

Navodila in teoretično ozadje za

Vaje iz Organske kemije

smer: GIK-NTO-II-1-Z

pripravila: doc. dr. Helena Brodnik

Ljubljana, 2026

Seznam vaj

1. vaja: Kristalizacija in tališče	3
2. vaja: Sinteza kafre in sublimacija	6
3. vaja: Sinteza paracetamola in kromatografija	9
4. vaja: Alkiliranje paracetamola (spremljanje reakcije s TLC)	12
5. vaja: Sinteza etil acetata (vrelišče, destilacija)	14
6. vaja: Priprava mila	17
7. vaja: Sinteza dinitrobenzena	19
8. vaja: Sinteza metiloranž	21
9. vaja: Testi na funkcionalne skupine sladkorjev	24

1. vaja: Kristalizacija in tališče

Kristalizacija

Trdne snovi, ki jih izoliramo iz reakcijske zmesi ali drugih virov, so redkokdaj čiste. Običajno vsebujejo primesi – nečistote. Enostavno in tudi uspešno jih lahko očistimo s kristalizacijo iz ustreznega topila.

Kristalizacija je nastanek in rast kristalov iz nasičene raztopine. Temelji na različni topnosti spojine in primesi oziroma nečistot v izbranem topilu.

Postopek razdelimo na sledeče faze:

- izbira primerne topila
- raztapljanje vzorca pri temperaturi vrelišča izbranega topila
- filtracija vroče raztopine
- hlajenje filtrata in kristalizacija
- filtracija izpadlih kristalov
- spiranje in sušenje kristalov

Pri izbiri topila moramo upoštevati naslednje parametre:

- spojina, ki jo kristaliziramo, mora biti dobro topna v vročem in slabo v hladnem topilu
- primesi oziroma nečistote morajo biti dobro topne tako v vročem kot tudi v hladnem topilu ali pa sploh netopne, da jih lahko odstranimo pri filtraciji
- topilo ne sme kemijsko reagirati s spojino, ki jo čistimo
- topilo se mora enostavno odstraniti od izpadlih kristalov (izogibamo se topilom z visokimi vrelišči)

Težko je napovedovati katero topilo je najprimernejše. Pri izbiri si pomagamo z dejstvom, da so spojine običajno dobro topne v topilih podobne polarosti (nepolarne v nepolarnih in polarne v polarnih topilih).

Aparaturo za izvedbo izberemo glede na volumen raztopine in lastnosti topila. Odločilni sta hlapnost in vnetljivost. Pri uporabi nevnetljivih, nestrupenih in ne preveč hlapnih topil lahko za to uporabimo čašo primerne velikosti, segrevanje pa lahko izvedemo tudi na azbestni mrežici s plinskim gorilnikom ali na električnem kuhalniku. Pri uporabi vnetljivih, strupenih in lahko hlapnih topil pa pripravljamo nasičeno raztopino v bučki primerne velikosti opremljeno s povratnim hladilnikom, segrevamo pa z uporabo primerne kopeli (v digestoriju).

V izbrano posodo damo znano množino topljenca, topilo, vrelne kamenčke (preprečuje pregretje raztopine) ter segrevamo do vrenja. Pri raztapljanju se moramo zavedati, da se nekatere spojine zelo počasi raztapljajo. Nekatere primesi so obarvane, odstranimo pa jih z dodatkom aktivnega oglja. Ta ima veliko površino, na katero se adsorbirajo barvne primesi in razne druge nečistote. Odstranimo ga pri filtraciji vroče raztopine – pri dodajanju v vrelo raztopino pa moramo biti previdni.

Med ohlajenjem pričnejo izpadati kristali. Rast kristalov je selektiven proces, saj se v kristalno mrežo najlažje vgrajujejo molekule iste vrste. Hitrost ohlajanja in mešanje raztopine vpliva na velikost kristalov. Pri počasnem ohlajanju izpadejo veliki kristali, ob mešanju in hitrem ohlajanju pa majhni kristali. Obe možnosti imata prednosti in slabosti. Pri velikih kristalih lahko pride do vključitve molekul topila v medkristalne prostore, majhni pa imajo večjo površino, ki lahko nase, zaradi pojava adsorpcije, vežejo druge neželene snovi.

Kristale ločimo od preostale raztopine (matičnica) z nučanjem, nato pa jih še posušimo na zraku ali pa v ustreznem sušilniku.

Včasih se zgodi, da pri ohlajanju kristali ne izpadejo in za to je možnih več razlogov:

- uporaba prevelike količine topila
- nastanek bolj topnega produkta
- vzorec med kristalizacijo razpade
- v raztopini primanjkuje kristalizacijskih jeder

Naloga:

S kristalizacijo smo očistili.....g.....

Kot topilo smo uporabili.....

Rezultat:

Masa spojine po kristalizaciji:g

Izkoristek čiščenja:%

Komentar:

Tališče

Tališče je tista temperatura, pri kateri sta pri določenem tlaku v ravnotežju trdna in tekoča faza. Za večino velja, da je tališče le malo odvisno od tlaka na trdno fazo, zato tudi pri navajanju tališča običajno ne navajamo tlaka pri katerem je bilo določeno. Določanje tališča je pomembna in hitra metoda za določanje čistosti spojin in tudi primerna za identifikacijo spojin.

Pri tališču sta pomembna dva podatka:

- temperatura pri kateri se spojina prične taliti
- talilni interval

Tališče čistih spojin je ostro. To pomeni, da je talilni interval ozek (okoli 1 °C). Obratno pa ne velja – spojina je čista, če ji določimo ostro tališče. Vpliv primesi na tališče in talilni interval lahko razložimo s pomočjo diagrama parnih tlakov (parcialnih tlakov). Če talini čiste spojine dodamo primes, ki se v tej talini raztopi, se spremni parni tlak taline. Takšno spremembo opisuje Raoultov zakon. Iz tega zakona sledi, da bo parni tlak taline čiste snovi, ki smo ji dodali primes, nižji. Kako primes vpliva na tališče in talilni interval lahko prikažemo z diagramom v katerem abscisa predstavlja sestavo zmesi, ordinata pa temperaturo (začetek in konec taljenja – talilni interval).

Tališče lahko določimo na dva načina. Najenostavnejši način je v kapilari s pomočjo Thielejevega aparata. Drugi način pa je z mikroskopom z ogrevalno mizico – Kofflerjev mikroskop. Podoben je običajnemu mikroskopu z razliko, da ima mizico električno ogrevano. Prednosti pa so očitne. Vzorec opazujemo pod povečavo in lahko opazujemo razne spremembe med segrevanjem. Hitrost ogrevanja je dobro definirana. Z lahkoto ocenimo ali je potekalo enostavno, hitro taljenje ali pa taljenje spremljajo pojavi kot so: sublimacija, razpad, morebitna reakcija ipd.

Naloga:

Določi tališče neznane spojine:

- a) v kapilari s Thielejevim aparatom
- b) s Kofflerjevim mikroskopom

Primerjaj ob določitvi!

