

Часть 3. СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава 9. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПОДГОТОВКЕ К ВЫПОЛНЕНИЮ СИНТЕЗОВ

1. Подготовка к беседе по синтезу

Практическому выполнению каждого конкретного синтеза должна предшествовать беседа студента с преподавателем.

Как готовиться к беседе по синтезу?

Во-первых, необходимо уяснить особенности реакции, лежащей в основе синтеза. Студент должен оценить реакционную способность субстрата и реагента, влияние катализаторов и температуры на основную реакцию, возможность протекания побочных реакций и т. д. Это нетрудно сделать, ответив на контрольные **теоретические вопросы** к беседе по синтезу, которые приводятся перед **прописями синтезов** для каждого конкретного типа реакций.

Во-вторых, необходимо четко представлять особенности практического выполнения синтеза. Студент должен понимать: как и почему необходимо подготовиться к проведению реакции, в каком приборе осуществляется реакция, каков состав смеси продуктов после реакции, как очищается целевой продукт от сопутствующих ему веществ, как оценить степень чистоты полученного вещества, каким образом можно идентифицировать синтезированное соединение.

Методики синтезов (прописи) разделены на части, отвечающие этапам выполнения синтеза, например: **1 – приготовление реакционной смеси или растворов исходных веществ, 2 – осуществление реакции, 3 – выделение продукта из смеси после реакции и его предварительная очистка, 4 – окончательная очистка продукта реакции.** В тех синтезах, когда реакция начинается при смешивании исходных веществ, этапы 1 и 2 объединены. Для некоторых синтезов прописи могут быть разделены и на другое число экспериментальных

этапов. За прописью синтеза следуют контрольные вопросы, ответив на которые студент сможет уяснить сущность выполняемой работы.

К этапам 1, 2 и 3 вопросы составлены для каждого синтеза. Для этапа окончательной очистки в различных синтезах набор вопросов практически одинаков. Поэтому во избежание дублирования их перечень приведен ниже.

Контрольные вопросы

к этапу 4 «Окончательная очистка продукта реакции»

1. К процессу очистки:

– Для жидких веществ **при использовании простой перегонки при атмосферном давлении**

а) Почему перед перегонкой вещество должно быть тщательно высушено? Как можно ускорить процесс высушивания?

б) Следует ли удалять осушитель перед перегонкой? Почему?

в) Обоснуйте выбор перегонной колбы и холодильника в приборе для перегонки.

г) Нужен ли при перегонке дефлегматор? Почему?

д) Какое охлаждающее средство необходимо использовать в холодильнике Либиха?

– Для твердых веществ **при использовании перекристаллизации**

а) Поясните, каким образом достигается очистка продукта реакции от примесей в процессе перекристаллизации.

б) Почему на стадии отделения кристаллов от маточного раствора предпочитают фильтрование при пониженном давлении?

в) Для чего и каким образом необходимо высушить перекристаллизованное вещество?

– Для твердых веществ **при использовании возгонки**

а) Какие вещества могут быть очищены методом возгонки?

б) Опишите достоинства и недостатки возгонки как метода очистки.

2. По каким физическим константам можно оценить степень чистоты полученного вещества? Как практически это сделать?

3. Предложите химические пробы для идентификации синтезированного соединения.

4. Охарактеризуйте синтезированное соединение с точки зрения экологической безопасности для человека и окружающей среды.

2. Правила оформления рабочего журнала

При работе в лаборатории органического синтеза следует вести лабораторный журнал, записывая в него все расчеты, наблюдения, результаты синтеза, зарисовывая схемы приборов. Лабораторный журнал рекомендуется оформлять по предлагаемому образцу.

Название синтеза

Синтез № (порядковый номер).

Структурная формула синтезируемого вещества.

Дата начала работы.

1. *Пропись синтеза* (переписывается из указанного преподавателем методического пособия *без изменений*).

2. *Химизм процесса*.

а) Уравнение реакции, лежащей в основе синтеза (с подобранными коэффициентами для расчета выхода продукта реакции).

б) Механизм основной реакции.

в) Уравнения побочных реакций.

3. *Физические свойства продукта реакции и исходных веществ*.

Приступая к работе, студент обязан знать важнейшие физико-химические константы продукта реакции и веществ, используемых в синтезе, которые записывают в табл. 17. Такими константами для кристаллических веществ являются молярная масса (M_r), температура плавления ($T_{пл.}$), температура кипения ($T_{кип.}$) и растворимость. Для жидкостей кроме этих данных следует указать показатель преломления (n_D^{20}) и плотность (d_4^{20} – значение плотности вещества (ρ) при 20°C, отнесенное к плотности воды (ρ) при 4°C). Необходимые константы студент должен выписать из справочной литературы. Для неорганических веществ указываются только молярная масса, растворимость и плотность (для жидкостей), для минеральных кислот массовая доля находится по плотности, указанной в прописи. Взаимосвязь плотности массовых долей кислот см. в табл. П.1–П.4.

