САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ПУТЬ В ПРОФЕССИЮ

ШКОЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ПРОЕКТЫ ПО ХИМИИ

Сириус
Парк науки и искусства

УДК 371.385+542+543+546+547
ББК 72.5+35.11+24.1
П90

Авторы проектов:
д-р хим. наук *Мерещенко А. С.* (1), канд. хим. наук *Ростовский Н. В.*, *Коронатов А. Н.* (2); канд. хим. наук *Михайлов В. Н.*, *Жуков А. С.* (3); канд. хим. наук *Пешкова М. А., Калиничев А. В., Похвищева Н. В.* (4); канд. хим. наук *Тумкин И. И., Горшкова К. О., Сомова В. Д.* (5); *Бессонова Е. А., Сомова В. Д.* (6); канд. хим. наук *Савинов С. С., Петрунина А. Р.* (7); канд. хим. наук *Курапова О. Ю., Глухарев А. Г., Никифорова К. В.* (8); канд. хим. наук *Скрипкин М. Ю., Булдаков А. В.* (9–10); канд. хим. наук *Богачев Н. А., Толмачев М. В., Макарова А. А.* (11); *Копаничук И. В.* (12)

Рецензенты:
канд. хим. наук, доцент СПбГУ *В. Н. Сорокоумов*; канд. пед. наук, зав. кафедрой естественно-научного образования АПО *А. Н. Левкин*

Научный редактор
д-р хим. наук, проф. *А. А. Карцова*

Рекомендовано в качестве учебно-методического пособия Учебно-методической комиссией Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

Путь в профессию. Школьные исследовательские проекты по химии / под ред. д-ра хим. наук, проф. А. А. Карцовой. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2020. — 234 с., ил.
П90 ISBN 978-5-288-06000-7

Книга содержит описания исследовательских проектов по химии для учащихся старших классов, проявляющих к химии глубокий интерес. Проекты подготовлены преподавателями и аспирантами Института химии СПбГУ для проектной образовательной химической смены Санкт-Петербургского государственного университета в Образовательном центре «Сириус». Представленные проекты направлены на формирование у школьников представлений о современной методологии и технике лабораторного химического синтеза и анализа. Каждый проект состоит из теоретической и практической частей, также предложены контрольные вопросы для самопроверки. Пособие снабжено схемами реакций и установок для их проведения.

Адресовано руководителям проектной деятельности школьников, учителям химии, а также учащимся старших классов.

УДК 371.385+542+543+546+547
ББК 72.5+35.11+24.1

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2020
© Авторы, 2020

ISBN 978-5-288-06000-7

Оглавление

Предисловие 7

1. Правила безопасной работы в лаборатории органического и неорганического синтеза 9

   1.1. Общие положения 9

   1.2. Правила работы на вакуумных установках 11

   1.3. Работа с ядовитыми и едкими веществами 11

   1.4. Работа с горючими и легковоспламеняющимися веществами 12

   1.5. Действия при возникновении пожара 13

   1.6. Первая помощь при ожогах, отравлениях и других несчастных случаях 13

2. Исследовательский проект «Синтез и изучение свойств азокрасителей» 15

   2.1. Введение 15

   2.2. Теоретическая часть 16

   2.3. Стеклянная лабораторная посуда и оборудование 22

   2.4. Экспериментальная часть 27

   2.5. Полученные результаты 33

   2.6. Контрольные вопросы 39

   Рекомендуемая литература 40

3. Исследовательский проект «Проточный микрореакторный синтез: путь к автоматизации химического эксперимента» 41

   3.1. Введение 41

   3.2. Теоретические основы проточной химии 43

   3.3. Анатомия проточной микрореакторной установки 46

   3.4. Экспериментальная часть 51

   3.5. Контрольные вопросы 61

   Рекомендуемая литература 61

4. Исследовательский проект «Фотография в количественном анализе» 63

4.1. Введение 63

4.2. Теоретические основы 64

4.3. Используемые оборудование и материалы 74

4.4. Необходимые рекомендации при выполнении данной работы 75

4.5. Основные этапы работы «Фотография в количественном анализе» 75

4.6. Контрольные вопросы 84

Рекомендуемая литература 84

5. Исследовательский проект «Изучение способов фальсификации документов: теория и практика» 86

5.1. Введение 86

5.2. Общие сведения о пишущих составах 87

5.3. Процессы, происходящие с пишущим составом после нанесения на бумагу 89

5.4. Методы, используемые для анализа красителей и пишущих составов 90

5.5. Экспериментальная работа 92

5.6. Контрольное задание и вопросы 104

Рекомендуемая литература 104

6. Исследовательский проект «Антиоксиданты — индикаторы качества чая» 106

6.1. Введение 106

6.2. Общие подходы к выполнению работ по тонкослойной хроматографии 107

6.3. Определение катехинов и кофеина в чайных листьях методом ТСХ 116

6.4. Справочный материал 121

6.5. Контрольные вопросы 122

Рекомендуемая литература 123

7. Исследовательский проект «Сравнительное определение микроэлементов в чайных листьях различных марок методом молекулярной фотометрии после кислотного разложения образцов» 124