Rezultat:

Tališče vzorca:

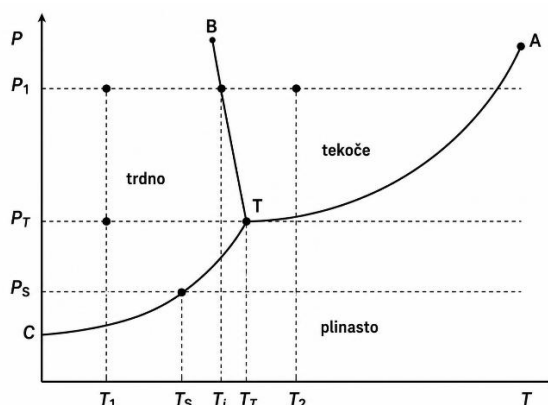
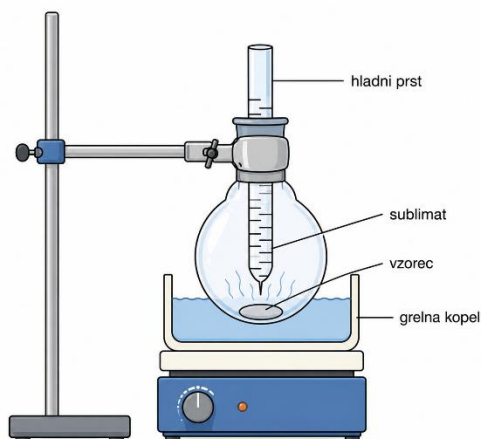
a).....°C b).....°C

Komentar:

2. vaja: Sinteza kafe in sublimacija

Sublimacija

Ločevanje spojin s sublimacijo, prav tako kot z destilacijo, temelji na razlikah v parnih tlakih sestavin. Razlika je v tem, da pri sublimaciji izparevamo trdno snov in jo tudi prestrezamo v obliki trdne snovi. Sublimacija je mogoča takrat, ko imajo snovi pri temperaturah nižjih od tališča, znaten parni tlak. To je pogosto pri snoveh, katerih molekule so pravilnih, enostavnih oblik in niso preveč polarne. Znani primeri snovi, ki sublimirajo so naftalen, kafa in jod.



Slika 1. Aparatura za sublimacijo (levo) in fazni diagram (desno).

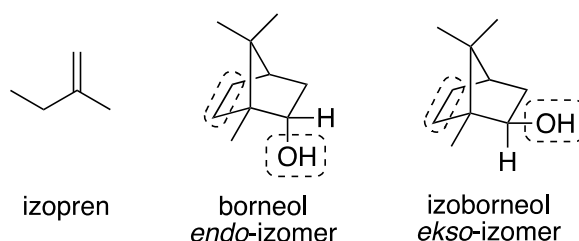
Sublimacijo izvajamo v primerni posodi (Slika 1 levo). Aparatura je sestavljena iz dveh ključnih delov; posode v kateri segrevamo spojino in hladnega prsta, na katerem se naberejo kristali sublimata. Če nimamo za to namenjene aparature, jo enostavno sestavimo iz bučke in epruvete, ali podobnih sestavnih delov. Pazimo, da je hladni prst čim bližje snovi, ki jo sublimiramo. Sublimacijo lahko pospešimo tako, da aparaturo evakuiramo ali prepihujemo z inertnim plinom.

Učinkovitost čiščenja s sublimacijo je odvisna od lastnosti spojine in nečistot. Če imajo nečistote podoben parni tlak kot spojina, ki jo čistimo, bo učinek slab. Najboljše rezultate dosežemo kadar ločujemo spojino od slabo hlapnih nečistot.

Sinteza kafe

Terpeni predstavljajo veliko skupino naravnih spojin in so teoretično izpeljani iz C₅ enot izoprena, kar pomeni, da vsebujejo večkratnik števila 5 ogljikovih atomov. Terpeni z desetimi ogljikovimi atomi v svoji strukturi tvorijo skupino monoterpenov, s petnajstimi seskviterpenov, z dvajsetimi diterpenov itd.

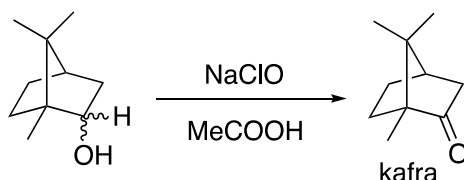
Borneol je biciklični monoterpen (slika 2), v katerem je skupina –OH v *endo*-položaju, izoborneol pa je njegov *ekso*-izomer. *Endo-ekso*-izomerijo najdemo v organskih spojinah s skupino na premoščnem cikličnem sistemu. Oznaka *endo* je rezervirana za izomer, v katerem je skupina (v našem primeru –OH) bližje najdaljšemu mostu ogljikovih atomov. V *ekso*-izomeru pa je skupina bolj oddaljena od najdaljšega mosta ogljikovih atomov.



Slika 2. Struktura izoprena, borneola in izoborneola.

Kafra je aromatična snov, ki se jo lahko pridobiva iz drevesa kafrovca ali sintetično. Uporablja se kot sestavina pri kuhanju, dodatek pri pirotehničnih sredstvih in tudi v medicinske namene. Kafra je tudi ena izmed pogosto uporabljenih izhodnih spojin v organski sintezi.

Reakcijska shema



Zgoraj prikazana reakcija je oksidacija borneola in izoborneola, kajti oba izomera dajeta pri oksidaciji enak produkt, t.j. karfo. Reakcija je oksidacija sekundarnega alkohola in predstavlja eno glavnih metod za pripravo ketonov. Kot oksidant uporabimo vodno raztopino natrijevega klorata(I), ki se prodaja pod komercialnim imenom varikina.

Naloga:

Pripravi kafro iz 1.5 g izoborneola. Surov produkt očisti s sublimacijo.

Postopek za sintezo kafe

- V erlenmajerici, opremljeni z magnetnim mešalom, raztopimo izoborneol (9.75 mmol) v očetni kislini (2 mL).
- V roku 10 min s kapalko dodamo vodno raztopino NaClO (10 mmol, 10%) med intenzivnim mešanjem. Reakcijska zmes se ne sme segreti nad 50 °C. Če je potrebno, postavimo reakcijsko zmes na ledeno kopel.
- Po dodatku celotne količine vodne raztopine NaClO mešamo reakcijsko zmes pri sobni temperaturi še 30 min.
- Nato jo ohladimo na ledeni kopeli, izpadli produkt odnučamo ter ga speremo z mrzlo vodo.
- Surov produkt dobro posušimo na zraku in očistimo s sublimacijo.

Postopek za čiščenje kafe s sublimacijo

- Dobro posušeno kaffo damo v bučko, ki jo opremimo s hladim prstom (slika 1).
- Bučko previdno segrevamo na oljni kopeli pri temperaturi okoli 170 °C in pazimo, da kafe ne stalimo.
- Ko se kafa nabere po celotni površini hladnega prsta, ga previdno vzamemo iz bučke in sublimat odstranimo z hladnega prsta. Med tem bučko pokrijemo z urnim steklom, da kafa ne »odsublimira«.
- Vodo v hladnem prstu po potrebi zamenjamo in postopek ponavljamo, dokler ne »presublimira« vsa kafa v bučki.

