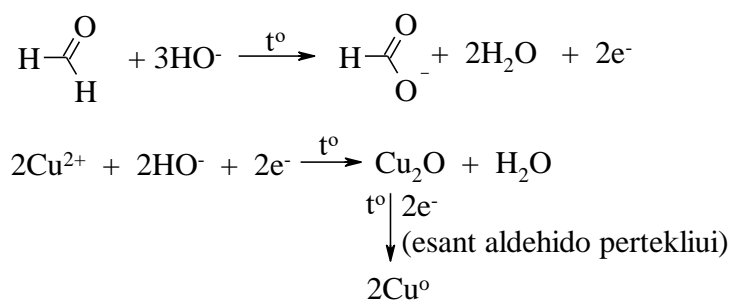
**Kodėl fenolis taip lengvai brominasi?**

### 10.10. Aldehydų oksidacija

1. Į didesnį mėgintuvėlį pilama po 1,5 ml 5 % formaldehido ir 2 M NaOH tirpalų.
2. Į gautą tirpalą supurtant lašinamas 0,1 M CuSO<sub>4</sub> tirpalas, kol susidaro Cu(OH)<sub>2</sub> nuosėdos:



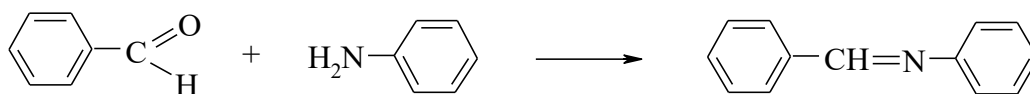
3. Viršutinė mišinio dalis atsargiai, pakreipus mėgintuvėlį ir judinant į šonus, pakaitinama degiklio liepsna iki virimo:



**Kaip ir kodėl keičiasi viršutinio sluoksnio spalva? Kas išsiskiria ant mėgintuvėlio sienelių?**

### 10.11. Šifo bazių sintezė

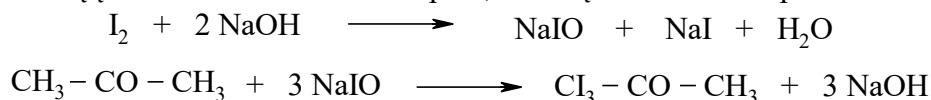
1. Į sausą mėgintuvėlį lašinama po 3 lašus benzenkarbaldehido ir anilino (*labai atidžiai skaičiuokite lašus ir pagalvokite, kodėl čia toks svarbus reaguojančių medžiagų santykis?*).
2. Reakcijos mišinys supurtomas, aušinamas šalto vandens srove ir trinamas stikline lazdele, kad greičiau susidarytų kristalai:



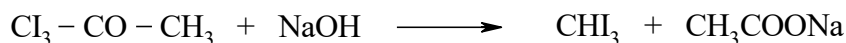
**Koks ir kokios spalvos junginys susidaro? Koks bendras tokio tipo junginių pavadinimas?**

### 10.12. Jodoformo susidarymas iš acetono (haloforminė reakcija)

1. Į mėgintuvėlį įlašinami 3 lašai I<sub>2</sub> / KI tirpalo, 15 lašų 2 M NaOH tirpalo ir 3 lašai acetono:



2. Mėgintuvėlis trinamas tarp delnų:

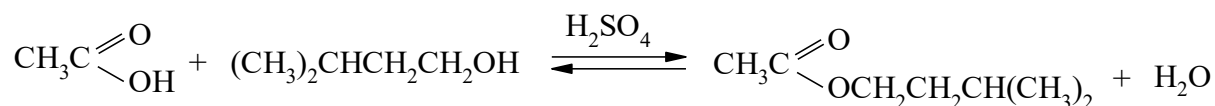


***Kas stebima mėgintuvėlyje? Kokio junginio kristalai susidarė? Atsargiai pauostykite.***

### 10.13. Izopentilacetato sintezė

1. Į sausą mėgintuvėlį įlašinami 3–5 lašai koncentruotos acto rūgšties, 5–8 lašai izopentilo alkoholio ir 1 lašas koncentruotos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

2. Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu su oro kondensatoriumi ir kaitinamas verdančio vandens vonioje 7–10 min.:



3. Reakcijos mišinys ataušinamas ir skiedžiamas 5 ml šalto vandens.

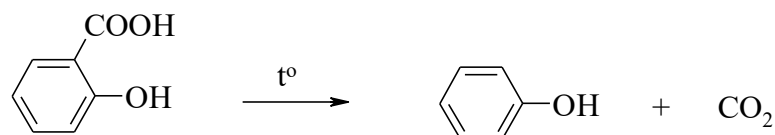
***Ką stebite vandens paviršiuje? Ką primena pasklidęs kvapas? (Uostykite atsargiai – esteris dirgina kvėpavimo takus!).***

### 10.14. Salicilo rūgšties (2-hidroksibenzenkarboksirūgšties) funkcinių grupių nustatymas

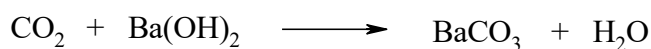
1. Į mažesnį mėgintuvėlį pilama 1 ml sotaus Ba(OH)<sub>2</sub> tirpalo.

2. Į sausą didesnį mėgintuvėlį įberinama apie 3 cm<sup>3</sup> salicilo rūgšties.