7.1. Введение 124

7.2. Общие подходы к выполнению лабораторных работ 125

7.3. Техника работы в лаборатории аналитической химии 127

7.4. Этапы определения микроэлементов в чайных листьях 136

7.5. Метрологическая обработка экспериментальных данных 147

7.6. Реализация практической части проекта 155

7.7. Контрольные вопросы 157

Рекомендуемая литература 157

8. Исследовательский проект «Исследование роста пленок диоксида титана различной морфологии на поверхности титана» 158

8.1. Введение 158

8.2. Работа 1. Исследование роста пленок диоксида титана на титане 159

8.3. Работа 2. Исследование кинетики роста пленок диоксида титана при различных температурах 162

8.4. Работа 3. Получение пленок диоксида титана на титане методом золь-гель-синтеза 164

8.5. Контрольные вопросы 168

Рекомендуемая литература 169

9. Исследовательский проект «Металл-органические каркасные структуры — перспективный класс координационных полимеров» 170

9.1. Введение 170

9.2. Структура и свойства металл-органических каркасных структур 171

9.3. Факторы, влияющие на синтез MOFs 177

9.4. Методы синтеза MOFs 178

9.5. Экспериментальная часть 182

9.6. Контрольные вопросы и задания 192
Рекомендуемая литература 192

10. Исследовательский проект «Изменчивые кристаллы» 193
10.1. Введение 193
10.2. Фазовые переходы в кристаллах 193
10.3. Электрические свойства кристаллов 195
10.4. Фазовые переходы в комплексных солях, содержащих катионы алкиламмония 196
10.5. Экспериментальная часть 197
10.6. Контрольные вопросы и задания 205
Рекомендуемая литература 206

11. Исследовательский проект «Теория ЖМКО Пирсона как инструмент оптимизации путей жидкофазного синтеза неорганических материалов» 207
11.1. Введение 207
11.2. Кислотно-основные свойства растворителей и солевых компонентов. Теория ЖМКО 211
11.3. Экспериментальная работа 215
11.4. Контрольные вопросы 220
Рекомендуемая литература 220
Справочные данные 221

12. Исследовательский проект «Молекулярное моделирование и современные инструменты обработки данных» 224
12.1. Введение 224
12.2. Численный эксперимент и обработка его результатов 226
12.3. Контрольные вопросы и задания 230
Рекомендуемая литература 230

Авторы и исполнители проектов 232

Предисловие

Образование — это не только ценность личности, но и важный ценностный аспект общества, государства. Посредством образования общество целенаправленно передает свое культурное наследие. Вызовом времени всегда, а сейчас особенно, является подготовка специалистов высокого качества.

В новом Федеральном государственном образовательном стандарте основного общего образования Российской Федерации (ФГОС) особое внимание уделяется проектной деятельности школьников. Становление предметной — *химической* — компетентности учащихся связывают непосредственно с качеством общего химического образования. При этом важно сохранить баланс между разумным консерватизмом и инновациями в образовательных программах и педагогических технологиях. Согласно ФГОС, каждый выпускник 9-го и 11-го классов должен защитить свой индивидуальный итоговый проект. И важно, чтобы здесь соблюдался «*дух меры, гармонии и ясности*» и новый почин не превратился в профанацию.

В ноябре 2018 г. в образовательном Центре «Сириус» прошла химическая проектная смена, впервые организованная и реализованная преподавателями (руководителями исследовательских проектов) Института химии СПбГУ при мощной поддержке их аспирантов и студентов. На обучение были приняты учащиеся 9–11-х классов, проявившие глубокий интерес к химии и продемонстрировавшие высокую результативность как при освоении образовательной программы (что подтверждается дипломами Всероссийской олимпиады школьников и олимпиад списка РСОШ), так и в области научно-технологического проектирования (подтверждение — дипломы региональных и Всероссийских конференций и конкурсов исследовательских работ). Отбор участников был достаточно жестким: отобралось только 70 человек из почти 800 претендентов! В состав исследовательских групп вошло от 4 до 7 человек.

Образовательная программа состоит из двух блоков: «Органический и неорганический синтез» и «Методы анализа химических соединений». В процессе освоения программы участники сессии приобрели навыки экспериментальной работы с веществами и материалами, научились анализировать

полученные результаты, участвуя в научных дискуссиях и аргументируя свою позицию; получили начальные навыки программирования на языке высокого уровня. Пройдя обучение по данной программе, учащиеся познакомились с теорией механохимических, фотохимических, электрохимических и микроволновых методов синтеза органических и неорганических соединений. При этом особое внимание уделялось изучению свойства синтезируемых веществ и их связи со структурой.

