

Лабораторная работа Гетероциклические соединения

Цель работы: Ознакомление с физическими и химическими свойствами гетероциклических соединений

Реактивы и материалы: 0,5%-ный раствор индигокармина; 0,5%-ный раствор глюкозы; оксид меди (II); 0,2 н раствор Na_2CO_3 ; Антипирин, FeCl_3 – 0,1н, амидопирин, H_2SO_4 – 2н, NaNO_2 – 0,5н, пиридин, NaOH – 2н, мочевиная кислота, HCl – 2н, NH_4Cl насыщенный раствор, пикриновая кислота насыщ. раствор, лакмусовая бумага, бромтимоловый синий, микроскоп, пробирки

Циклические соединения, в кольца которых входят наряду с атомами углерода один или несколько атомов других элементов, например N, S, O, называют гетероциклическими.

ОПЫТ 1. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИНДИГО ГЛЮКОЗОЙ

Поместите в пробирку 1 каплю 0,5%-ного раствора индигокармина и 1 каплю 0,5%-ного раствора глюкозы. Подщелочите 1 каплей 2 н. Na_2CO_3 и разбавьте 5 каплями воды (1). При нагревании до кипения наблюдается постепенное обесцвечивание синего раствора. При осторожном нагревании (без взбалтывания) наклонно поставленной пробирки можно наблюдать постепенную смену цветов от синего через фиолетовый и красно-фиолетовый до светло-желтого. При этом образуется лейкосоединение (от греческого слова leukos — белый), или так называемое белое индиго, за счет восстановления синего индиго глюкозой.

При энергичном встряхивании пробирки и соприкосновении обесцвеченной жидкости с воздухом раствор краснеет и даже синееет. Это белое индиго под влиянием кислорода воздуха вновь окисляется в синее индиго. Однако если раствор еще не остыл, то при спокойном стоянии жидкость вновь обесцвечивается. Если этого не произойдет, подогрейте слегка раствор, стараясь не встряхивать пробирку. Если после обесцвечивания снова встряхнуть пробирку, то опять произойдет окисление белого индиго в синее. Переход синего индиго в белое и обратно будет повторяться до тех пор, пока в растворе будет находиться глюкоза, способная в щелочном растворе восстанавливать синее индиго в белое.

Переход синего индиго в белое и обратно протекает по уравнению:

На данном примере благодаря смене цветов мы можем непосредственно наблюдать перенос кислорода воздуха через индиго на глюкозу. Индиго является наглядной моделью катализатора, с помощью которого можно окислить значительные количества глюкозы.

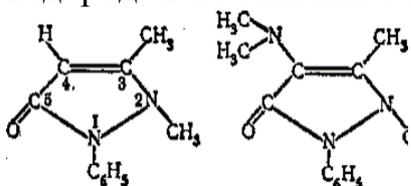
Если в желтый щелочной раствор белого индиго погрузить полоску белой ткани или нитку пряжи, предварительно смоченную водой, и, нагрев ее в течение 1—2 мин, вынуть из раствора, то на воздухе пряжа быстро позеленеет, а потом окрасится в интенсивный синий цвет. Эта реакция широко применяется в технике так называемого *кубового крашения* тканей. Кубом называется щелочной раствор лейкосоединения индиго, которое легко адсорбируется волокном ткани. При последующем окислении кислородом воздуха в толще волокна образуется нерастворимое в воде синее индиго. Этим и объясняется известная всем прочность кубовых красителей, не линяющих при стирке.

ОПЫТ 2. РЕАКЦИИ АНТИПИРИНА И АМИДОПИРИНА (ПИРАМИДОНА) С ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ

Поместите в пробирку несколько кристаллов антипирина (72), прибавьте 2 капли воды и каплю 0,1 н. раствора FeCl_3 . Немедленно появляется интенсивное и стойкое оранжево-красное окрашивание, не исчезающее при стоянии. Для сравнения поместите в другую пробирку несколько кристаллов пирамидона. Добавьте 2 капли воды (1) и 1 каплю 0,1 н. раствора FeCl_3 (6). Появляется фиолетовое окрашивание, быстро исчезающее. Добавьте еще сразу 3 капли хлорного железа. Окраска вновь появляется, держится несколько дольше, но постепенно бледнеет.

Окрашивание антипирина от хлорного железа обусловлено образованием комплексного соединения — ферропирина.

Пирамидон является производным антипирина. Подвижный атом водорода в положении 4 замещен в данном случае диметиламино-группой



антипирин, 1-
фенил-2,3-
диметил-
пирозолон-5

пирамидон,
4-диметил-
аминоантипирин

Появление окраски обусловлено окислением аминогруппы хлорным железом. Поэтому окраска получается нестойкая, а

избыток хлорного железа вредит реакции. Приведенными реакциями пользуются в фармацевтической практике для распознавания антипирина и пирамидона и отличия их друг от друга. Ввиду этого указанные реакции следует делать для сравнения параллельно в двух пробирках.

ОПЫТ 3. РЕАКЦИИ АНТИПИРИНА И АМИДОПИРИНА С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Поместите в пробирку несколько кристаллов антипирина, добавьте 2 капли воды, 1 каплю 2 н раствора H_2SO_4 и 1 каплю 0,5 н. раствора $NaNO_2$. Появляется изумрудно-зеленое окрашивание, постепенно исчезающее, особенно быстро при относительном избытке азотистокислого натрия.