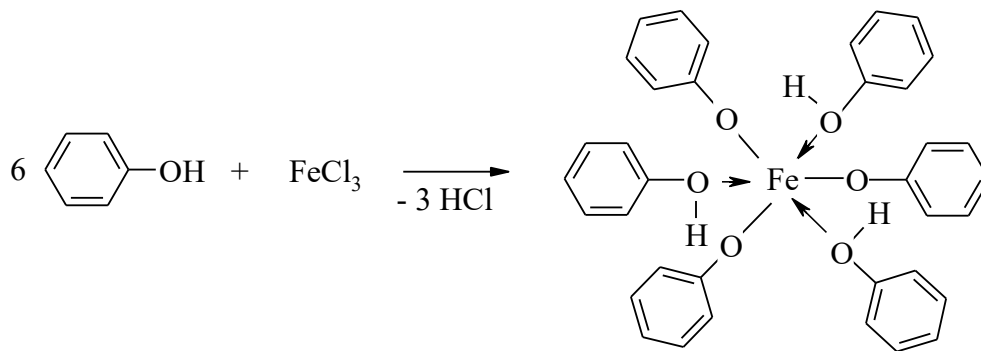
3. Mėgintuvėlis su salicilo rūgštimi užkemšamas kamščiu su lenktu dujų vamzdeliu ir kaitinamas virš labai karštos elektrinės viryklės (pakreipus mėgintuvėlį ir prilietus prie viryklės):



4. Dujų vamzdelio galas panardinamas į mėgintuvėlį su Ba(OH)<sub>2</sub> tirpalu ir laikomas, kol tirpalas susidrumsčia (***kodėl?***):



5. Reakcijos mėgintuvėlis paliekamas šiek tiek atvėsti, tada į jį pilama 3 ml vandens ir lašinamas lašas 0,03 M FeCl<sub>3</sub> tirpalo:



*Kokią spalvą įgavo tirpalas ir kodėl?*

### 10.15. Acetilsalicilo rūgšties (2-acetiloksibenzenkarboksirūgšties) hidrolizė

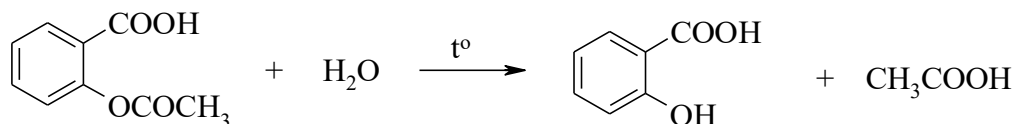
1. Į didesnį mėgintuvėlį beriamas nedidelis žiupsnelis acetilsalicilo rūgšties ir maišant stikline lazdele, bet nekaitinant ištirpinamas 5–6 ml šalto vandens.

2. Pusė tirpalo nupilama į kitą (galima ir mažesnį) mėgintuvėlį.

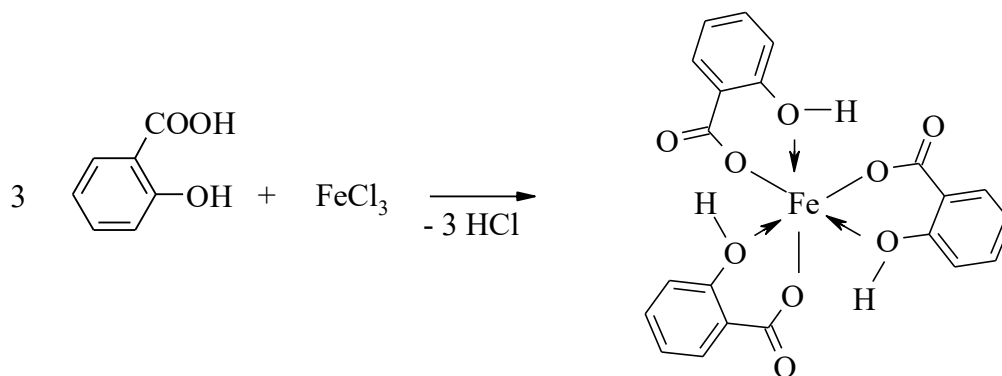
3. Į tirpalą mažesniajame mėgintuvėlyje įlašinamas lašas 0,03 M FeCl<sub>3</sub> tirpalo.

*Ar pasikeitė tirpalo spalva ir kodėl?*

4. Antrasis didesnis mėgintuvėlis kaitinamas virš elektrinės viryklės, kol tirpalas užverda:



5. Į mėgintuvėlį įlašinamas lašas 0,03 M FeCl<sub>3</sub> tirpalo:



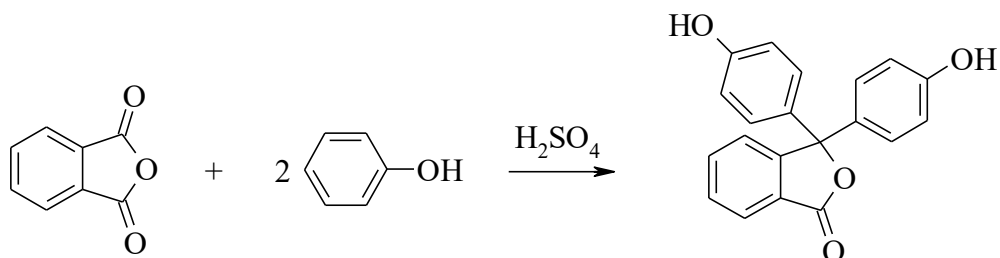
*Kokią spalvą įgavo tirpalas ir kodėl?*

### 10.16. Ftaleinų sintezė

a) fenolftaleino sintezė

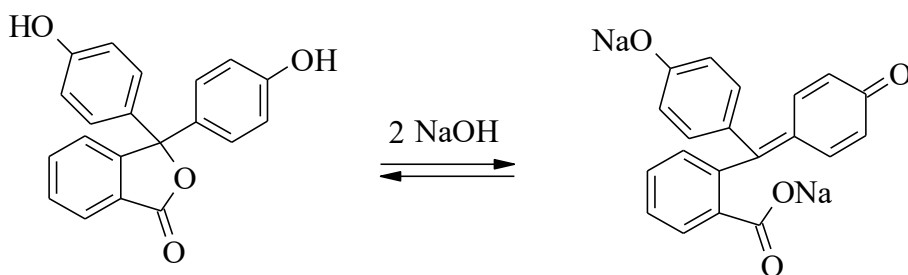
1. Sausame didesniajame mėgintuvėlyje sumaišomi keli ftalio anhidrido kristalai su dvigubai didesniu fenolio kristalų kiekiu ir įlašinami 1–2 lašai koncentruotos  $H_2SO_4$  (**imkite kuo mažesnius kiekius, nes bus sunku išplauti mėgintuvėlius!**).