Izoborneol: $M = 154 \text{ g/mol}$

Kafa: $M = 152 \text{ g/mol}$

Rezultat:

Masa spojine po sublimaciji:g

Izkoristek reakcije:%

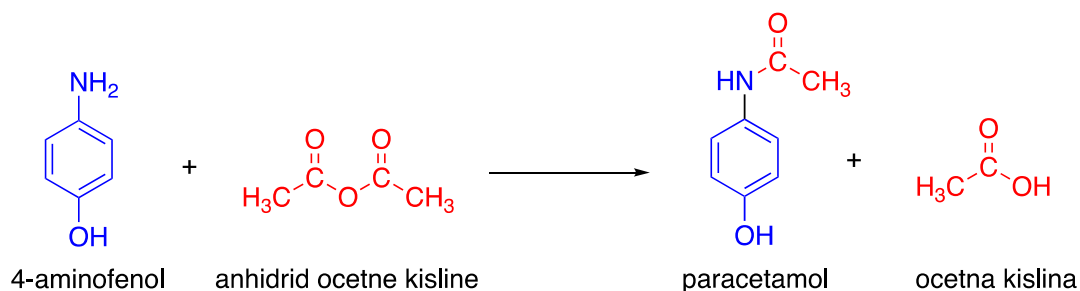
Komentar:

3. vaja: Sinteza paracetamola in kromatografija

Sinteza paracetamola

Paracetamol (*N*-(4-hidroksifenil)acetamid) je učinkovina, ki deluje antipiretično in analgetično in se uporablja predvsem za lajšanje bolečin in zniževanje vročine. Pogosto se v tabletah (LEKADOL®) nahaja v kombinaciji z drugimi učinkovinami. Zlasti je primeren, ker ne draži želodčne sluznice, ne vpliva na strjevanje krvi in ne povzroča odvisnosti.

Reakcijska shema



Naloga:

Sintetiziraj *N*-(4-hidroksifenil)acetamid iz 2 g 4-aminofenola in reakcijo spremljaj s tankoplastno kromatografijo.

Postopek:

- V čaši z vodo (10 mL) suspendiramo 4-aminofenol (2.0 g) in med mešanjem počasi dodajamo anhidrid očetne kisline (2.7 mL). Reakcijsko zmes po vsem dodatku anhidrid očetne kisline občasno premešamo v časovnem intervalu 20 min.
- Produkt, ki izkristalizira odnučiramo in prekristaliziramo iz vode z dodatkom aktivnega oglja. Čašo po potrebi postavimo na ledeno kopel in počakamo, da izpadejo kristali, ki jih na koncu odnučiramo.
- Čistočo produkta preverimo s tankoplastno kromatografijo tako, da na kromatografsko ploščico primerjalno naneseemo vzorec produkta in izhodno spojino.
- Na koncu čistemu produktu določimo še temperaturo tališča (za primerjavo: talilni interval paracetamola iz literaturnih virov je 169–170 °C).

Rezultat:

Masa produkta:g

Izkoristek reakcije:%

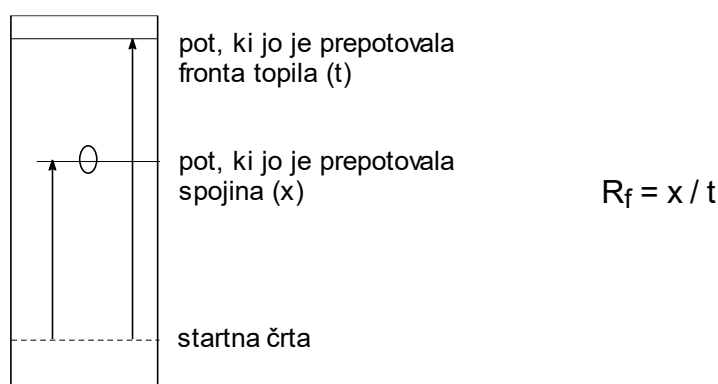
Komentar:

Planarna (tankoplastna) kromatografija (TLC)

Pri tankoplastni kromatografiji lahko uporabljamo različne stacionarne faze oziroma kromatografska sredstva. Papirna kromatografija, kot podvrsta planarne kromatografije, ima bolj zgodovinski pomen, v današnjem času jo je praktično povsod izpodrinila tankoplastna.

Dobra stran tankoplastne kromatografije je v tem, da navadno ne potrebuje posebne aparature, cena je mnogo nižja, slabosti pa sta nekoliko slabša ločba in ni najbolj primerna za kvantitativno delo ter avtomatizacijo.

Pri planarni kromatografiji pustimo, da fronta topila pripotuje do vrha plošče. Spojine pri tem prepotujejo določeno pot, ki je manjša od poti, ki jo je prepotovala fronta topila. Njihovo potovanje izrazimo z retenzijskim faktorjem (R_f), ki je definiran kot količnik poti spojine in poti topila (slika 3).



Slika 3. Prikaz TLC kromatografije.

Razvijanje kromatograma

Vzorec (ali vzorce) nanesemo na ploščico na startno črto. To je črta, ki jo narahlo potegnemo z mehkim svinčnikom približno 1 cm od spodnjega roba ploščice. Startna črta mora biti v vsakem primeru nad nivojem topila v komori! Vzorce nanašamo s steklenimi kapilarami, ki si jih prej nalomimo na ustrezno dolžino. Kapilaro potopimo v raztopino vzorca, ki zaradi kapilarnosti zleze po njej navzgor. Nato se s spodnjim koncem kapilare dotaknemo ploščice in naredimo čim manjšo liso raztopine. Liso nato posušimo (pustimo eno do dve minuti na zraku ali malo popihamo s fenom) in pogledamo pod kromatografsko svetilko, ali so spojine vidne.

Ploščico nato pokončno postavimo v komoro s topilom in jo pokrijemo. Komora naj ima ob steni kos filtrirnega papirja, ki sega od dna do zgornjega roba komore. Ta papir se omoči s topilom po celi površini in iz njega topilo tudi izhlapeva v komoro. Tako je atmosfera v njej nasičena s parami topila, s čimer preprečimo izhlapevanje topila s ploščice med razvijanjem kromatograma. Počakamo, da topilo pripotuje skoraj do zgornjega roba ploščice (nekaj mm pod robom), ploščico izvlečemo iz komore in s svinčnikom označimo, do kod je prišla fronta topila. Ploščico nato posušimo v digestoriju. Če imamo lahko hlapna topila, sušimo kar na zraku, če ne, si pomagamo s fenom.

Detekcija

Če so spojine obarvane, jih vidimo s prostim očesom, vendar pa navadno ni tako. Spojine, ki absorbirajo v UV-delu spektra okoli 250 nm (spojine z dovolj velikim sistemom konjugiranih dvojnih vezi, kot npr. aromati, heteroaromati itd.), lahko opazujemo pod UV-svetlobo. V tem primeru mora biti kromatografskemu sredstvu primešana fluorescentna snov, ki se pod UV-svetlobo sveti. Spojine UV-svetlobo absorbirajo in na teh mestih vidimo temne lise. Kromatografske svetilke imajo navadno dve žarnici, in sicer eno z valovno dolžino 254 nm in drugo, ki oddaja svetlobo z valovno dolžino 360 nm. Slednja služi za opazovanje spojin, ki fluorescirajo.