Таблица 17

Физические свойства исходных веществ и продукта реакции

Структурная формула или название вещества	M_r	$T_{кип.}, ^\circ C$	$T_{пл.}, ^\circ C$	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, d_4^{20}	Растворимость, г/100 г	
						в воде	в органических растворителях

4. Расчет синтеза.

При подготовке к выполнению синтеза следует обязательно считать молярное соотношение реагирующих веществ, с тем чтобы выявить вещество, взятое в наименьшем количестве, которое и определяет выход целевого продукта.

а) Расчет количества исходных веществ по прописи (моль) производят по формуле

$$v = \frac{m}{M_r} = \frac{V \cdot d_4^{20}}{M_r},$$

где v – количество вещества, моль; m – масса, г; M_r – молярная масса, г/моль; V – объем, мл; d_4^{20} – плотность.

Чтобы определить количество вещества, находящегося в растворе (например, количество молей в разбавленной азотной кислоте), производят перерасчет вещества на 100%-ную концентрацию по формуле

$$v = \frac{V_{p-ра} \cdot d_4^{20} \cdot \omega}{100M_r} = \frac{m_{p-ра} \cdot \omega}{100M_r},$$

где v – количество вещества, моль; $V_{p-ра}$ – объем раствора, мл; d_4^{20} – плотность раствора; M_r – молярная масса, г/моль; $m_{p-ра}$ – масса раствора, г; ω – массовая доля минеральной кислоты, %.

б) Молярные соотношения компонентов реакции.

С целью нахождения вещества, взятого в недостатке, и определения избытка других компонентов реакции, рассчитывают их молярные соотношения. Для этого за единицу принимают исходное вещество, взятое в наименьшем молярном количестве (катализатор во внимание не принимается). Например, для реакции получения бутилацетата в табл. 18 приведены следующие соотношения.

Таблица 18

Молярные соотношения компонентов реакции

Исходное вещество	C_4H_9OH	CH_3COOH	H_2SO_4
Количество молей	0,34	0,42	0,04
Молярные соотношения	1	1,2	–

в) Расчет количества исходных веществ по заданию.

По заданию преподавателя, как правило, загрузка одного из компонентов реакции изменяется. Студенту необходимо произвести перерасчет

количества исходных веществ, сохранив при этом молярное соотношение, найденное по прописи. Чаще всего преподаватель указывает коэффициент изменения загрузки. Используя данный коэффициент, количества всех компонентов реакции (в граммах или миллилитрах), умножают на этот коэффициент. Если по заданию указывается новое количество молей одного из веществ, то в этом случае коэффициент пересчета загрузки составит

$$k_n = \frac{V_{\text{задан}}}{V_{\text{пропись}}},$$

где k_n – коэффициент пересчета загрузки; $V_{\text{задан}}$ – число молей вещества по заданию, моль; $V_{\text{пропись}}$ – число молей вещества по прописи, моль.

Если концентрация минеральной кислоты (или другого вещества), указанная в прописи, и концентрация кислоты, имеющейся в лаборатории существенно различаются, необходимо сделать перерасчет объема данной кислоты (V , мл) по формуле

$$V = \frac{100 \cdot v \cdot M_r}{d_4^{20} \cdot \omega},$$

где V – объем, мл; v – число молей кислоты, моль; M_r – молярная масса кислоты, г/моль; d_4^{20} – плотность кислоты, имеющейся в лаборатории; ω – массовая доля минеральной кислоты, имеющейся в лаборатории, %.

Результаты пересчета всех компонентов реакции сводятся в табл. 19.

Таблица 19

Загрузка исходных веществ для проведения синтеза

Вещество	Требуется по методике		Рассчитано в соответствии с заданием	
	г	мл	г	мл

5. Расчет выхода продукта реакции.

а) Теоретический выход (ТВ) целевого продукта реакции рассчитывается по новой загрузке по исходному веществу, взятому в наименьшем молярном количестве:

$$ТВ = v \cdot M_r \cdot k_n,$$

где v – число молей исходного вещества по прописи, взятого в недостатке, моль; M_r – молярная масса целевого продукта, г/моль; k_n – коэффициент пересчета загрузки.

б) Практический выход (ПВ) продукта реакции (выход, ожидаемый по прописи) учитывает возможные побочные реакции и неизбежные потери при очистке и выделении продукта. Его величина обычно указывается в прописи синтеза в граммах или в процентах к теоретическому выходу. В случае изменения загрузки выход, ожидаемый согласно руководству, следует пересчитать (в граммах) с учетом коэффициента пересчета:

$$ПВ(\text{по заданию}) = ПВ(\text{по прописи}) \cdot k_n.$$

б. Схемы приборов, используемых в синтезе.

Каждая схема аккуратно вычерчивается карандашом, имеет свой порядковый номер и название, отражающее конкретное назначение прибора в данном синтезе (например: для проведения реакции нитрования бромобензола, для выделения фенола из реакционной смеси, отгонки растворителя и т. п.). Подпись производится под рисунком.