В процессе выполнения учащимися исследовательских работ под руководством куратора-ученого удалось реализовать то, что не всегда можно осуществить на обычном уроке: сформировать мотивацию обучения, заменить учебно-дисциплинарную модель взаимодействия обучаемого и обучающего на личностно ориентированную (*парадокс — диалог — личностное осмысление*), что вносит в процесс обучения эмоциональный комфорт и чувство сопричастности.

Главным при оценке исследовательского проекта является способность исполнителя к самостоятельному приобретению знаний и решению сформулированной в проекте задачи. Понятно, что проявить эту способность в полной мере можно лишь тогда, когда рядом профессиональный наставник.

1

ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Работа в помещении лаборатории требует строгого соблюдения (как студентами, так и преподавателями, и лаборантами) требований техники безопасности, гигиены труда, а также специальных правил. Выполнение указанных требований и правил необходимо для обеспечения безопасности не только самого работающего, но и находящихся рядом с ним людей. Перед началом занятий каждый учащийся должен пройти инструктаж по правилам техники безопасности и приемам оказания первой (доврачебной) помощи при несчастных случаях (порезы, отравления, термические и химические ожоги и т. д.), в том числе получить исчерпывающую информацию о том, где находятся перевязочные средства и медикаменты, а также средства пожаротушения: песок, огнетушители, противопожарное полотно (кошма). Вместе с тем участникам инструктажа следует напомнить, что важно не только знать эти правила, но и понимать их суть, оценивать реальные последствия своих действий даже в нестандартной ситуации. Для этого до начала осуществления каждого синтеза необходимо тщательно продумывать весь ход действий, предвидеть возможные источники опасности и заранее принять соответствующие меры предосторожности.

1.1. Общие положения

1. Учащийся работает на закрепленном за ним рабочем месте. Переход на другое место без разрешения преподавателя запрещается.
2. Запрещается работать в лаборатории одному, а также в случае отсутствия преподавателя или лаборанта.
3. Рабочее место следует содержать в чистоте, не загромождать его лишней посудой, реактивами и посторонними предметами. По окончании работы необходимо убирать все приборы на место.
4. Запрещается переносить из одной лаборатории в другую приборы, посуду и реактивы без разрешения лаборанта.

5. Работать следует в застегнутом спереди халате, чтобы его можно было легко скинуть в случае возгорания.
6. Любые работы надо выполнять точно, аккуратно и без спешки; торопливость и неряшливость приводят к неудачам в работе, а иногда — к несчастным случаям с тяжелыми последствиями.
7. Во время работы в лаборатории следует соблюдать тишину, порядок и чистоту. Запрещается находиться в лаборатории в наушниках и отвлекаться посторонними действиями или разговорами.
8. В лаборатории запрещается употреблять пищу и напитки, а также жевать жевательную резинку.
9. Запрещается выполнять работы в загрязненной посуде или установках. Мыть посуду следует сразу после ее использования.
10. Приступая к работе, необходимо:
    - уяснить все этапы ее выполнения;
    - тщательно и аккуратно собрать установку, проследить за тем, чтобы внутреннее пространство приборов, не предназначенных для работы при пониженном давлении, всегда сообщалось с атмосферой;
    - на пустой установке проверить работу мешалки, водяного холодильника, вакуумного насоса и т. д.;
    - проверить соответствие полученных у лаборанта реактивов веществам, необходимым для выполнения работы.
11. При обнаружении неисправностей электропроводки, газовой или водопроводной сетей, лабораторных приборов, вытяжных шкафов следует немедленно сообщить об этом лаборанту или преподавателю.
12. При работе с водяным холодильником необходимо воду включать плавно. В ходе работы нужно следить за тем, чтобы ток воды не прерывался, а сливная воронка или раковина не переполнялись водой. Конец резиновой трубки, по которой сливается вода из холодильника, не должен выходить из сливной воронки или раковины.
13. При нагревании жидкостей или твердых веществ в пробирках, колбах и других сосудах нельзя направлять отверстие пробирки или открытую часть другого прибора на себя или на рядом стоящего человека.
14. Нельзя нагревать закупоренные сосуды, приборы, аппараты (кроме тех, которые специально предназначены для работы под давлением). При обычной перегонке нельзя наглухо присоединять приемник: это может вызвать взрыв.
15. По окончании пользования водой, газом или электричеством следует закрыть краны и выключить электрические приборы. Нельзя оставлять без присмотра включенные электроприборы.
16. Запрещается оставлять без присмотра действующую установку.