Spojine, ki ne absorbirajo UV-svetlobe z valovno dolžino 254 nm, lahko napravimo vidne tako, da ploščo orosimo ali pomočimo v raztopino reagenta, ki daje s spojinami barvno reakcijo. Razvitih je veliko število oroševalnih reagentov, npr. za sladkorje, aminokisljine, fenole itd. Ti reagenti niso univerzalni in reagirajo samo z določenimi vrstami spojin. Dokaj univerzalen vizualizacijski reagent je jod. Ploščico po razvijanju kromatograma posušimo in jo postavimo v komoro, ki vsebuje nekaj kristalčkov joda. Pare joda se raztapljajo v spojinah in po nekaj minutah vidimo spojine kot rjave lise.

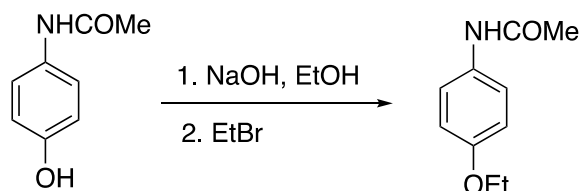
4. vaja: Alkiliranje paracetamola (spremljanje reakcije s TLC)

Reakcija alkiliranja *N*-(4-hidroksifenil)acetamida z etil bromidom uvrščamo med nukleofilne substitucije 2. reda (S_N2) na sp^3 hibridiziranem ogljikovem atomu. V prvi stopnji z deprotoniranjem hidroksilne skupine *N*-(4-hidroksifenil)acetamida z NaOH nastane fenolatni anion, ki je kot negativno nabit nukleofil boljši nukleofil kot fenol. V naslednji stopnji fenolat reagira na C1-ogljikovem atomu etil bromida, kateri predstavlja elektrofilni center. Pri tem zamenja bromidov atom, ki izstopi kot bromidni anion. Reakcija poteče preko prehodnega stanja v katerem je ogljikov atom pentakoordiniran. Zamenjava skupin se torej zgodi istočasno in je hitrost reakcije odvisna tako od koncentracije fenolata kot tudi od koncentracije etilbromida, zato pravimo, da je reakcija drugega reda.

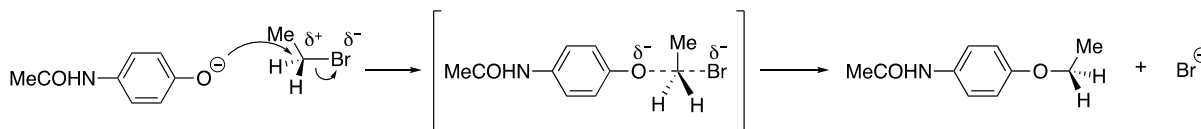
Hitrostno enačbo za etiliranje *N*-(4-hidroksifenil)acetamida lahko zapišemo kot:

$$\text{hitrost} = k_2 [p\text{-MeCONHC}_6\text{H}_4\text{O}^-] [\text{EtBr}]$$

Reakcijska shema



Mehanizem alkiliranja *N*-(4-hidroksifenil)acetamida



Naloga:

Sintetiziraj *N*-(4-etoksifenil)acetamida iz 5.0 mmol *N*-(4-hidroksifenil)acetamida in reakcijo spremljaj s tankoplastno kromatografijo.

Postopek:

- V bučko z okroglim dnom, opremljeno z vodnim hladilnikom, damo *N*-(4-hidroksifenil)acetamid (5.0 mmol), trden NaOH (6 mmol) in etanol (15 mL).
- Zmes segrevamo pod reflusom 15 min.
- Bučko odstranimo z vira gretja in ob mešanju v ohlajeno raztopino dodamo etil bromid (9 mmol).
- Reakcijsko zmes segrevamo pod reflusom 30 min in reakcijo spremljamo s tankoplastno kromatografijo (mobilna faza, CH_2Cl_2 : MeOH = 10 : 1).
- Po končani reakciji vročo reakcijsko zmes zlijemo v ledeno mrzlo vodo (20 mL).
- Po ohlajenju izpadlo oborino odnučamo in jo večkrat speremo z vodo.
- Surov produkt prekrizaliziramo iz vode z dodatkom majhne količine etanola.

N-(4-hidroksifenil)acetamid: $M = 151 \text{ g/mol}$

N-(4-metoksifenil)acetamid: $M = 179 \text{ g/mol}$

Rezultat:

Masa produkta:g

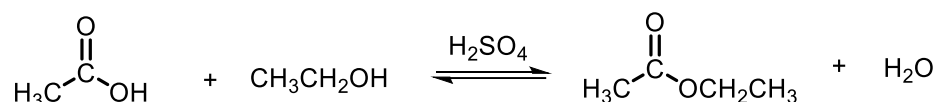
Izkoristek reakcije:%

Komentar:

5. vaja: Sinteza etil acetata

Etil acetat je precej hlapno in zmerno polarno organsko topilo, ki se ne meša z vodo. Uporablja se za ekstrakcije v industriji, kot topilo za lepila, v parfumeriji, za kromatografije itd. Etil acetat je po strukturi ester. Ker estri v prisotnosti baz hidrolizirajo, se etil acetat redko uporablja kot topilo za izvedbo reakcij.

Reakcijska shema



Ko karboksilno kislino segrevamo skupaj z alkoholom v prisotnosti močne kisline, nastane produkt, ki spada v skupino spojin, znanih pod imenom estri. Reakcija se imenuje esterifikacija. To je ravnotežna reakcija, saj imamo v stanju ravnotežja v reakcijski zmesi tako reaktante kot produkte, razmerje med njimi pa je določeno s konstanto ravnotežja (K).

Konstanta ravnotežja za opisano reakcijo esterifikacije:

$$K = \frac{[\text{EtOAc}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{EtOH}][\text{MeCO}_2\text{H}]}$$

Reakcija poteče med estrom oetne kisline in etanola v prisotnosti žveplove(VI) kisline. Opisano reakcijo uvrščamo med nukleofilne adicije na heterogene multiple vezi s sledečo eliminacijo. Etanol igra vlogo nukleofila, karbonilni ogljik oetne kisline pa predstavlja elektrofilni center (mesto na katerega se adira etanol). Reakcija je katalizirana s protoni, katerih vir je žveplova(VI) kislina. Ker je reakcija estrenja ravnotežna reakcija, povečamo njen izkoristek tako, da z destilacijo hlapni etil acetat sproti odstranjujemo iz reakcijske zmesi. Ker so hlapni tudi drugi reagenti (ne le produkt), je v destilatu poleg etil acetata prisotna tudi manjša količina oetne kisline in etanola. Oetno kislino odstranimo s spiranjem z bazo, saj jo tako pretvorimo v sol, ki se bolje topi v vodi kot v etil acetatu. Etanol pa odstranimo s spiranjem z vodno raztopino CaCl_2 , ki kompleksira etanol in tako povečamo njegovo topnost v vodni fazi.

Naloga:

Pripravite etil acetat in ga očistite z navadno destilacijo. Določite vrelišče predestiliranega etil acetata.

