

ORGANICKÁ CHEMIE – CVIČENÍ: NÁVODY LABORATORNÍCH PRACÍ

1. ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTEK

a) Důkaz organické látky

Na spalovací lžičku položíme krystalek cukru a vložíme ho do plamene kahanu. Látka zuhelnatí a při dalším zahřívání shoří. Pro srovnání provedeme pokus s krystalkem kuchyňské soli. Výsledky diskutujeme.

Na malou porcelánovou lžičku dáme několik krystalků cukru a přilijeme několik kapek koncentrované kyseliny sírové. Pozorujeme jak cukr postupně hnědne, černá až úplně zuhelnatí. Pro srovnání provedeme pokus s krystalkem kuchyňské soli. Výsledky diskutujeme.

b) Důkaz uhlíku a vodíku

Do zkumavky nasypeme oxid měďný asi do výšky 1 cm. Přidáme několik krystalků glukosy (0,1 g) a směs dobře promícháme. Do horní části zkumavky vložíme malý, tenký kousek vaty, na který nasypeme tenkou vrstvu bezvodého síranu měďnatého. Zkumavku uzavřeme zátkou s otvorem, kterým prochází zahnutá skleněná trubička na odvod plynu a uchytkujeme ji vodorovně ke stojanu. Trubičku zavedeme do druhé zkumavky, do níž jsme nalili asi 5 ml čerstvě připravené barytové vody. Konec trubičky musí být do barytové vody ponořen. CuO s glukosou opatrně zahřejeme. Pozorujeme, výsledky zapíšeme rovnicemi a vysvětlíme.

c) Důkaz dusíku a síry – Lassaignova zkouška

Do pečlivě vysušené zkumavky dáme cca 0,2 g močoviny (thiomočoviny) a vložíme kousek kovového sodíku velikosti asi zrnka hrachu, který jsme předtím osušili mezi listy filtračního papíru. **NASAĎTE SI OCHRANŇ ŠTÍT!** Zkumavku upevníme do držáku a zahříváme mírným plamenem od shora dolů, po roztavení sodíku silným plamenem až do ukončení prudké reakce. Ještě žhavý konec zkumavky ponoříme do předem připravené porcelánové misky s destilovanou vodou. Zkumavka praskne a její obsah se ve vodě mícháním rozpustí. Roztok odfiltrujeme od střeplů. Filtrát rozdělíme na dvě části – s první provedeme důkaz dusíku, s druhou důkaz síry.

Důkaz dusíku – K 1 ml filtrovaného roztoku přidáme několik zrníček síranu železnatého a roztok povaříme. Sůl se rozpustí a vysráží se hydroxid železnatý. Jestliže látka obsahuje síru, tvoří se sraženina černého sulfidu. Roztok ochladíme tekoucí vodou na laboratorní teplotu a přikapáváme kyselinu solnou střední koncentrace až do kyselé reakce. Jestliže látka obsahuje dusík vysráží se berlínská modř (popř. vzniká jen modrozelené zbarvení), což lze zejména lehce poznat, když vneseme několik kapek dobře promíchaného roztoku na filtrační papír. Jestliže látka obsahuje síru, může být důkaz dusíku ztížen. Opakujeme pak tavení s dvojnásobným množstvím sodíku a zkoušku na dusík provedeme s větším množstvím síranu železnatého. Zapište rovnice a vysvětlete.

Důkaz síry – 1-2 ml roztoku okyselíme kyselinou octovou a přidáme několik kapek octanu olovnatého. Černá sraženina je důkazem síry. Citlivější důkaz je smísením 0,5 ml s 2 kapkami vodného roztoku nitroprusidu sodného. Za přítomnosti síry vzniká fialové zbarvení. Zapište rovnice a vysvětlete.