Подразделы 1–6 заполняются в рабочем журнале при подготовке к синтезу до начала его выполнения.

7. Экспериментальная часть.

Во время выполнения синтеза или сразу после окончания его оформляется экспериментальная часть, в которой должны быть отражены следующие этапы:

а) Приготовление реакционной смеси и осуществление реакции.

Описывают отклонения от прописи и указывают их причины. Если таковых не было, констатируют, что реакция осуществлялась в соответствии с прописью синтеза.

б) Описание внешнего вида смеси и ее состава после реакции.

Приводятся структурные формулы всех веществ, содержащихся в реакционной смеси: целевого и побочных продуктов реакции, веществ, взятых в избытке, растворителя, неорганических кислот и солей и т. п. Если в смеси после реакции присутствует осадок, следует указать, какие из веществ находятся в осадке, какие в растворе. В случае, если смесь после реакции состоит из двух слоев (водного и органического), следует указать состав каждого слоя.

в) Выделение продукта реакции. Указываются физические и химические методы, с помощью которых выделяется целевой продукт и удаляются перечисленные в пункте б) примеси. Приводятся уравнения реакций, лежащие в основе удаления примесей.

При написании этого раздела следует непременно воспользоваться контрольными вопросами к этапу «Выделение продукта из смеси

после реакции и его предварительная очистка» выполняемого синтеза. Ответы на эти вопросы и составят содержание данного раздела экспериментальной части.

г) Окончательная очистка продукта реакции. Указывается метод, с помощью которого получено вещество в чистом виде: перегонка, перекристаллизация, возгонка. При фракционировании жидкостей определяют интервал собранной фракции (фракций), ее массу, показатель преломления (совместно с лаборантом). При перекристаллизации указывают выбранный растворитель, примерный его расход, внешний вид полученного вещества, его массу и температуру плавления.

8. Результаты синтеза

а) Вычисляется выход целевого продукта в процентном отношении к теоретическому (% от теорет.). Все полученные данные заносятся в табл. 20.

Таблица 20

Выход и константы _____
название целевого продукта

Данные	Выход		Константы		
	г	% от теоретического	T _{пл.}	T _{кип.}	d ₄ ²⁰
Получено					
Выход, ожидаемый по прописи					

б) Оценка собственных результатов.

Производится оценка выхода продукта реакции и дается заключение о степени чистоты синтезированного вещества. Для этого руководствуются следующими критериями: а) выход вещества считается отличным, если он близок к ожидаемому по прописи; выход считается хорошим или удовлетворительным, если он составляет примерно 75% или 40% от ожидаемого; б) твердое вещество считается чистым, если температура плавления его отличается от справочных данных на 1–2°C; в) жидкое вещество считается чистым, если отклонение показателя преломления от справочных данных равно $\pm 0,0002 \pm 0,0007$, а температура кипения не более 2–5°C.

Дата окончания работы

Подпись студента

Подпись преподавателя

3. Мытье и сушка химической посуды

В лабораторном практикуме по органическому синтезу обращают особое внимание на чистоту химической посуды, поскольку от нее часто зависит успех эксперимента. Обычно посуда хранится в лаборантской, и студент ее получает в чистом виде непосредственно перед выполнением синтеза у лаборанта. Использованную посуду следует мыть сразу после работы и сдавать лаборанту. Храниться должна только чистая посуда.

Мытье посуды. Способ мытья посуды зависит от химических и физических свойств загрязняющих веществ. Если эти вещества растворимы в воде, посуду моют *водопроводной водой*. Для удаления приставших к стенкам посуды нерастворимых загрязнений применяют механическое воздействие с использованием ерша или стеклянной палочки, на нижний конец которой надет кусочек резиновой трубки.

Если посуда загрязнена смолистыми веществами, ее моют различными *органическими растворителями*: ацетоном, спиртом, эфиром, дихлорэтаном и т. д. В загрязненную посуду наливают небольшое количество растворителя, встряхивают, добиваясь растворения смолистых загрязнений. Затем раствор выливают и операцию повторяют до тех пор, пока растворитель перестанет окрашиваться. Использованный органический растворитель следует собирать в специальные емкости для последующей его регенерации.

Для мытья посуды применяют также растворы *натрий-карбоната и различных моющих средств*. После удаления моющего раствора посуду тщательно промывают большим количеством воды.

В тех случаях, когда к чистоте посуды предъявляются повышенные требования или применяемые способы мытья не дают желаемого результата, мытье осуществляют с помощью окислителей, способных переводить загрязняющие вещества в водорастворимые соединения. Одним из таких эффективных окислительных растворов, широко применяемых в лабораторной практике, является *хромовая смесь* – раствор калий-дихромата в концентрированной серной кислоте. Загрязненную посуду моют вначале водой. Затем наливают небольшое количество хромовой смеси и, медленно поворачивая емкость, обмывают внутреннюю поверхность. После этого хромовую смесь сливают в специальную емкость для хранения. Через 2–3 мин посуду тщательно моют водой. При необходимости обработку хромовой смесью повторяют несколько раз.