Postopek:

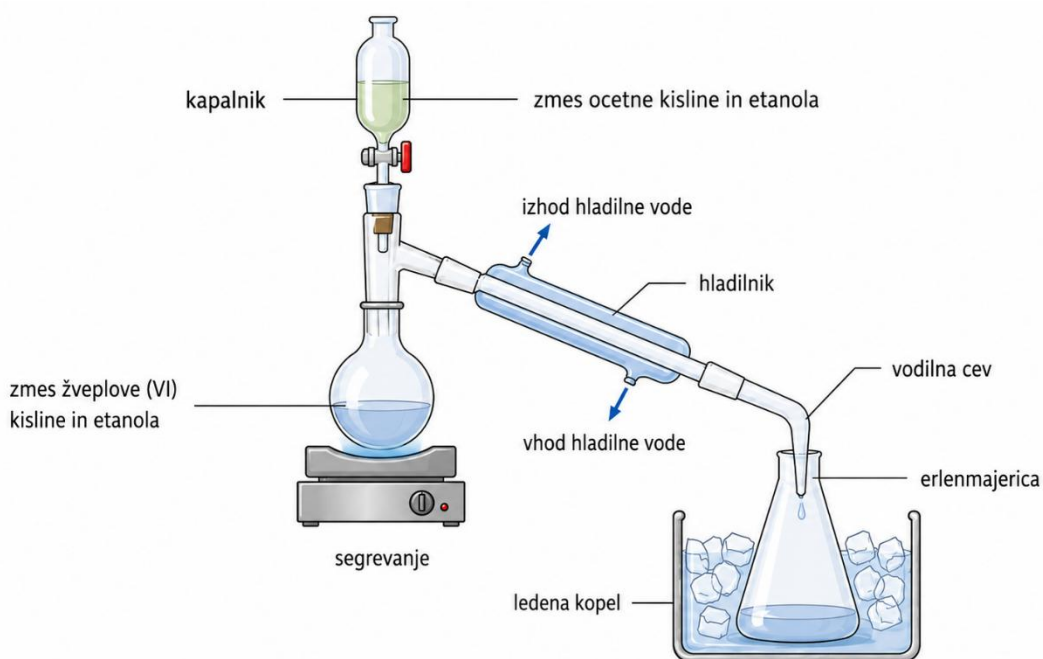
- Za izvedbo sestavimo aparaturo prikazano na sliki 4.
- V bučko nalijemo etanol (2.5 mL) in koncentrirano žveplovo(VI) kislino (2.5 mL) (**Previdno! Žveplova(VI) kislina je zelo jedka!**), v kapalnik pa etanol (20 mL) in oetno kislino (20 mL).
- Reakcijsko zmes segrevamo pri 140 °C. Hitrost dodajanja zmesi iz kapalnika naravnamo tako, da je enaka hitrosti destilacije produkta.

- Po vsem dodatku reagenta destilacijo prekinemo in destilat stresamo v liju ločniku z 1% vodno raztopino natrijevega hidrogenkarbonata (pribl. 20 mL) (**Pri stresanju se razvija CO₂! Previdno pri izenačevanju tlakov.**).
- Plasti ločimo. Če je vodno plast še vedno kislja (preverimo s pH papirjem), stresanje z natrijevim hidrogenkarbonatom (pribl. 20 mL) ponovimo. Nato organsko plast stresamo z 1% vodno raztopino kalcijevega klorida (pribl. 20 mL).
- Na koncu etil acetat sušimo z brezvodnim natrijevim sulfatom in ga filtriramo skozi guban filter ter odčitamo volumen pridobljenega etil acetata z merilnim valjem.

Ocetna kislina: $M = 60.1 \text{ g/mol}$; $d \text{ (gostota)} = 1.05 \text{ g/mL}$

Etanol: $M = 46.0 \text{ g/mol}$; $d = 0.79 \text{ g/mL}$

Etil acetat: $M = 88.1 \text{ g/mol}$; $d = 0.90 \text{ g/mL}$



Slika 4. Aparatura za sintezo etil acetata.

Rezultat:

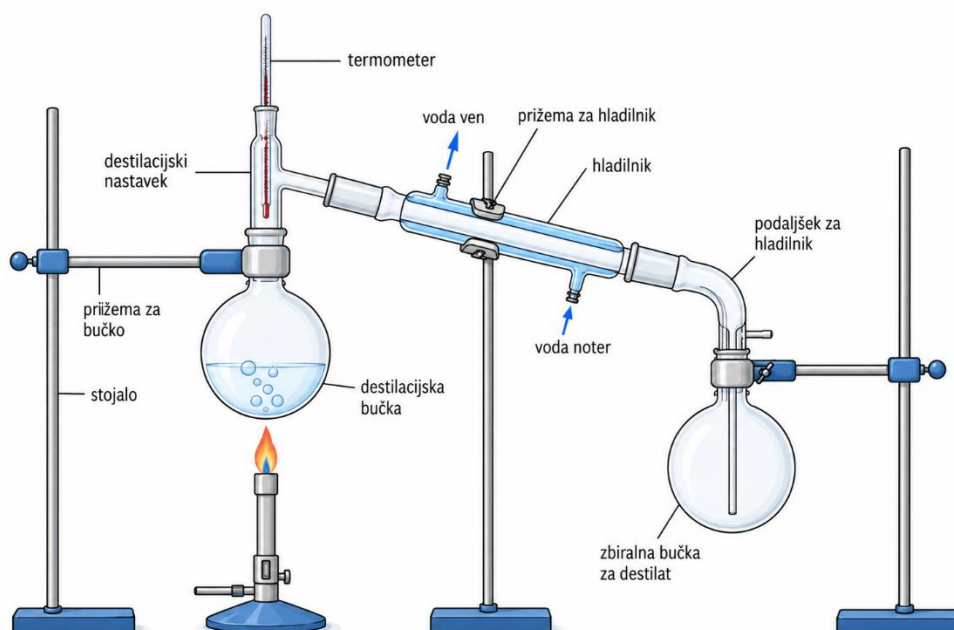
Volumen produkta:mL

Izkoristek reakcije:%

Komentar:

Destilacija

V laboratoriju za organsko kemijo predstavlja destilacija eno glavnih tehnik za čiščenje in ločevanje hlapnih tekočin. Čeprav obstaja več vrst destilacij (navadna destilacija, frakcionirna destilacija, destilacija pod znižanim tlakom, kratkopotna destilacija, destilacija z vodno paro), je vsem skupen proces spreminjanja tekočine v paro s segrevanjem in nato kondenzacija pare nazaj v tekočino, ki jo imenujemo destilat. Izbira destilacijske tehnike je odvisna od lastnosti spojine, ki jo želimo očistiti, in od nečistoč, ki jih želimo odstraniti.

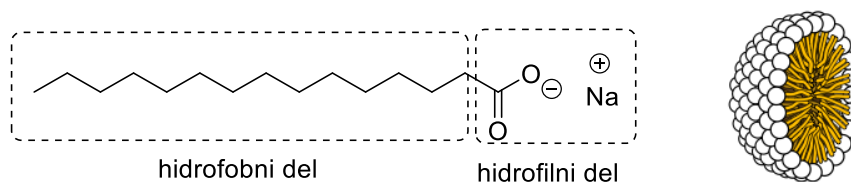


Slika 5. Aparatura za navadno destilacijo.