2. Reakcijos mišinys kaitinamas virš karštos elektrinės viryklės, kol masė išsilydo (1–2 min.) ir įgauna raudoną spalvą:



3. Mėgintuvėlis šiek tiek atvėsinamas (**nekiškite iš karto į šaltą vandenį – gali suskilti!**), į atvėsintą lydalą pilami 5 ml karšto vandens (galima iš čiaupo).

4. Į tuščią mėgintuvėlį nupilama 1 ml gauto vandeninio fenolftaleino tirpalo ir lašinama 2 M NaOH tirpalo, kol tirpalas pakeičia spalvą:

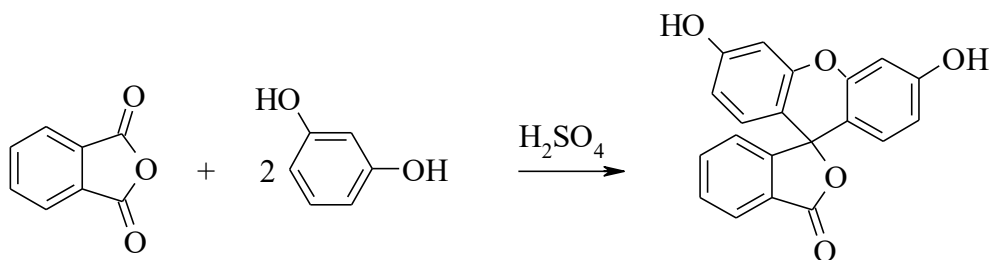


**Kokia spalva stebima mėgintuvėlyje ir kodėl?**

### b) fluoresceino sintezė

1. Sausame didesniajame mėgintuvėlyje sumaišomi keli ftalio anhidrido kristalai su dvigubai didesniu rezorcinolio kristalų kiekiu ir įlašinami 1–2 lašai koncentruotos  $H_2SO_4$  (**nepadauginkite kiekių!**).

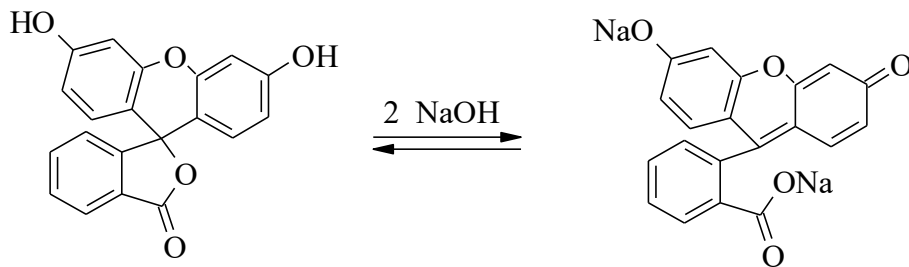
2. Reakcijos mišinys kaitinamas virš karštos elektrinės viryklės, kol masė išsilydo (1–2 min.) ir įgauna raudonai rudą spalvą:



3. Mėgintuvėlis šiek tiek atvėsinamas, į atvėsintą lydalą pilami 5 ml karšto vandens.

4. Į tuščią mėgintuvėlį nupilama 1 ml gauto vandeninio fluoresceino tirpalo ir skiedžiama vandeniu, kol gausis beveik pilnas mėgintuvėlis tirpalo.

5. Įlašinus į šį mėgintuvėlį kelis lašus 2 M NaOH tirpalo, tirpalas pradeda žaliai fluorescuoti:



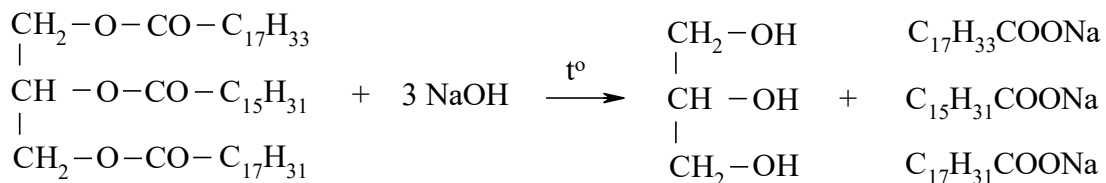
**Pasigrožėkite šiuo reiškiniu UV šviesoje!**

### 10.17. Riebalų hidrolizė ir susidariusių produktų nustatymas

#### a) riebalų hidrolizė (muilo susidarymas)

1. Į porceliano lėkštelę įlašinama po 20 lašų aliejaus ir 40 % NaOH tirpalo.

2. Lėkštelė dedama ant elektrinės viryklės ir, prilaikant metalinėmis žnyplėmis, maišant stikline lazdele mišinys virinamas 6–8 min. (jei vanduo išgaruoja, galima įlašinti dar kelis lašus):

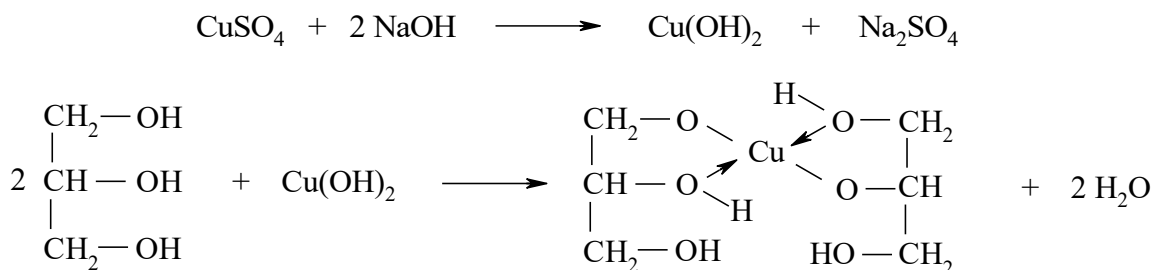


3. Paimamas gelsvas vienalyčio skysčio lašas arba gabalėlis baltos masės (kas susidaro, priklauso nuo kaitinimo laiko) ir tirpinamas 1 ml vandens.