17. Жидкие органические вещества, концентрированные растворы кислот и щелочей, пахучие, огнеопасные и ядовитые жидкости нужно сливать в предназначенные для них склянки, находящиеся в вытяжных шкафах. Указанные вещества запрещается сливать в раковины.
18. Бумагу, использованные фильтры, осадки с фильтров, песок и другие твердые вещества надлежит выбрасывать в специальные урны.
19. Исходные реактивы и полученные при опытах вещества следует хранить в соответствующей посуде с этикетками или с отчетливыми надписями на стекле.
20. По окончании работы необходимо проверить, закрыты ли водопроводные краны, выключены ли газ и электричество, а также тщательно убрать свое рабочее место и вытереть поверхность стола.

1.2. Правила работы на вакуумных установках

1. При работе на вакуумных установках (перегонке при пониженном давлении, откачивании воздуха из вакуум-эксикатора и т. п.) нужно обязательно надевать защитные очки или маску.
2. Перед сборкой установки следует убедиться, что ни одна из частей прибора не имеет царапин и трещин на стекле или иных дефектов. Для работы при пониженном давлении нельзя использовать плоскодонные тонкостенные колбы.
3. При фильтровании с отсасыванием колбу Бунзена помещают в защитный ящик или заворачивают в полотенце. Вакуум-эксикаторы при откачивании воздуха также нужно обертывать полотенцем.
4. Необходимо строго соблюдать порядок работы при пониженном давлении.

1.3. Работа с ядовитыми и едкими веществами

При работе в лаборатории следует исходить из того, что все химические вещества в той или иной мере ядовиты, а многие из них огнеопасны и взрывоопасны, поэтому перед началом работы следует ознакомиться со свойствами используемых веществ и следующими правилами работы с ними.

1. К едким веществам, вызывающим химические ожоги при попадании на кожу, относятся прежде всего сильные кислоты и щелочи, бром, вещества, обладающие сильным обезвоживающим действием (пентаоксид фосфора, безводный хлорид алюминия), целый ряд органических соеди-

нений (галогениды бензильного и аллильного типа, многие непредельные соединения, производные ацетилена, фенолы и т. д.). Особо опасно попадание таких веществ на кожу лица и в глаза, поэтому работать с ними разрешается только в маске или защитных очках и в резиновых перчатках.

2. Работы с ядовитыми веществами следует проводить только в вытяжном шкафу с хорошей тягой.
3. Осуществлять действия с ядовитыми и едкими веществами разрешается только в резиновых перчатках, однако следует учитывать, что многие органические жидкости легко проникают через тонкую резиновую пленку.
4. По окончании работы с едкими или ядовитыми веществами необходимо тщательно вымыть с мылом руки в перчатках, затем снять перчатки и еще раз хорошо вымыть руки. Посуду после работы с ядовитыми веществами следует мыть в вытяжном шкафу.

1.4. Работа с горючими и легковоспламеняющимися веществами

Почти все органические соединения, за исключением некоторых полигалогенпроизводных, являются горючими веществами, причем наибольшую опасность при работе в лаборатории представляют горючие органические жидкости. При работе с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ) следует не допускать попадания горючих паров в атмосферу, исключить возможность их воспламенения и заранее принять меры для уменьшения последствий аварии, если она все же произойдет.

Перед началом работы необходимо ознакомиться со следующими правилами.

1. Запрещается работать с ЛВЖ вблизи открытого пламени.
2. Нагревание ЛВЖ, например при перекристаллизации из горючих растворителей, следует проводить лишь в приборах, обеспечивающих полную конденсацию образующихся паров.
3. Запрещается нагревать ЛВЖ на открытом огне или асбестовой сетке, на электроплитке с открытой спиралью. Их разрешается нагревать и перегонять лишь на водяной бане или с использованием электрообогревателя, спираль которого закрыта керамикой.
4. Работать со щелочными металлами (литием, натрием, калием) можно только в защитной маске и резиновых перчатках вдали от источников воды. Нельзя брать куски этих металлов руками — это нужно делать пинцетом или щипцами. Кроме того, при работе с калием нельзя допускать соприкосновения его с воздухом.

1.5. Действия при возникновении пожара

1. При возникновении пожара необходимо: а) немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту; б) выключить электронагревательные приборы; в) убрать подальше от огня все горючие вещества и склянки с горючими жидкостями; г) очаг пожара спокойно, но быстро засыпать песком (Помните, что песок — наиболее надежное средство тушения пожаров!)
2. Большие очаги пожара нужно ликвидировать с помощью углекислотного огнетушителя: направить раструб углекислотного огнетушителя на огонь, открыть вентиль до отказа и подвести струю к огню с края.
3. Загоревшуюся одежду следует быстро сбросить и потушить. Во избежание раздувания пламени и распространения пожара нельзя бегать в загоревшейся одежде по помещению. Загоревшуюся часть одежды можно потушить, немедленно закрыв ее противопожарным полотном или войлочным одеялом (халатом, мокрой тряпкой, пальто, пиджаком). Пламя можно потушить также с помощью воды из аварийного душа либо перекатываясь по полу и прижимаясь к нему тлеющей поверхностью одежды.