d) Důkaz halogenů – Do zkumavky dáme kapku chloroformu a přidáme 5 kapek absolutního ethanolu a malý kousek (asi jako větší špendlíková hlavička) kovového sodíku. Když ustane vývoj vodíku, přidáme několik kapek vody, aby se rozpustila bílá sraženina chloridu sodného. Přitom je třeba si uvědomit, že zbytek ethoxidu sodného se rozkládá za vzniku hydroxidu sodného. Protože nelze provést důkaz přítomnosti chloridových iontů, je třeba roztok okyselit kapkou koncentrované kyseliny dusičné. Potom přidáme kapku roztoku dusičnanu stříbrného. Okamžitě se vyloučí bílá, na světle šednoucí, nerozpustná sraženina chloridu stříbrného. (Upozornění: K reakci je nutné použít jednu kapku chloroformu, protože jeho větší množství je na škodu citlivosti reakce. Při nedodržení postupu reakce zůstane nadbytečný chloroform nerozložený a s přidanou vodou vytvoří bělavou emulzi, která maskuje tvorbu chloridu stříbrného). Reakce zapište rovnicemi a vysvětlete.

Beilsteinova zkouška – Měděný drát ponoříme do koncentrované kyseliny dusičné a vyžítáme důkladně v plameni tak, aby se již plamen nebarvil. Po ochlazení jej ponoříme do chloroformu a smočený konec vneseme do nesvítivého plamene kahanu. Okamžitě se objeví zelené zbarvení plamene. Vysvětlete.

2. EXTRAKCE ROSTLINNÝCH BARVIV NA SOXHLETOVĚ EXTRAKTORU

Pečlivě (na co nejmenší kousky) nastříháme 10 g čerstvého zeleného rostlinného materiálu, přidáme 1 g práškovitého uhlíčitanu vápenatého a jemně rozetřenou hmotu přeneseme do extrakční patrony a umístíme do Soxhletova extraktoru. Do varné baňky o obsahu 250 ml nalijeme 150 ml acetonu přidáme varné kamínky a extrahujeme (asi 1 hod.). Acetonový extrakt potom pečlivě vysušíme bezvodým síranem sodným, sušidlo odfiltrujeme a filtrát zahustíme na rotační vakuové odparce na poloviční objem. Extrakt potom nanese na silufolovou desku a chromatogram vyvineme ve směsi petrolether, isopropanol, voda v poměru 100:10:0,25. Při dobrém rozdělení je na chromatogramu vidět sedm barevných skvrn, odpovídajících jednotlivým barvivům – obrázek k dispozici v laboratoři.

1. Jak lze poznat, že extrakce je již skončená?
2. Vysvětlete princip extrakce.

3. IZOLACE TRIMYRISTINU Z MUŠKÁTOVÉHO OŘÍŠKU

4 g rozdrčeného muškátového oříšku a 20 ml ethanolu refluxujeme v baňce o objemu 100 ml na vodní lázni po dobu 60 min. Roztok zfiltrujeme přes vatou do destilační baňky, ethanol oddestilujeme. Polotuhý zbytek rozpustíme v asi 5 ml horkého acetonu. Ochlazený trimyristin odsajeme a adjustujeme.

1. Popište metodiku rekrystalizace.

4. ETHYLBROMID

Do baňky o objemu 500 ml vpravíme 28 ml koncentrované kyseliny sírové a pak opatrně za stálého míchání přidáme po částech 0,30 mol ethanolu. Horká směs se potom zvenčí ochladí studenou vodou na teplotu místnosti, přidá se 20 g ledu a potom 0,21 mol bromidu draselného. Směs potom opatrně destilujeme ze sítky za použití kahanu tak, aby nepřekypěla do chladiče. Předlohu destilační baňky naplníme do poloviny studenou vodou a alonž upravíme tak, aby její vývod zasahoval těsně pod hladinu vody v předloze. Předlohu ještě chladíme zevně studenou vodou. Reakce je skončena jakmile ustane přechod olejovitých kapiček do předlohy. Vzhledem k tomu, že kapaliny v předloze přibývá, je nutné dávat pozor, aby se kapalina při podtlaku nedostala chladičem do horké destilační baňky, což se může stát při přerušení zahřívání. Ethylbromid oddělíme od vody v dělicí nálevce, vysušíme bezvodým chloridem vápenatým. Surový produkt předdestilujeme z vodní lázně do suché předlohy. Použijeme aparaturu s NZ 14 zábrusy. Stanovte výtěžek a index lomu.