Для сравнения поместите в другую пробирку несколько кристаллов пирамидона. Добавьте 2 капли воды, 3 каплю 2 н. H_2SO_4 и 1 каплю 0,5 н. $NaNO_2$. Появляется очень нестойкое фиолетовое окрашивание. Если окрашивание исчезает слишком быстро, добавьте еще немного пирамидона.

Обе реакции основаны на получении окрашенных продуктов окисления антипирина и пирамидона, поэтому избыток азотистокислого натрия вреден.

Подобно приведенным выше реакциям с хлорным железом обе реакции применяются в фармацевтической практике для распознавания антипирина и пирамидона и отличия их друг от друга. Поэтому их следует делать параллельно в двух пробирках.

ОПЫТ 4. РАСТВОРИМОСТЬ ПИРИДИНА В ВОДЕ

Поместите в пробирку 1 каплю пиридина (94). Обратите внимание на очень характерный запах пиридина (запах денатурата). Добавьте к пиридину 1 каплю воды (1) — сразу получается прозрачный раствор. Добавьте еще 4 капли воды. Пиридин, как мы убедились, очень хорошо растворим в воде и смешивается с ней во всех отношениях.

Сохраните полученный раствор пиридина для последующих реакций.

ОПЫТ 5. ОСНОВНОЙ ХАРАКТЕР ПИРИДИНА

С помощью пинцета возьмите узкую полоску красной лакмусовой бумажки и смочите ее раствором пиридина, для чего наклоните пробирку с раствором. Можно заметить только слабое посинение красной лакмусовой бумажки, точнее — переход от красного цвета к фиолетовому, что соответствует нейтральной реакции на лакмус. Переход от красного к синему у лакмуса происходит при pH 5,0—8,0.

Не удастся обнаружить основного характера пиридина также фильтровальной бумажкой, смоченной раствором фенолфталеина, так как переход бесцветного раствора его в малиново-красный происходит при рН 8,2—10,0.

Отчетливую реакцию, указывающую, что пиридин с водой образует основание, диссоциирующее с образованием иона OH^- , можно наблюдать с помощью фильтровальной бумажки, смоченной индикатором бромтимолблау. Переход от желтого к синему у этого индикатора лежит в интервале рН 6,0—7,6.

Приведенные выше опыты показывают, что, говоря о кислотном или основном характере какого-либо соединения, нужно всегда иметь в виду некоторую условность этого понятия. Гидратация пиридина протекает по уравнению:

Опыт №6. Осаждение гидроксида железа (III) водным раствором пиридина

Поместить в пробирку две капли водного раствора пиридина и добавить каплю 0,1н FeCl_3 . Немедленно выпадают бурые хлопья гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с образованием легко растворимой в воде хлористоводородной соли пиридина (гидрохлорида пиридина).

Образование гидроксида железа (III) подтверждает основные свойства пиридина.

Написать схему образования хлоргидрата пиридина (пиридиный хлорида) при взаимодействии гидрата окиси пиридина с хлоридом железа (III).

Опыт 7. Образование пикрина пиридина

С помощью пипетки поместить одну каплю водного раствора пиридина в пробирку и добавить три капли насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. При встряхивании постепенно выделяются хорошо выраженные игольчатые кристаллы пикрата пиридина. В избытке пиридина кристаллы растворяются.

Поместить часть кристаллов на предметное стекло, рассмотреть их под микроскопом и зарисовать форму кристаллов полученного препарата в рабочем журнале.

Образование относительно трудно растворимого пикрата пиридина также подтверждает основной характер пиридина. Реакцией этой пользуются для идентификации пиридина (пикрат пиридина плавится при 167°C).

Написать схему образования пикрата пиридина.

Вопросы для контроля

1. Какие соединения называются гетероциклическими?
2. Классификация гетероциклических соединений?
3. В чем выражается ароматичность гетероциклических соединений?
4. Напишите формулы гетероциклов, входящих в состав аминокислот.
5. Биологическая роль пурина и пиримидина.

Упражнения по теме «Гетероциклические соединения»

1. Напишите схему превращений пятичленных гетероциклов по Юрьеву.
2. Объясните кислотные свойства пиррола. Напишите схему получения α -метиллпиррола из пиррола.
3. Напишите схему получения оксима фурфурола.
4. Напишите структурную формулу порфина.
5. Напишите формулы оснований – производных пурина, входящих в состав нуклеиновых кислот.
6. Напишите схему получения α -аминопиридина (реакция Чичибабина). К какому типу реакций замещения относится данная реакция?
7. Напишите схему получения β -пиридинкарбоновой кислоты (витамин РР).
8. Напишите формулы оснований – производных пиримидина, входящих в состав нуклеиновых кислот.
9. Приведите схему метаболизма триптофана в живом организме.
10. Напишите для пиридина уравнения следующих реакций с введением одной замещающей группы:
 - а) бромирования;
 - б) хлорирования;
 - в) нитрования;
 - г) сульфирования.Назовите образующиеся соединения.
11. Предложите схему синтеза противомикробного лекарственного средства фурацилина, исходя из фурфурола и используя другие необходимые реагенты.

12. Предложите пути получения 2-амино и 3-аминопиридинов, исходя из пиридина. Какое из этих аминопроизводных синтезируется по реакции Чичибабина?

Литература

1. Грандберг И.И. Органическая химия. – М.: Дрофа, 2001, с.145-190, 261-275.

2. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. – М.: Дрофа, 2001, с.340-345.

3. Рево А.Я., Зеленкова В.В. Малый практикум по органической химии. – М.: высшая школа, 1980. – с.47-67.

4. Швехгеймер Г.А., Кабраков К.И. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1984. – с.149-167.