6. vaja: Priprava mila

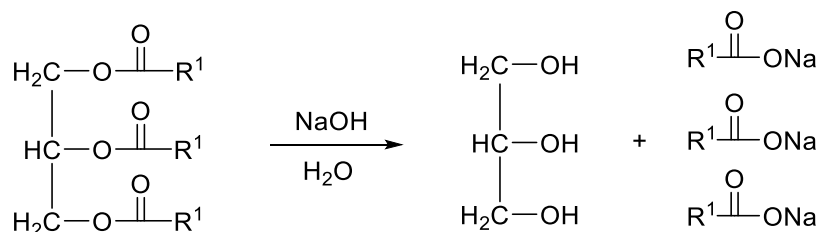
Milo je sol maščobne kisline. Pripravimo ga lahko z bazično hidrolizo, večinoma s pomočjo natrijevega ali kalijevega hidroksida, (saponifikacijo, umiljanjem) maščob. Maščobe in olja so sestavljene iz trigliceridov - treh molekul maščobnih kislin, ki so povezane z molekulo glicerola. Trigliceridi so po kemijski strukturi estri, ki jih lahko ob prisotnosti baze hidroliziramo, pri tem nastane glicerol in soli maščobnih kislin. Bazična hidroliza trigliceridov ni ravnotežna reakcija, kot je to na primer kislinsko katalizirana sinteza estrov (glej vajo 5: Sinteza etil acetata).

Milo uporabimo, ko so umazanije (predvsem maščobe, olja) netopne v vodi. Netopne maščobe/olja se povežejo z nepolarnimi deli v strukturi mila (vežejo se znotraj micela, kjer so združeni hidrofobni deli molekul maščobnih kislin).



Slika 6. Struktura mila (levo); struktura micela (desno)

Reakcijska shema



Naloga:

Izračunaj koliko % (glede na masni delež) je raztopina NaOH?

$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$; $d(\text{H}_2\text{O}) = 1.0 \text{ g/mL}$

Postopek:

- V čaši na vodni kopeli segrevamo zmes jedilnega olja (25 g) in etanola (15 mL).
- Med mešanjem počasi dodajamo raztopino NaOH (3.5 g NaOH v 10.5 mL vode) in intenzivno mešamo 1 uro.
- Milo filtriramo skozi dvojno plast tkanine in ga speremo z 2-krat po 20 mL vode, stisnemo in sušimo na zraku.

Rezultat:

Masa produkta:g

Izkoristek reakcije:%

Komentar:

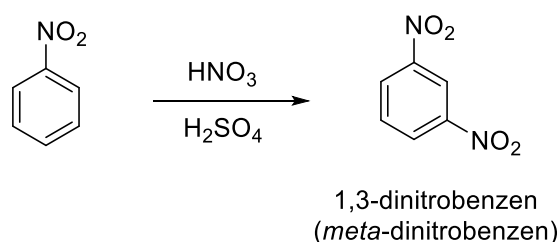
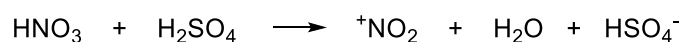
7. vaja: Sinteza dinitrobenzena

Nitriranje je ena najosnovnejših reakcij na aromatskem obroču in zelo pogosto uporabljena v organski sintezi, saj produkti služijo kot izhodne spojine za pripravo mnogih pomembnih spojin v industriji (npr. eksplozivov).

Nitriranje aromatskega obroča poteka z nitrirno zmesjo, ki jo sestavljata HNO_3 in H_2SO_4 . Pri tem iz HNO_3 s pomočjo H_2SO_4 , ki služi za odstranjevanje vode, nastane nitronijev ion ($^+\text{NO}_2$), ki deluje kot elektrofil ter zamenja vodikov atom na aromatskem obroču. Reakcija spada med elektrofilne aromatske substitucije. Na ta način lahko iz benzena pripravimo nitrobenzen, iz nitrobenzena dinitrobenzen in nadalje iz dinitrobenzena trinitrobenzen.

Pri nitriranju nitrobenzena zaradi usmerjanja nitro skupine na obroču teoretično nastane samo 1,3-dinitrobenzen. Naloga te vaje je ugotoviti ali je reakcija popolnoma selektivna, oziroma kateri produkti pri reakciji nastajajo.

Reakcijska shema



Naloga:

Sintetiziraj dinitrobenzen in produktu določi tališče ter komentiraj čistočo produkta na podlagi tankoplastne kromatografije.

Postopek:

- V erlenmajerci previdno zmešamo koncentrirano H_2SO_4 (4.2 mL) in HNO_3 (3.0 mL, kadeča, $d = 1.5 \text{ g/mL}$) ter počasi (po kapljicah) dodamo nitrobenzen (2.5 mL).
- Po vsem dodatku reakcijsko zmes segrevamo na vodni kopeli 25 minut (**Reakcijo izvajamo v digestoriju zaradi razvijanja strupenih nitroznih plinov!**).
- Reakcijsko zmes nato ohladimo in zlijemo v 100 mL hladne vode. Izpadlo oborino odnučamo, speremo z mrzlo vodo in posušimo.
- Surovi 1,3-dinitrobenzen prekrizaliziramo iz zmesi etanola in vode. Krizaliziranemu produktu določimo tališče (literaturno izmerjen talilni interval: $89\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$) in ga

analiziramo s tankoplastno kromatografijo (TLC) - pri tem sami določimo primerno mobilno fazo.

H₂SO₄: M = 98.1 g/mol; d = 1.80 g/mL (koncentrirana; 98% vodna raztopina)

HNO₃: M = 63.1 g/mol; d = 1.50 g/mL (68% raztopina v vodi)

Nitrobenzen: M = 123.1 g/mol

Dinitrobenzen: M = 168.1 g/mol

Rezultat:

Masa produkta:g

Izkoristek reakcije:%

Temperatura tališča:°C

Komentar:

8. vaja: Sinteza metiloranž

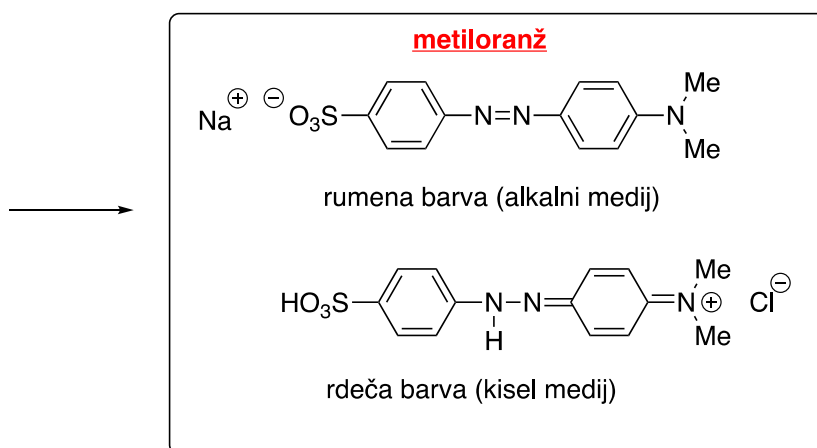
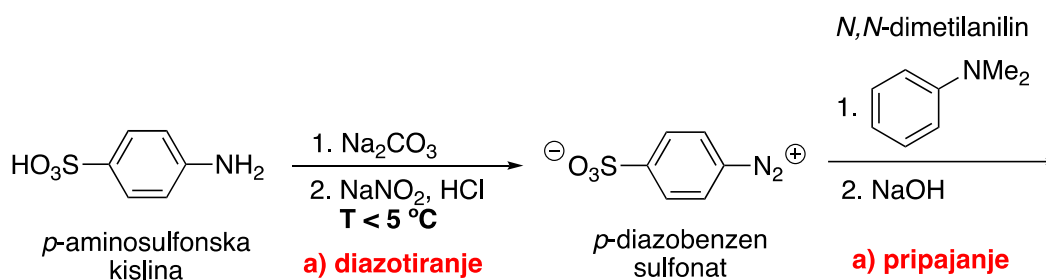
Metiloranž spada v skupino azo spojin s splošno formulo $R-N=N-R'$. R in R' sta lahko alkilni ali arilni skupini, $-N=N-$ skupina pa se imenuje azo skupina. Odkritje azo spojin je pomenilo velik korak v razvoju kemične industrije.