1.6. Первая помощь при ожогах, отравлениях и других несчастных случаях

1. При небольших термических ожогах (покраснение кожи) по возможности поместить обожженное место на 5–10 мин в холодную чистую воду, наложить нетугую повязку из стерильного бинта, смоченного в 4%-ном растворе перманганата калия, 3–5%-ном растворе гидрокарбоната натрия или этиловом спирте. При более сильных ожогах следует осторожно обнажить пораженный участок и закрыть его сухой асептической повязкой. Нельзя удалять с обожженного места остатки обгоревшей одежды. Пострадавшего необходимо срочно доставить в травмпункт или вызвать врача. Для снятия боли при ожогах следует применять любые доступные обезболивающие средства. Можно охладить место ожога поверх повязки льдом, снегом, холодной водой в резиновом пузыре или полиэтиленовом пакете. Охлаждение одновременно уменьшает отек и воспаление пострадавших тканей.
2. При химических ожогах кислотами или щелочами необходимо немедленно промыть пораженное место струей воды из-под крана. Промывать следует в течение не менее 15 мин, после чего в случае попадания кислоты обработать пострадавший участок 3–5%-ным раствором гидрокарбоната

натрия, а при ожоге щелочью — 1–2 %-ным раствором уксусной или борной кислоты и наложить соответствующий компресс.

3. При попадании кислоты или щелочи в глаза необходимо немедленно промыть их водой. Водную обработку следует выполнять в течение 10–15 мин, причем веки во время промывания должны быть раздвинуты. После этого промывают 2 %-ным раствором гидрокарбоната натрия. При поражении глаз щелочами после промывания водой их обрабатывают раствором борной кислоты и изотоническим раствором хлорида натрия. После тщательного выполнения описанных манипуляций нужно немедленно обратиться к врачу.
4. При попадании на кожу едкого органического вещества промывание водой часто оказывается бесполезным. Попавшее вещество следует быстро, но тщательно удалить с кожи ватным тампоном или полотенцем (вещество следует промокать тканью, но не втирать!), остатки смыть большим количеством спирта, а затем теплой (но не горячей!) водой с мылом. Промывать глаза спиртом нельзя — это вызывает ожог роговицы.
5. При порезах стеклом следует удалить осколки стекла из раны, смазать пораненное место 3 %-ным спиртовым раствором йода и перевязать. Если повреждены крупные сосуды, остановить кровотечение и немедленно вызвать врача.
6. При поражении электрическим током необходимо как можно быстрее прекратить его действие на пострадавшего, для чего вызвавший поражение прибор отсоединить от сети или отключить электроэнергию общим рубильником. Запрещается прикасаться голыми руками к обнаженным частям тела пострадавшего до отключения напряжения.
7. Способы оказания первой помощи при отравлениях через кишечно-желудочный тракт сильно зависят от типа яда. В связи с этим перед каждой работой с ними необходимо ознакомиться с соответствующими инструкциями по технике безопасности.
8. При всех случаях ранений, ожогов и отравления после оказания первой помощи пострадавшего немедленно направляют в травматологический пункт (в случае необходимости — с провожатым) или вызывают врача.

2

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ПРОЕКТ «СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ»*

2.1. Введение

Н. В. Ростовский

А. Н. Коронатов

Проект направлен на формирование у школьников представлений о взаимосвязи свойств органических веществ с их строением на примере ароматических азосоединений (азокрасителей). Ароматические азосоединения были открыты в середине XIX в. и получили разнообразное промышленное и лабораторно-практическое применение. В промышленности главной областью применения ароматических азосоединений является использование их в качестве красителей, которыми окрашивают ткани самого различного вида, кожу, мех, дерево, бумагу, различные виды пластмасс, резину, пищевые продукты, лекарственные средства и т. д. Также азокрасители получили широкое применение в качества кислотно-основных индикаторов.

В теоретической части проекта рассматриваются химические свойства азосоединений, а также связанных с ними классов органических веществ — аминов, солей диазония, диазосоединений. Кроме того, учащиеся познакомятся с теорией цветности, электронными эффектами заместителей, основами ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса. В практической части данного проекта учащиеся овладевают основами органического синтеза, а также некоторыми методами очистки и идентификации органических веществ. Основными практическими задачами являются получение ряда азосоединений (азокрасителей) и изучение их спектральных и кислотно-основных свойств. Полученные данные позволяют выявить на практике основные закономерности в изменении свойств соединений в зависимости от их строения.

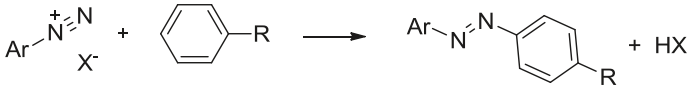
---

* Авторы проекта — Н. В. Ростовский, А. Н. Коронатов.

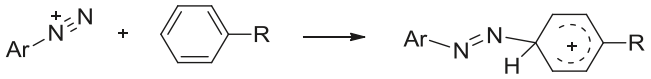
2.2. Теоретическая часть

Синтез азосоединений. Реакция азосочетания. Азосочетание — реакция соли арендиазония (диазосоставляющей) с ароматическим или гетероароматическим субстратом (азосоставляющей), продуктом которой является азосоединение. Реакция открыта И. П. Гриссом в 1864 г.

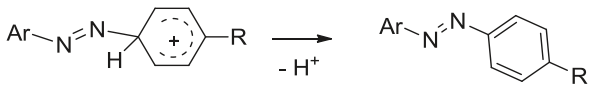
Пример реакции с ароматическим субстратом:



Реакция представляет собой электрофильное замещение в ароматическом кольце и протекает в две стадии. Первая стадия заключается в атаке электрофила — катиона диазония — по атому углерода ароматического кольца азосоставляющей. Ниже приведен пример с атакой в *пара*-положение относительно электронодонорного заместителя R, в результате чего образуется интермедиат* — *σ*-комплекс:



Второй стадией является отщепление протона от образовавшегося σ-комплекса:



Как правило, стадия отщепления протона является быстрой, а первая стадия (образование σ-комплекса) — медленной, поэтому именно первую стадию можно назвать лимитирующей, или скорость-определяющей, стадией всей реакции. Однако если *σ*-комплекс оказался достаточно устойчивым, то депротонирование можно ускорить введением в реакционную смесь оснований, таких как карбонат- или ацетат-анионы.

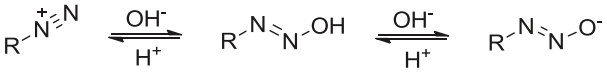
Ориентация и общее влияние заместителя в азосоставляющей. Как правило, субстрат содержит сильный электронодонорный заместитель R (*орто*-/*пара*-ориентант) и вследствие этого приобретает нуклеофильные свойства, необходимые для протекания реакции с катионом диазония, который является слабым электрофилом ввиду распределения положительного заряда по всей делокализованной системе *π*-связей. Предпочтительное направление атаки — *пара*-положение субстрата, но если оно занято, то возможно протекание реакции в *орто*-положение, но с меньшей скоростью. Заместителем R чаще всего

* Интермедиат — промежуточное вещество в многостадийной химической реакции. Чаще всего интермедиаты являются неустойчивыми частицами.

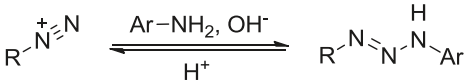
являются –OH, $–O^–$, $–NR'_2$; если соль диазония достаточно активна, то можно использовать ароматические субстраты с R = –OR', и в частности OCH_3.

Влияние заместителя в диазосоставляющей. Заместители в ароматическом кольце диазосоставляющей оказывают влияние на скорость протекания реакции: чем выше электроноакцепторные свойства заместителей в кольце, тем более сильные электрофильные свойства проявляет соль диазония и тем легче протекает реакция азосочетания.

Влияние pH на скорость реакции и побочные реакции. Зависимость скорости реакции от pH более сложная из-за протекания побочных процессов. Обычно сочетание с анилинами проводят в слабокислой среде, а с фенолами — в слабощелочной. В сильнокислой среде происходит протонирование заместителя $–NR'_2$ или $–O^–$. Если гидроксигруппа еще обладает необходимыми свойствами для протекания азосочетания, то катионы аммония и гидроксония — электроноакцепторные заместители, и реакция сильно тормозится. В сильнощелочной среде с гидроксил-ионами начинает взаимодействовать сам ион диазония с образованием достаточно устойчивых диазогидрата и затем диазотат-иона:

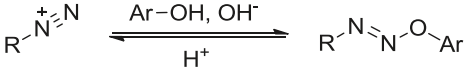


В щелочной среде аналогичная реакция наблюдается и со свободными аминами. В этом случае образуются триазены:

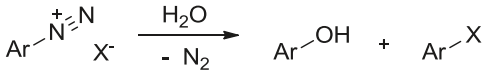


Эти промежуточные продукты не вступают в реакцию азосочетания, т. е. уменьшается концентрация реагента, а вместе с тем и скорость реакции в целом. Избавиться после реакции от нежелательного продукта и, более того, превратить его в требуемое вещество можно подкислением среды, так как в подобных условиях триазен снова распадается на соль диазония и анилин и уже затем путем азосочетания превращается в конечный продукт — азосоединение.

Аналогичная реакция протекает и с фенолятами; как и в предыдущем случае образующийся продукт быстро распадается в кислой среде:



Кроме образования диазотат-аниона и триазенов в сильнощелочной среде, в реакции соли диазония возможны и другие побочные реакции. Один из таких процессов — распад азосоединения с выделением азота. В результате образуются арилгалогениды или фенолы:



Другие методы синтеза азосоединений. Кроме реакции азосочетания, азосоединения можно получить восстановлением азокси-, нитрозо-, нитросоединений. Первый способ состоит в восстановлении нитросоединений до нитрозосоединений или до азоксисоединений и только затем — до азосоединений. Азоксисоединения гладко восстанавливаются с помощью триалкилфосфитов или гидразина на катализаторе Pd/C. Симметричные азосоединения можно получать прямым восстановлением нитросоединений с помощью $LiAlH_4$ в эфирном растворе.

Азосоединения получают окислением *N*,*N*'-диарилгидразинов с помощью гипохлоритов или гипобромитов, а также взаимодействием первичных аминов с нитрозосоединениями. В отличие от восстановления нитро- или нитрозосоединений, этим способом получают несимметричные азосоединения.

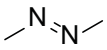
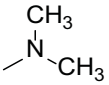
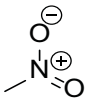
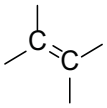
Применение азосоединений. Природа возникновения окраски. Основное применение азосоединений связано с их цветом, а появление цвета — со взаимодействием вещества со светом. Световой луч — это поток фотонов, т. е. отдельных порций (квантов) электромагнитной энергии. При взаимодействии белого света с веществом фотоны поглощаются, и если они имеют длину волны, находящуюся в видимом диапазоне, то вещество приобретает цвет. Глаз человека способен воспринимать лишь лучи, относящиеся к видимой области спектра. Им соответствуют длины волн от 760 до 400 нм (области спектра от 760 до 400 нм можно запомнить по всем известному правилу «Каждый Охотник Желает Знать, Где Сидит Фазан», первые буквы слов соответствуют первым буквам названий цветов). Свет с длиной волны менее 400 нм называют ультрафиолетовым, а с длиной волны более 760 нм — инфракрасным. Световые лучи с длиной волны менее 400 и более 760 нм не вызывают зрительных ощущений, т. е. невидимы для человека. При действии на зрительный аппарат всех световых лучей с длинами волн от 400 до 760 нм возникает ощущение белого света. Раздельное действие световых лучей в более узких интервалах длин волн производит ощущение окрашенного света, характер которого зависит от длин волн лучей, входящих в эти узкие интервалы.

Предсказать окраску вещества можно по цветовому кругу (рис. 2.1). Если длина волны, соответствующая максимуму поглощения вещества, отвечает определенному спектральному цвету, то вещество приобретает цвет противоположный ему на круге. Например, длине волны максимума поглощения вещества 420 нм соответствует фиолетовая область спектра. Тогда окраска вещества будет цвета, противоположного фиолетовому на круге, т. е. желтого. Положение максимума поглощения вещества определяется с помощью записи спектра поглощения раствора вещества и зависит от строения молекулы. Обя-

Рис. 2.1. Цветовой круг (http://mediasvod.ru/colors/)

зательным условием того, чтобы вещество было окрашенным, является наличие в соединении сопряженной π-системы и высокого дипольного момента (сочетание в молекуле сильного акцепторного и сильного донорного заместителей).

Хромофоры и ауксохромы. Появление цвета вещества связано с особенностями строения молекул, его составляющих. В соответствии с хромофорной теорией, окрашенные соединения имеют в своей структуре хромофорные и ауксохромные группы. Хромофор (от греч. *несущий цвет*) — группировка атомов, обусловливающая окраску. Ауксохромные группы (от греч. *увеличивающие цвет*) в присутствии хромофорных влияют на интенсивность окраски. Ниже приведены примеры типичных хромофоров и ауксохромов.

Хромофоры		**Ауксохромы**	
Азо-группа		Амино-группа	
Нитрозо-группа		Диметиламино-группа	
Нитро-группа		Гидроксильная группа	
Карбонильная группа		Сульфо-группа	
Этенильная группа		Карбоксильная группа	

Азокрасители в промышленности. Одной из основных областей применения ароматических азосоединений является использование их в качестве красителей в текстильной и типографической промышленности. Существует несколько видов крашения — холодное и протравное.