1. Jaký je rozdíl mezi S_{N1} a S_{N2} (srovnejte s $E1$ a $E2$)?
2. Proč se při přípravě ethylbromidu přidává do reakčního prostředí led?
3. Jaké vedlejší produkty očekáváte při přípravě ethylbromidu?
4. Jakým mechanismem reakce probíhá a proč?
5. Proč je při přípravě ethylbromidu nutná přítomnost kyseliny sírové?
6. Proč se ethylbromid jímá pod hladinu vody?
7. Popište metodiku destilace.

5. AMINOLÝZA 1-CHLOR-2,4-DINITROBENZENU

K 20 ml ethanolu přidáme 0,0075 mol 1-chlor-2,4-dinitrobenzenu a 0,015 mol anilinu. Reakční směs refluxujeme na vodní lázni. Po 15 minutách refluxování přerušíme, reakční směs ochladíme ledem a vykrystalovaný produkt odsajeme. Rekrystalizaci provedeme z ethanolu s přídatkem aktivního uhlí. O čistotě produktu se přesvědčíme chromatografií na tenké vrstvě TLC. Stanovíme výtěžek a změříme teplotu tání.

1. Mechanismus nukleofilní substituce na aromatickém systému.
2. Co je to retenční faktor (R_F)?
3. Zvolte amin, kterým by jste reakci urychlili a naopak zpomalili. Produkty pojmenujte.
4. Popište metodiku rekrystalizace.

6. KYSELINA ACETYLSALICYLOVÁ

V baňce o objemu 100 ml se smísí 10 g kyseliny salicylové s 19 ml anhydridu kyseliny octové a dobře se protřepe. Do reakční směsi se potom přidá 15 kapek koncentrované kyseliny sírové a směs se zahřívá na 35 °C, až, se obsah baňky rozpustí. Potom se teplota zvýší na 45 °C a reakční směs se promíchává tak dlouho, dokud se nevyloučí krystaly produktu. Vyloučené krystaly se vymyjí z baňky 200 ml destilované vody do kádinky. Vodná suspenze se zahřeje k varu, ochlazením se z roztoku vyloučí krystaly kyseliny acetylsalicylové, které se odsají, promyjí důkladně studenou vodou a překrystalují ze zředěného ethanolu (1 : 1). Změříme teplotu tání a stanovíme výtěžek.

1. Proč se surový produkt zahřívá s vodou?
2. Jaké praktické využití má kyselina acetylsalicylová?

7. ETHYL-ACETÁT

Do baňky o objemu 100 ml nalijeme 6 ml ethanolu a 6 ml koncentrované kyseliny sírové. Směs ponoříme do olejové lázně, sestavíme destilační aparaturu, kde v otvoru pro teploměr bude nainstalována dělicí nálevka tak, aby zasahovala těsně pod hladinu v baňce. Vyhřejeme olejovou lázeň na 140 °C (po celou dobu reakce udržujeme teplotu v rozmezí 135-150 °C). Pak z dělicí nálevky jednorázově přidáme 5 ml esterifikační směsi složené z 0,9 mol ethanolu a 1 mol kyseliny octové. Zbytek esterifikační směsi přidáváme tak rychle, jak rychle destiluje ester do předlohy. Po ochlazení ester promyjeme 15% roztokem uhličitany sodného, tak dlouho, dokud se uvolňuje oxid uhličitý; poté promyjeme zneutralizovanou směs 10 ml přefiltrovaného nasyceného roztoku chloridu vápenatého, vysušíme bezvodým chloridem vápenatým a frakčně předestilujeme z aparatury NZ 14. Změříme index lomu a stanovíme výtěžek u všech frakcí.

1. Napište mechanismus esterifikace.
2. Jaký je význam kyseliny sírové pro průběh reakce?
3. Proč se ester promývá uhličitany sodným?
4. Proč se ester promývá chloridem vápenatým?
5. Jaký je princip sušení chloridem vápenatým, jaké jiné sušidlo by jste mohli použít a proč?
6. Jaký je princip frakční destilace?