Aromatske azo spojine so zaradi delokalizacije π -elektronov na benzenovem obroču precej pestro obarvane, predvsem v rdečih, oranžnih in rumenih tonih in se zato uporabljajo kot *azo barvila*. Nekatere azo spojine, kot je na primer metiloranž, se uporabljajo tudi kot kislobazični indikatorji, ker so njihove kisline in soli različno obarvane.

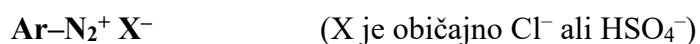
Poznamo tudi azo pigmente, ki so brezbarvni delci, na primer glin, ki so obarvani z azo barvili. Tudi ti so večinoma rumene, oranžne in rdeče barve, imajo odlične barvalne lastnosti in dobro svetlobno obstojnost. Svetlobna obstojnost ni odvisna samo od lastnosti azo spojine, ampak tudi od načina, kako se je barvilo adsorbiralo na pigmentni nosilec. Velika prednost azo barvil je, da niso toksična, vendar se kljub temu uvrščajo med kancerogene.

Sinteza metiloranža je razdeljena na postopek diazotiranja, oz. priprave diazonijeve soli in pripajanje diazonijeve soli na ustrezne aromatske amine ali aromatske alkohole (fenole).

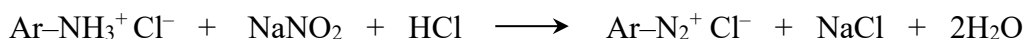
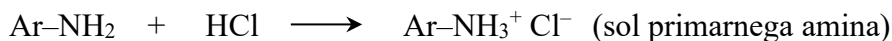
Reakcijska shema



Diazotiranje diazonijeve soli je postopek, s katerim pridobivamo diazonijeve soli ob učinkovanju HNO_2 na soli aromatskih primarnih aminov. Diazonijeve soli imajo značilno $-N_2^+$ skupino, ki je vezana na aromatski obroč (Ar) in tvori kation diazonijeve soli. Splošno formulo diazonijeve soli običajno zapišemo kot:

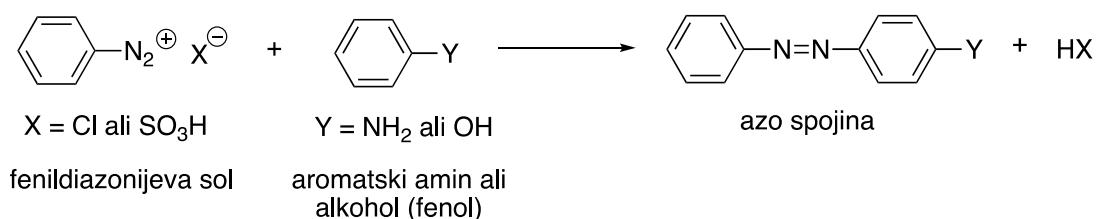


Za sintezo diazonijeve soli sta stehiometrično potrebna dva mola HCl. En mol HCl je potreben za nastanek soli amina, drugi pa za sprostitvev HNO₂ iz NaNO₂. V praksi uporabljamo 2.5–3 mol HCl. S tem preprečimo hidrolizo aminovega klorida zaradi prebitka Cl⁻ ionov.



Diazotiranje je eksotermna reakcija. Diazonijeve soli so obstojne pri nižjih temperaturah, zato diazotiranje izvajamo pri temperaturah od 0–5 °C. Diazonijevih soli običajno ne izoliramo in jih kot raztopine uporabljamo (niso eksplozivne) za nadaljnje reakcije (pripajanje, sinteze drugih spojin). Suhe diazonijeve soli eksplodirajo ob segrevanju in pri udarcu. Diazonijeve soli imajo zaradi svoje reaktivnosti velik pomen, ker jih lahko prevedemo v številne organske spojine (fenole, fenoletre, ogljikovodike, halogenirane aromatske spojine, aromatske nitrile, hidrazine in kisline, itd.).

Pripajanje je reakcija diazonijeve soli z aromatskimi amini in aromatskimi alkoholi (fenoli oz. naftoli). Pri tem nastajajo azo spojine z značilno azo skupino (–N=N–), ki je osnova t.i. skupini azo barvil.



Pripajanje poteka vedno v para položaju z ozirom na skupino Y, ker je OH skupina aktivirajoča skupina in aktivira *para* in *orto* položaj. Mehanizem je elektrofилna aromatska substitucija. Elektrofил je ArN₂⁺. Če je vodikov atom v para položaju substituiran z drugo skupino, poteka pripajanje na *orto* položaju. V primeru, da sta *orto* in *para* mesto zasedena, pripajanje praviloma ne poteka.

Naloga:

Sintetiziraj metiloranž iz 1.73 g sulfanilne kisline.

Postopek:

- V 50 mL čaši raztopimo 1.73 g sulfanilne kisline v 20 mL 0.25 M raztopine Na₂CO₃ in po potrebi malo pogrejemo da se vse raztopi.
- Raztopino nato ohladimo na ledu in ji dodamo 3 mL 4 M raztopine NaNO₂.
- Nastalo raztopino počasi, med mešanjem zlivamo na zmes 15 g (1 žlica) zdrobljenega ledu in 2.1 mL koncentrirane HCl v 250 ml čaši. (Kmalu se začnejo izločati drobni kristalčki diazobenzen sulfonata, kar pa ne moti postopka.)

- Po približno 10 minutah dodamo raztopino 1.2 g *N,N*-dimetilanilina v 2 mL očetne kisline. Začne se izločati metiloranž (rdeča, kislina oblika).
- Po 10 minutah dodamo še 20 ml 20% raztopine NaOH. Reakcijska zmes postane oranžnorumena (alkalna oblika).
- Nastali produkt se težko filtrira, ker so fini delci, zato reakcijsko zmes segrejemo skoraj do vrenja, dodamo žličko NaCl, mešamo dokler se ne raztopi, nato zmes ohladimo na sobno temperaturo in zatem še na ledu ter odnučiramo. Dobljen produkt (barvilo) je Na-sol metiloranža (rumena, alkalna oblika).