**Iš ko matysite, ar pilnai įvyko riebalų hidrolizė?**

#### b) glicerolio nustatymas riebalų hidrolizės produktuose

Į mėgintuvėlį įlašinami 5 lašai vandeninio muilo tirpalo (a bandymas), 1 lašas 0,1 M CuSO<sub>4</sub> tirpalo ir supurtoma:

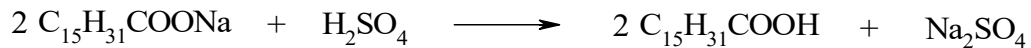


**Kokia spalva atsiranda ir kodėl?**

#### c) riebalų rūgščių išskyrimas iš muilo

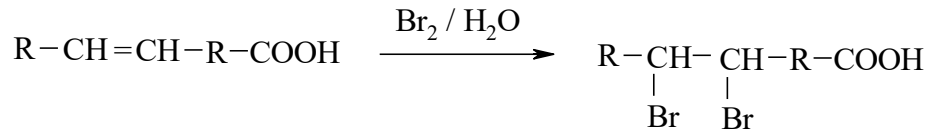
1. Į mėgintuvėlį įdedamas a bandyme pagaminto muilo gabalėlis, įlašinama 10 lašų distiliuoto vandens ir plakama, kol muilas ištirpsta.

2. Lašinama 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalo iki rūgščios terpės (apie 3 lašus, tikrinama indikatoriaus popierėliu):



**Ką ir kodėl stebite mėgintuvėlyje?**

4. Į tą patį mėgintuvėlį įlašinami 5 lašai bromo vandens:



**Kaip ir kodėl pasikeičia bromo vandens spalva?**

### 10.18. Aminorūgščių amfoterinės savybės

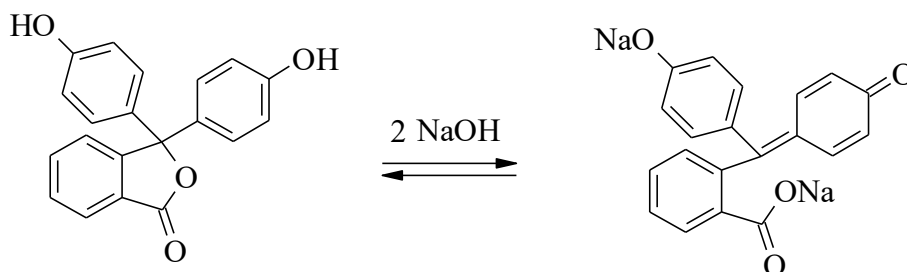
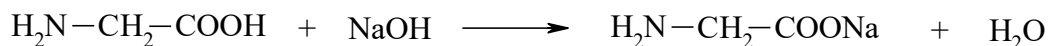
#### a) rūgštinės savybės

1. Į vieną mėgintuvėlį įlašinami 4 lašai 4 % glicino tirpalo, į kitą – 4 lašai vandens (**labai atidžiai skaičiuokite lašus!**).

2. Į abu mėgintuvėlius įlašinama po 1 lašą 1 % fenolftaleino spiritinio tirpalo.

**Ar tirpalų spalvos abiejuose mėgintuvėliuose pasikeičia ir kodėl?**

3. Tada į abu mėgintuvėlius įlašinama po 1 lašą 0,01 M NaOH tirpalo:



**Kaip pasikeičia tirpalų spalvos abiejuose mėgintuvėliuose ir kodėl?**

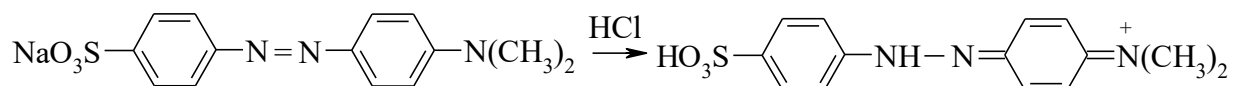
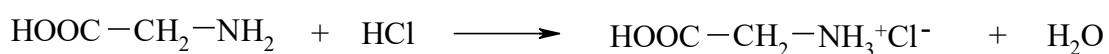
#### b) bazinės savybės

1. Į vieną mėgintuvėlį įlašinami 4 lašai 4 % glicino tirpalo, į kitą – 4 lašai vandens.

2. Į abu mėgintuvėlius įlašinama po 1 lašą 0,2 % metiloranžo tirpalo.

**Ar tirpalų spalvos abiejuose mėgintuvėliuose pasikeičia ir kodėl?**

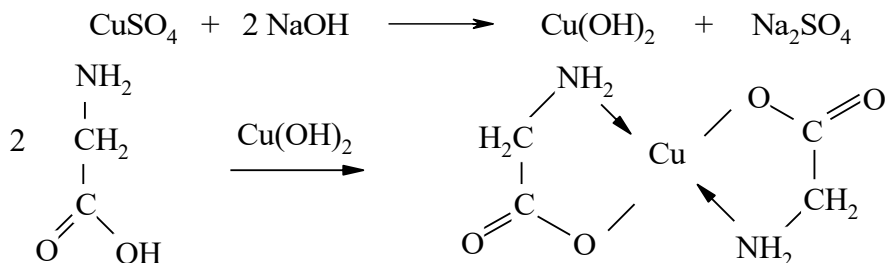
3. Paskui į abu mėgintuvėlius įlašinama po lašą 0,01 M HCl tirpalo:



*Kaip pasikeičia tirpalų spalvos abiejuose mėgintuvėliuose ir kodėl?*

### 10.19. Aminorūgščių kompleksiniai junginiai su vario druskomis

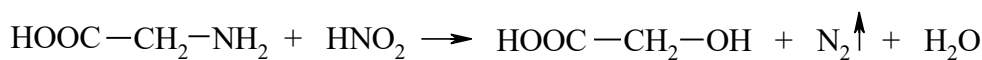
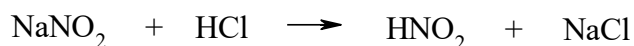
Į mėgintuvėlį įlašinama po 3 lašus 0,1 M CuSO<sub>4</sub>, 4 % glicino ir 2 M NaOH tirpalų ir supurtoma:



*Kokia ir kokiems junginiams būdinga spalva atsiranda mėgintuvėlyje?*

### 10.20. Aminorūgščių reakcija su nitrito rūgštimi

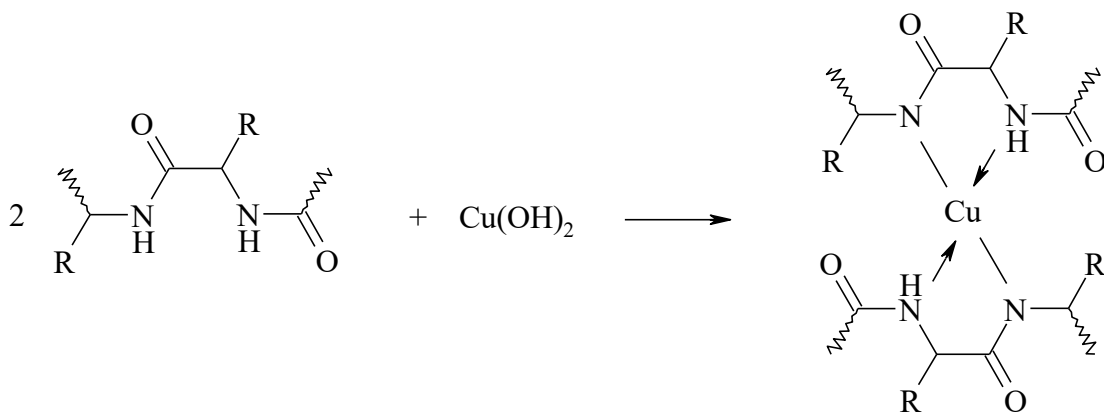
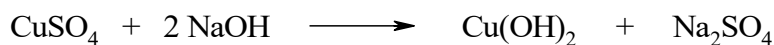
Į mėgintuvėlį įlašinama po 3 lašus 2 M HCl, 4 % glicino ir 0,5 M NaNO<sub>2</sub> tirpalų. **Atidžiai stebėkite, kas vyksta mėgintuvėlyje:**



*Ką ir kodėl pastebėjote?*

### 10.21. Baltymų biureto reakcija

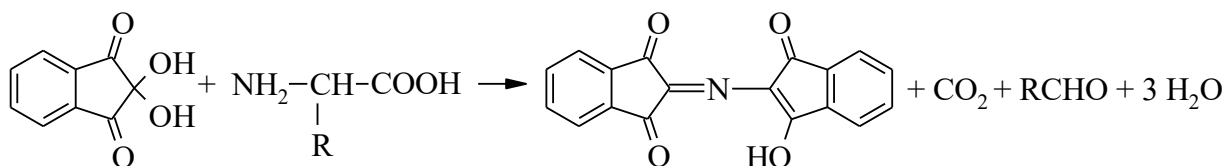
Į mėgintuvėlį lašinami 5 lašai baltymų tirpalo, 5 lašai 2 M NaOH tirpalo, 1 lašas 0,1 M CuSO<sub>4</sub> tirpalo ir supurtoma:



*Kokia spalva ir kodėl atsiranda mėgintuvėlyje?*

### 10.22. Ninhidrino reakcija su baltymais

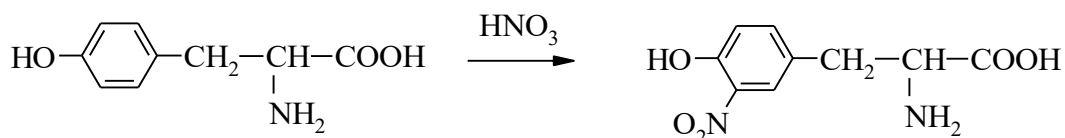
Į mėgintuvėlį lašinama po 5 lašus baltymų ir 0,1 % ninhidrino tirpalų, supurtoma ir kaitinama verdančio vandens vonioje kelias minutes, kol tirpalas įgauna spalvą:



*Kokią spalvą įgavo tirpalas? Kaip pasikeičia ataušinto tirpalo spalva?*

### 10.23. Ksantoproteino reakcija

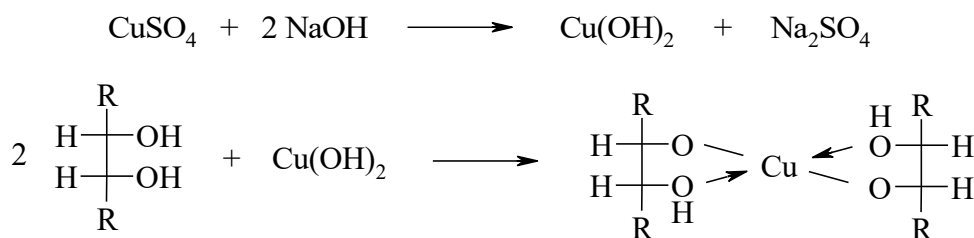
1. Į mėgintuvėlį lašinami 5 lašai 5 % baltymų tirpalo ir 3 lašai koncentruotos HNO<sub>3</sub>.
2. Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu su oro kondensatoriumi, supurtomas ir kaitinamas verdančio vandens vonioje, kol tirpalo ir nuosėdų spalva pasikeičia:



*Kokios spalvos nuosėdos susidaro? Kokią funkcinę grupę turintiems junginiams būdinga ši spalva?*

### 10.24. Angliavandenių hidroksigrupių reakcija

1. Į 4 mėgintuvėlius lašinama po 5 lašus 1 % tirpalų: į 1 – gliukozės, į 2 – fruktozės, į 3 – sacharozės, į 4 – laktozės.
2. Į visus mėgintuvėlius lašinama po 1 ml 2 M NaOH tirpalo ir po 5 lašus 0,1 M CuSO<sub>4</sub> tirpalo:

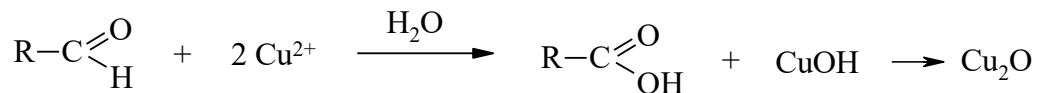


*Kas darosi, tik sulašinus tirpalus ir koks pasikeitimas įvyksta, supurčius mėgintuvėlius?*  
Gauti tirpalai naudojami 10.25. bandyme.

### 10.25. Angliavandenių aldehidinės grupės oksidacija

1. Į 4 mėgintuvėlius su kompleksiniais vario sacharatų tirpalais, gautais praeitame bandyme, pilama po 1 ml vandens.
2. Mėgintuvėliai kaitinami verdančio vandens vonioje, stebint, kaip keičiasi tirpalų spalvos:





*Ar visuose mėgintuvėliuose pasikeitė tirpalo spalva ir kodėl?*

*Kodėl fruktozė, būdama ketoze, dalyvauja aldehidinei grupei būdingoje reakcijoje?*

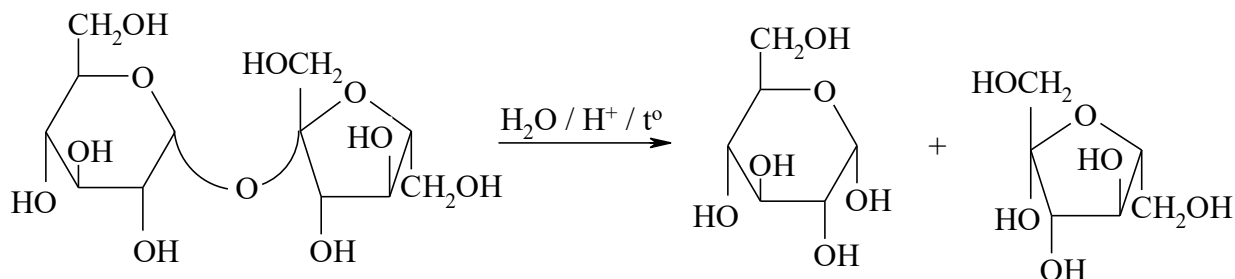
*Kokie spalvoti junginiai susidarė?*

## 10.26. Angliavandenių hidrolizė

### a) sacharozės hidrolizė

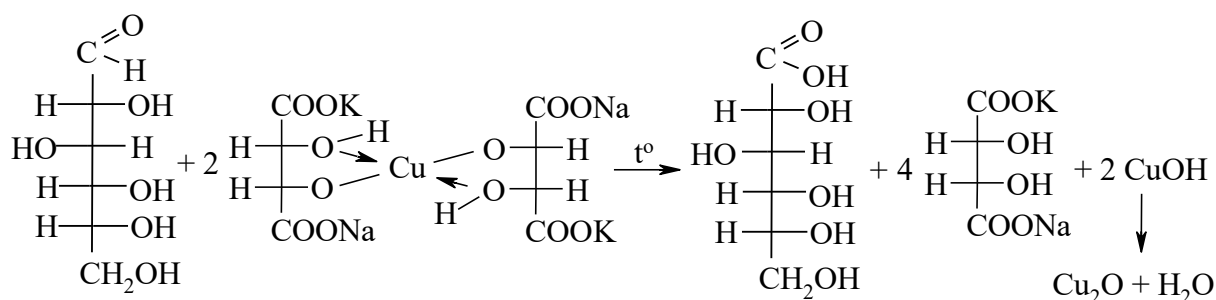
1. Į du mėgintuvėlius lašinama po 2 lašus 2 % sacharozės tirpalo, 1 lašą 2 M HCl ir 5 lašus vandens.

2. Vienas mėgintuvėlis smarkiai pakreipiamas ir nuolat supurtant (atsargiai!), kaitinamas degiklio liepsna, kol tirpalas užverda:



3. Į abu mėgintuvėlius įlašinama po 2 lašus 2 M NaOH, 5 lašus Felingio-1 (CuSO<sub>4</sub> tirpalas) ir 5 lašus Felingio-2 (Segneto druska + NaOH) tirpalų.

4. Abu mėgintuvėliai kaitinami verdančio vandens vonioje:

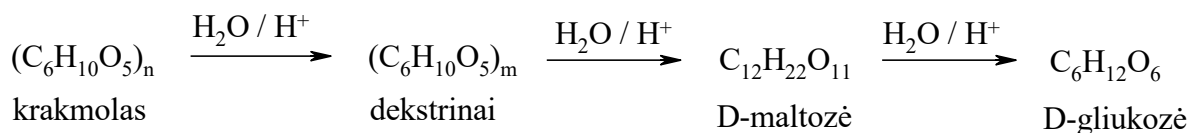


*Kaip keičiasi tirpalų spalvos abiejuose mėgintuvėliuose? Kodėl?*

### b) krakmolo hidrolizė

1. Į vieną mėgintuvėlį lašinama 10 lašų 0,5 % krakmolo kleisterio ir 4 lašai 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, į kitą – tiek pat krakmolo kleisterio ir 4 lašai H<sub>2</sub>O (kontrolinis, palyginamasis mėgintuvėlis).

2. Mėgintuvėliai kaitinami verdančio vandens vonioje 5 min.:



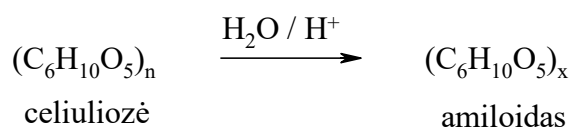
3. Paskui kas 2 min. iš abiejų mėgintuvėlių imama po 1 lašą hidrolizato ir ant atskirų stiklelių sumaišoma su 1 lašu labai praskiesto jodo tirpalo (jis ruošiamas atskirame mėgintuvėlyje, 1 lašą jodo tirpalo praskiedžiant 5 ml H<sub>2</sub>O). Tai daroma tol, kol jodo tirpalo spalva, užlašinus hidrolizato iš pirmojo mėgintuvėlio, nebesikeičia.

***Kaip keitėsi mėginių spalvos ant pirmojo ir antrojo stiklelio? Kodėl?***

4. Tirpalas neutralizuojamas 6–8 lašais 2 M NaOH tirpalo (patikrinti pH!), hidrolizės produktai maltozė ir gliukozė atpažįstami angliavandenių aldehydinės grupės oksidacijos reakcija.

**c) dalinė celiuliozės hidrolizė**

1. Filtravimo popieriaus juostelė (0,5 × 4 cm) iki pusės įmerkama į indelį su 70 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalu ir palaikoma apie 20 sek.:



2. Tada juostelė gerai išplaunama tekančiu vandeniu ir vandeniu, į kurį įlašinti keli lašai NH<sub>4</sub>OH.

3. Palyginamas abiejų juostelės pusių tankis ir tvirtumas.

***Ar jis skiriasi ir kodėl?***

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Mayo D. W., Pike R. M., Trumper P. K. *Microscale organic laboratory*; 3rd ed. New York: Wiley, 1994.
2. Williamson K.L. *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 4rd ed. New York: Houghton Mifflin Company, 2003.
3. Journal of Chemical Education ([www.pubs.acs.org/journal/jceda8](http://www.pubs.acs.org/journal/jceda8)).

## TURINYS

2015 _____	1
<i>Apsvarstė ir rekomendavo publikuoti elektroninėje erdvėje Chemijos fakulteto taryba _____</i>	2
<i>(2015 01 29; protokolas Nr. 4) _____</i>	2
<i>Recenzavo: doc. dr. Milda M. Burbulienė _____</i>	2
<b>IVADAS _____</b>	3
<b>1. SAUGAUS DARBO ORGANINĖS CHEMIJOS LABORATORIJOJE TAISYKLĖS _____</b>	4
1.1. Bendrosios taisyklės _____	4
1.2. Higienos reikalavimai _____	4
1.3. Saugumo priemonės _____	5
1.4. Pirmoji pagalba nelaimingų atsitikimų atveju _____	5
1.5. Kaip elgtis kilus gaisrui _____	6
<b>2. CHEMINIAI INDAI _____</b>	7
2.1. Jungiamieji elementai ir pereinamosios movos _____	7
2.2. Stiklinės _____	9
2.3. Matavimo indai _____	9
2.4. Kolbos _____	9
2.5. Kondensatoriai _____	11
2.6. Piltuvai _____	12
<b>3. ORGANINIŲ JUNGINIŲ KRISTALINIMAS _____</b>	14
3.1. Tirpiklio ar tirpiklių poros parinkimas _____	14
3.2. Kietos medžiagos tirpinimas _____	17
3.3. Spalvotų priemaišų pašalinimas _____	17
3.4. Netirpių kietų dalelių atskyrimas _____	17
3.5. Kristalizacija (kristalų susidarymas) _____	18
3.6. Kristalų atskyrimas _____	18
3.7. Kristalų džiovinimas _____	19
3.8. Lydymosi temperatūros nustatymas _____	20
3.1. LABORATORINIS DARBAS _____	22
Benzenkarboksirūgšties kristalinimas _____	22
3.2. LABORATORINIS DARBAS _____	23
Nežinomo junginio kristalinimas _____	23
<b>4. DISTILIAVIMAS _____</b>	24
4.1. Paprastasis distiliavimas _____	25
4.2. Lūžio rodiklio nustatymas _____	26
4.3. Frakcinis distiliavimas _____	28
4.1. LABORATORINIS DARBAS _____	31
Dviejų homogeninių medžiagų mišinio atskyrimas _____	31
4.2. LABORATORINIS DARBAS _____	32
Frakcinis acetono atliekų distiliavimas _____	32
4.4. Distiliavimas vakuume _____	32

<b>4.6. Distiliavimas vandens garais</b>	<b>36</b>
<b>5. SUBLIMAVIMAS</b>	<b>38</b>
5.1. LABORATORINIS DARBAS	39
Nežinomos medžiagos sublimavimas	39
<b>6. EKSTRAHAVIMAS</b>	<b>39</b>
6.1. LABORATORINIS DARBAS	43
Junginių atskyrimas ekstrahavimu (rūgštinis–bazinis ekstrahavimas)	43
6.2. LABORATORINIS DARBAS	44
Kofeino išskyrimas iš arbatžolių	44
<b>7. CHROMATOGRAFIJA</b>	<b>45</b>
<b>7.1. Bendrieji chromatografijos principai</b>	<b>45</b>
<b>7.2. Plonasluoksnė chromatografija</b>	<b>48</b>
7.1. LABORATORINIS DARBAS	49
2,4-Dinitrofenilhidrazonų sintezė, identifikavimas ir jų grynumo nustatymas plonasluoksnės chromatografijos metodu	49
<b>7.3. Kolonėlių chromatografija</b>	<b>50</b>
7.2. LABORATORINIS DARBAS	51
Dviejų kietų skirtingo poliškumo junginių mišinio atskyrimas chromatografine kolonėle	51
<b>8. ORGANINIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖS DARBAI</b>	<b>53</b>
<b>ORGANINĖS SINTEZĖS DARBO APRAŠYMAS</b>	<b>53</b>
<b>DAUGELIO STADIJŲ SINTEZĖ</b>	<b>54</b>
8.1. LABORATORINIS DARBAS	55
1-Brombutanas	55
8.2. LABORATORINIS DARBAS	56
(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )- ir (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> )-2,3-dibrom-3-fenilpropano rūgštys	56
8.3. LABORATORINIS DARBAS	57
<i>mezo</i> -1,2-Dibrom-1,2-difeniletanas	57
8.4. LABORATORINIS DARBAS	57
Difeniletinas (tolanas)	57
8.5. LABORATORINIS DARBAS	58
Cikloheksenas	58
8.6. LABORATORINIS DARBAS	58
Acetanilidas	58
8.7. LABORATORINIS DARBAS	59
2-Nitroacetanilidas	59
8.8. LABORATORINIS DARBAS	59
2-Nitroanilinas	59
8.9. LABORATORINIS DARBAS	59
4,5-Dinitroveratrolis	59
8.10. LABORATORINIS DARBAS	60
5,6-Dimetoksibenzofuroksanas	60
8.11. LABORATORINIS DARBAS	60
Brombenzenas	60
8.12. LABORATORINIS DARBAS	61
Metilbenzenkarboksilatas	61
8.13. LABORATORINIS DARBAS	62
2-Acetiloksibenzenkarboksirūgštis (acetilsalicilo rūgštis, aspirinas)	62
8.14. LABORATORINIS DARBAS	63
Maleino rūgšties izomerizacija	63
8.15. LABORATORINIS DARBAS	63
Benzenkarboksirūgštis	63
8.16. LABORATORINIS DARBAS	64
Heksano dirūgštis (adipo rūgštis)	64
8.17. LABORATORINIS DARBAS	64
Ciklopentanonas	64
8.18. LABORATORINIS DARBAS	65

Cikloheksanonas	65
8.19. LABORATORINIS DARBAS	65
1,2,3,4-Tetrahidrokarbazolas	65
8.20. LABORATORINIS DARBAS	66
1,2-Difenil-1,2-etandionas (benzilas, dibenzoilas)	66
8.21. LABORATORINIS DARBAS	66
Benzilo rūgštis	66
8.22. LABORATORINIS DARBAS	67
2,3,4,5-Tetrafenil-2,4-ciklopentadienonas (ciklonas)	67
8.23. LABORATORINIS DARBAS	67
2-Aminobenzenkarboksirūgštis (antranilo rūgštis)	67
8.24. LABORATORINIS DARBAS	68
2-Jodbenzenkarboksirūgštis	68
8.25. LABORATORINIS DARBAS	69
1,4-Difenil-1,3-butadienas	69
8.26. LABORATORINIS DARBAS	69
2,3,4,5-Tetrafenil-2,4-ciklopentadienono ir maleino rūgšties anhidrido aduktas	69
8.27. LABORATORINIS DARBAS	70
Heksafenilbenzenas	70
8.28. LABORATORINIS DARBAS	70
4-Cikloheksen- <i>cis</i> -1,2-dikarboksirūgšties anhidridas	70
8.29. LABORATORINIS DARBAS	70
4-Jodtoluenas	70
8.30. LABORATORINIS DARBAS	71
Etil-2 <i>H</i> -1-benzopiran-2-on-3-karboksilatas (etil-kumarin-3-karboksilatas)	71
8.31. LABORATORINIS DARBAS	72
6-Metil-2-tiouracilas	72
8.32. LABORATORINIS DARBAS	72
8-Hidroksichinolinas	72
8.33. LABORATORINIS DARBAS	73
Metiloranžas	73
8.34. LABORATORINIS DARBAS	74
<i>p</i> -Nitrofenilazo- $\beta$ -naftolis ( <i>p</i> -anilino raudonasis)	74
8.35. LABORATORINIS DARBAS	74
2-[4-(Dimetilamino)fenilazo]benzenkarboksirūgštis (metilraudonasis)	74
8.36. LABORATORINIS DARBAS	75
1,5-Difenil-1,4-pentadien-3-onas (dibenzilidenacetonas)	75
8.37. LABORATORINIS DARBAS	75
8.38. LABORATORINIS DARBAS	76
3-Nitroacetofenono redukcija	76
8.39. LABORATORINIS DARBAS	77
4-Chloranilinas	77
8.40. LABORATORINIS DARBAS	78
Trifenilmetanolis	78
8.41. LABORATORINIS DARBAS	79
5,5-Difenilimidazolidin-2,4-dionas (5,5-difenilhidantoinas)	79
8.42. LABORATORINIS DARBAS	79
2,2-Spirocikloheksan-4,5-difenil-2 <i>H</i> -imidazolas	79
8.43. LABORATORINIS DARBAS	80
4-Bromacetanilidas	80
8.44. LABORATORINIS DARBAS	80
4-Brom-2-nitroacetanilidas	80
8.45. LABORATORINIS DARBAS	81
4-Brom-2-nitroanilinas	81

## **9. LITERATŪRINIAI DARBAI** \_\_\_\_\_ **82**

## **10. BŪDINGOS FUNKCINIŲ GRUPIŲ REAKCIJOS** \_\_\_\_\_ **85**

### **10.1. Eteno sintezė ir savybės** \_\_\_\_\_ **85**

### **10.2. Etino sintezė ir savybės** \_\_\_\_\_ **85**

### **10.3. Naftaleno nitrinimas** \_\_\_\_\_ **86**

10.4. Absoliutaus etanolio gavimas	87
10.5. Alkoksidų susidarymas ir hidrolizė	87
10.6. Polihidroksilių alkoholių rūgštinės savybės	87
10.7. Alkoholių oksidacija	88
10.8. Fenolių spalvinė reakcija su geležies trichloridu	88
10.9. Fenolio brominimas	89
10.10. Aldehydų oksidacija	89
10.11. Šifo bazių sintezė	89
10.12. Jodoformo susidarymas iš acetono (haloforminė reakcija)	90
10.13. Izopentilacetato sintezė	90
10.14. Salicilo rūgšties (2-hidroksibenzenkarboksirūgšties) funkcinių grupių nustatymas	90
10.15. Acetilsalicilo rūgšties (2-acetiloksibenzenkarboksirūgšties) hidrolizė	91
10.16. Ftaleinų sintezė	91
10.17. Riebalų hidrolizė ir susidariusių produktų nustatymas	93
10.18. Aminorūgščių amfoterinės savybės	94
10.19. Aminorūgščių kompleksiniai junginiai su vario druskomis	95
10.20. Aminorūgščių reakcija su nitrito rūgštimi	95
10.21. Baltymų biureto reakcija	95
10.22. Ninhidrino reakcija su baltymais	96
10.23. Ksantoproteino reakcija	96
10.24. Angliavandenių hidroksigrupių reakcija	96
10.25. Angliavandenių aldehidinės grupės oksidacija	96
10.26. Angliavandenių hidrolizė	97
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b>	<b>98</b>
<b>TURINYS</b>	<b>99</b>