При *холодном* крашении азокраситель синтезируется прямо на волокне путем сочетания азосоставляющих с солями диазония. При крашении волокно пропитывают щелочным раствором фенола или нафтола, высушивают и обрабатывают на холоде (pH 7–9) водным раствором соли диазония. На волокне происходит реакция азосочетания, и оно окрашивается. *Протравный* способ крашения дает устойчивую окраску и применяется для окрашивания шерсти, натурального шелка и целлюлозных волокон. Протравные красители содержат заместители, способные образовывать комплексные соединения с металлами. Красители растворяются в воде, обладают незначительным сродством к целлюлозным волокнам и применяются для крашения волокон после их предварительной пропитки солями металлов — протравами (соли алюминия, хрома, железа и др.). В процессе крашения происходит образование нерастворимого интенсивно окрашенного комплексного соединения. Цвет окраски зависит не только от красителя, но и от протравы. Такая окраска отличается высокой прочностью.

Долгое время азокрасители были основными красителями, используемыми в промышленности. Однако такие их недостатки, как ограниченность цветового спектра и тусклость цвета, привели к тому, что на смену пришли другие классы красителей, а роль азокрасителей снизилась. Несмотря на это, в лабораторной практике азокрасители и сейчас находят широкое применение в качестве красителей для биологических препаратов и индикаторов.

Азокрасители как кислотно-основные индикаторы. Многие азокрасители в зависимости от pH среды изменяют строение, а следовательно, и окраску. Такие азокрасители находят применение в качестве кислотно-основных индикаторов (метиловый оранжевый, конго красный, *β*-нафтолоранж, метиловый красный). Индикатор представляет собой слабую кислоту или слабое основание, которое обладает резко различающейся окраской в диссоциированном и недиссоциированном состояниях.

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-,$$

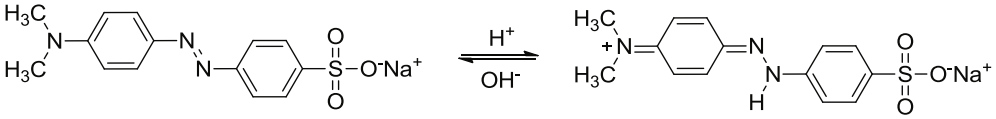
где HIn — недиссоциированная молекула индикатора; In^- — анион индикатора.

Изменение цвета индикатора при изменении pH связано со сдвигом равновесия диссоциации. С увеличением концентрации ионов водорода равновесие сдвигается влево, и раствор приобретает окраску HIn, при уменьшении кислотности возрастает концентрация In^-, окраска раствора изменяется. Если окрашена только одна из форм индикатора (HIn или In^-), то индикатор называют одноцветным, если окрашены обе формы, то — двухцветным. У одно-

цветных индикаторов (например, фенолфталеина) при изменении pH происходит обесцвечивание раствора или появление окраски. Равновесие $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$ количественно характеризуется константой диссоциации индикатора K_{HIn}:

$$K_{HIn} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}.$$

В качестве примера можно рассмотреть один из наиболее широко применяемых индикаторов — метиловый оранжевый. Структурные изменения в растворе метилового оранжевого при изменении pH можно представить схемой:



В этом случае кислая форма HIn имеет красный цвет, а щелочная In^- — желтый. Концентрационная константа диссоциации индикатора может быть записана в виде:

$$\frac{K_{HIn}}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]}.$$

Данное соотношение показывает, что с увеличением концентрации ионов водорода дробь $[In^-]/[HIn]$ будет уменьшаться, интенсивность желтой окраски также снижается; если кислотность раствора уменьшать, то отношение $[In^-]/[HIn]$ будет расти, и интенсивность желтой окраски увеличится. При логарифмировании уравнение переходит в

$$pH = pK_{HIn} + \lg \frac{[In^-]}{[HIn]}.$$

Глаз человека способен заметить появление в окрашенном растворе частиц другого цвета, если их содержание будет не менее 10 % от общего числа окрашенных частиц. При $[In^-]/[HIn] \geq 10$ раствор «на глаз» будет восприниматься как желтый, а при $[In^-]/[HIn] \geq 0{,}1$ — как красный. В интервале $10 \geq [In^-]/[HIn] \leq 0{,}1$ раствор метилового оранжевого приобретает оранжевую окраску. Интервал pH, в котором индикатор изменяет свою окраску, называют интервалом перехода индикатора. Чтобы его найти, нужно подставить предельные значения отношения $[In^-]/[HIn]$, равные 10 и 0,1, в уравнение

$$\Delta pH = pK_{Hln} + \lg \frac{[In^-]}{[HIn]} = pK_{Hln} \pm 1.$$