8. AZOBARVIVO

V kádinkách uvedeného objemu si připravíme následující roztoky: A) v kádince objemu 400 ml si připravíme roztok 0,04 mol NaOH a 0,20 mol uhličitany sodného ve 120 ml vody a přidáme 0,04 mol p-kresolu. Směs zahřejeme k varu a poté vychladíme na 0 °C; B) v kádince objemu 100 ml rozmícháme 0,04 mol jemně rozetřeného (ne v třecí misce!, přímo v kádince) 2-nitroanilinu s 0,26 mol koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Přitom dbáme, aby 2-nitroanilin byl co nejméně rozptýlen po stranách kádinky; C) v kádince objemu 25 ml připravíme roztok 0,04 mol dusitanu sodného v 10 ml vody a necháme ho chladit v misce s ledem na 0 °C.

Ke směsi 2-nitroanilinu a HCl přidáme kostku ledu (přímo do suspenze) a za stálého míchání přidáme roztok ochlazený roztok dusitanu sodného. Diazotace je skončena cca za 20 minut.

Kopulační reakci provedeme tak, že do roztoku kresolátu sodného (kádinka A) vychlazeného téměř k 0 °C přikapáváme za intenzivního míchání filtrovaný roztok (na filtrační papír opět umístíme kostku ledu) diazoniové soli. Míchání nesmíme přerušit. Reakční směs se po přidání diazoniové soli barví temně červeně. Červenořivou suspenzi azobarviva ponecháme stát při laboratorní teplotě za občasného míchání 30 až 60 minut (konec reakce se pozná podle toho, že matečný louh, ve kterém plave barvivo je čirý). Konec reakce můžeme urychlit mícháním. Pak barvivo odsajeme, důkladně vymačkáme matečný louh a nakonec rekrystalizujeme z ethanolu v baňce objemu 250 ml s použitím aktivního uhlí.

Stanovíme výtěžek, změříme teplotu tání. Tabelovaná teplota tání azolátky je 121° C.

1. Napište mechanismus obou využívaných reakcí.
2. Proč provádíme diazotaci i kopulaci při nízkých teplotách?
3. Proč provádíme kopulaci v alkalickém prostředí?
4. Proč do kopulačního roztoku přidáváme uhličitany sodný?
5. Popište postup při rekrystalizaci.

9. PŘEČIŠTĚNÍ KYSELINY BENZOOVÉ

3 g Kyseliny benzoové rozpustíme v 50 ml vody a přidáme opatrně ekvivalentní množství 5% roztoku hydroxidu sodného. Směs krátce povaříme s cca 0,5 g aktivního uhlí, zfiltrujeme a ochlazený filtrát okyselíme koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou za neustálého chlazení a míchání. Vyloučenou kyselinu chlorovodíkovou odsajeme, dokonale promyjeme studenou vodou a přebytečnou vodu vymačkáme. Získanou kyselinu benzoovou následně přečistíme sublimací (v digestoři). Produkt zvážíme a změříme teplotu tání.

1. Jak by jste připravili kyselinu benzoovou s použitím organoohřečnaté sloučeniny?
2. Jaká reakce probíhá při rozpouštění kyseliny s hydroxidem sodným?
3. Proč se musí reakční směs při neutralizaci chladit?
4. Jaký je princip sublimace?

10. KYSELINA CITRONOVÁ

Vymačkáme šťávu ze dvou citronů a zředíme ji stejným množstvím vody. Směs vaříme v kádince o odpovídajícím objemu asi 15 minut přikryté hodinovým sklíčkem a poté tak dlouho bez sklíčka aby se roztok zahustil na cca polovinu. Potom ke směsi přidáme cca půl lžičky aktivního uhlí, krátce povaříme a zfiltrujeme do krystalizační misky, zakryjeme ji slabě perforovaným papírem a ponecháme v klidu stát do příštího cvičení. Krystalky produktu seškrábneme a zvážíme. Změříme teplotu tání.

1. Napište vzorec kyseliny citronové.
2. Jaký význam má kyselina citronová?
3. Jak by jste kyselinu citronovou připravili synteticky?