Preizkus indikatorskih lastnosti surovega izoliranega produkta:

Metiloranž je dobro topen v čisti vodi (v rumeno-oranžni barvi) in ga uporabljamo kot indikator. V kisli raztopini se obarva rdeče, v alkalnem pa rumeno. Lastnosti našega produkta preverimo tako, da damo kristalček barvila v čašo s pripravljeno razredčeno raztopino HCl, oziroma NaOH. Strukturi formuli obeh oblik indikatorskega barvila sta prikazani v začetni shemi.

Rezultat:

Masa produkta:g

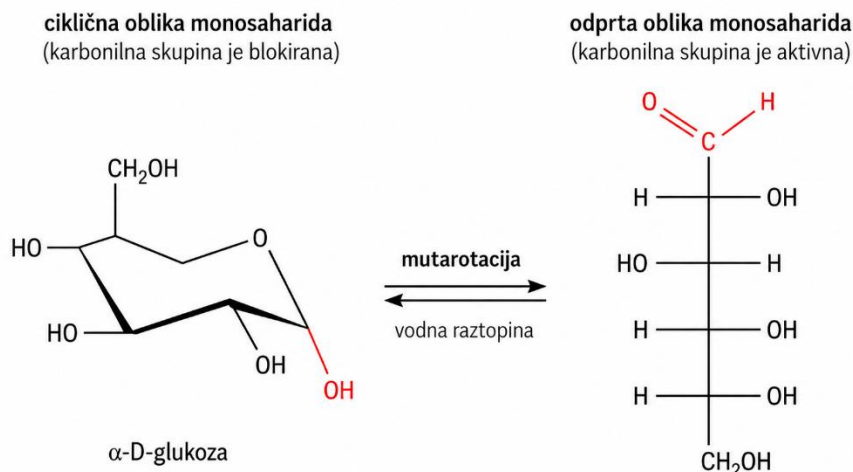
Izkoristek reakcije:%

Komentar:

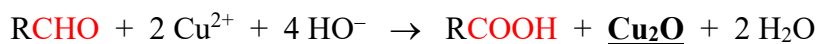
9. vaja: Testi na funkcionalne skupine sladkorjev

Prisotnost monosaharidov (glukoze) in polisaharidov (škrob) v različnih vzorcih sladkorjev lahko ugotovimo z vrsto specifičnih reakcij na alhidno (ketonsko) funkcionalno skupino monosaharidov, oziroma polimerno strukturo polisaharidov.

Monosaharidi



Test s Fehlingovim reagentom je pozitiven, če alkalna vodna raztopina sladkorja ob segrevanju tvori rdečerjavo oborino Cu_2O . Alhidna funkcionalna skupina ($-\text{CHO}$) se oksidira v karboksilno skupino ($-\text{COOH}$).



Postopek:

- V epruveto damo 1.5 mL raztopine sladkorja in 1 mL reagenta ter segrejemo na vreli vodni kopeli. V primeru pozitivnega testa se v nekaj minutah pojavi rdečerjava oborina Cu_2O .

Test s Tollensovim reagentom je pozitiven, če alkalna vodna raztopina sladkorja ob segrevanju tvori srebrno zrcalo. Alhidna funkcionalna skupina ($-\text{CHO}$) se oksidira v derivat karboksilne kisline ($-\text{COONH}_4$).



Postopek:

- V epruveto damo 1.5 mL raztopine sladkorja in 1 mL sveže pripravljenega reagenta ter segrejemo na vreli vodni kopeli. V primeru pozitivnega testa se po nekaj minutah na steno epruvete izloči Ag zrcalo.

Polisaharidi

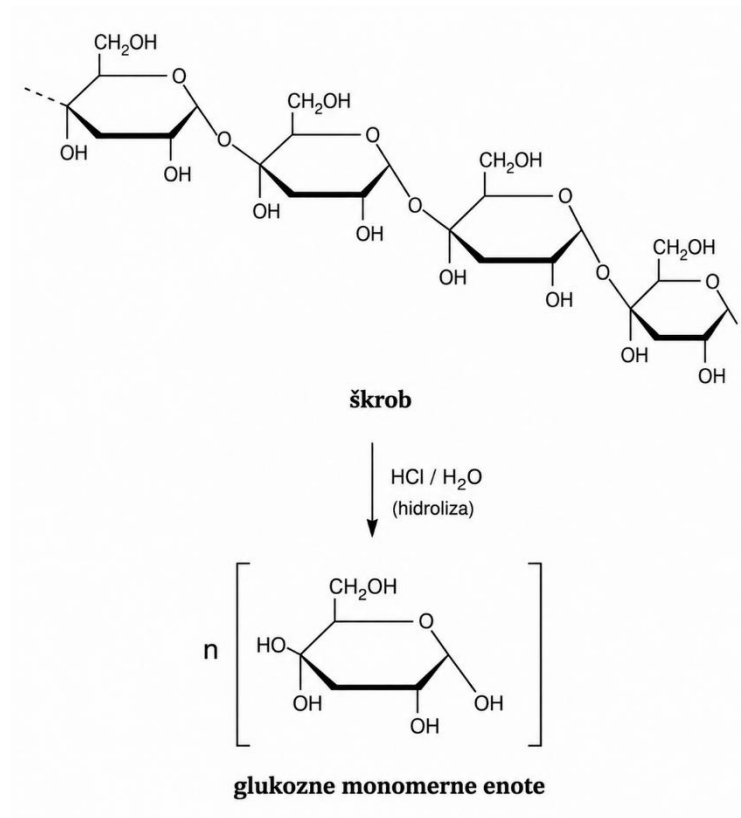
Test na polisaharide z jodovico je pozitiven, če nevtralna raztopina sladkorja tvori temno-modro do črno obarvanje.

Postopek:

- V epruveto damo 1.5 mL raztopine sladkorja in 1 kapljico reagenta (jodovice). Takošnje obarvanje je pozitiven dokaz na prisotnost polisaharidov.

Hidroliza raztopine škroba

K 5 mL raztopine škroba dodamo 1 mL HCl (1:1) in 10 min segrevamo na vreli vodni kopeli. Nato raztopino ohladimo in nevtraliziramo z 10% raztopino NaOH (do delno alkalnega - preverimo s pH papirjem!). Raztopino razdelimo na tri dele (epruvete). Prvi del testiramo z jodovico in če je test negativen, ostali dve raztopini testiramo še s Fehlingovim in Tollensovim reagentom.



Potreben inventar in kemikalije:

- Čaša 400 ml
- Fehlingov reagent (vsebuje alkalno raztopino Cu(II) soli v prisotnosti K,Na-tartrata)
- Epruvete
- Tollensov reagent (vsebuje amoniakalno raztopino AgNO₃)
- Plinski gorilnik
- Jodovica (raztopina joda v vodni raztopini KI)

- Različne raztopine glukoze in škroba
- Raztopina HCl (1:1, vol.)
- Raztopina NaOH (10%)

Vsa svoja opažanja zapiši v spodnjo tabelo.

Rezultat:

	Fehlingov reagent	Tollensov reagent	Jodovica
Glukoza			
Škrob			
Hidroliziran škrob			

Komentar: