

А. К. Ширяев
Ю. Н. Климочкин

ОБЩИЕ МЕТОДЫ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Самара 2004

1. НАЧАЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. Экспериментальные методы

Предметом практической органической химии является получение органических веществ заданной структуры. Цель студенческих лабораторных работ – освоение основных приемов синтетической работы в лаборатории.

Лабораторный синтез обычно состоит из трех последовательных операций:

- собственно химическая реакция,
- отделение продукта реакции от растворителей, побочных или неорганических веществ («обработка» реакционной смеси),
- очистка и идентификация продукта реакции.

Методы проведения реакций достаточно просты и обычно заключаются в смешивании реагентов с последующим нагреванием для ускорения реакции или при охлаждении в случае использования высоко-активных реагентов. Однако использование последних, а также применение чувствительных к воздуху и влаге реагентов требует применения специальных приборов, методов для проведения реакции в инертной атмосфере.

«Обработка» реакционной смеси для отделения продукта от побочных веществ (образующихся в результате основной реакции параллельно с продуктом), от растворителя является порой самым трудоемким и сложным этапом работы, часто занимает больше времени, чем сама химическая реакция. Очистка продукта от примесей (образующихся в результате побочных реакций, от примесей исходных реагентов) необходима для идентификации полученного вещества, особенно если вещество получено впервые.

Кроме методов, напрямую связанных с препаративной работой, часто необходимо наблюдать за полнотой протекания реакции, для чего обычно используют тонкослойную хроматографию (ТСХ), высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) или газо-жидкостную хроматографию (ГЖХ). Препаративная жидкостная колоночная хроматография с использованием силикагеля в качестве сорбента применяется для очистки продуктов реакции и для разделения смеси нескольких продуктов, часто образующихся в реакции.

Полученное при синтезе химическое соединение должно быть идентифицировано. Идентификацию известных соединений проводят по их физическим свойствам: по температуре плавления, температуре кипения, показателю преломления. Эти константы являются также критериями чистоты синтезированного вещества. Для впервые полученного соединения физические константы тоже измеряются, но его структура дополнительно подтверждается инструментальными методами: данными элементного анализа, инфракрасной (ИК) спектроскопии, ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии, масс-спектрометрии (МС), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и рентгеноструктурного анализа (РСтА). Только последний метод позволяет однозначно и надежно установить структуру нового соединения, особенно если о нем отсутствует какая-либо дополнительная информация. Если известно строение исходных соединений, то в большинстве случаев структуру продукта можно подтвердить методом ЯМР.

1.2. Общие правила работы в лаборатории

1. В лаборатории при выполнении синтезов должно находиться не менее двух человек.
2. Работающие в лаборатории должны знать правила техники безопасности и пожарной безопасности, знать, где находится огнетушитель и кошма для тушения пожара.
3. Запрещается в лаборатории принимать пищу, курить и пить воду из химической посуды.
4. До начала работы необходимо изучить свойства используемых и образующихся веществ, правила безопасной работы с ними.
5. Нельзя проводить опыты в грязной посуде; посуду следует мыть сразу же после выполнения работы.
6. Нельзя оставлять без присмотра работающие лабораторные установки и включенные электроприборы.
7. При выполнении работы нужно пользоваться необходимыми средствами индивидуальной защиты.
8. Все работы, в ходе которых возможно выделение паров токсичных веществ, необходимо проводить в вытяжном шкафу.
9. Запрещается пробовать на вкус какие бы то ни было вещества.
10. Нельзя наклоняться над сосудом с нагревающейся жидкостью, направлять отверстие таких сосудов на себя или на других.
11. Запрещается использовать вещества из посуды, не имеющей этикеток.
12. Определять запах вещества следует, осторожно направляя пары к себе легким движением руки и не вдыхая их полной грудью.
13. Запрещается выливать в раковины остатки кислот, щелочей, органических жидкостей, бросать в раковины бумагу, спички и другие твердые предметы.
14. Категорически запрещается нагревать жидкость в закупоренных сосудах и стеклянных приборах, кроме предназначенных для этого автоклавов. Каждая установка должна сообщаться с атмосферой.
15. Каждый работающий в лаборатории должен знать, где находится аптечка с медикаментами, уметь оказать первую помощь при различных травмах.

2. ПРОВЕДЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Для проведения химической реакции, при отсутствии конкретной методики синтеза, прежде всего подбирают такие условия, при которых:

- исходные вещества реагируют с подходящей скоростью,
- образуется минимальное количество побочных продуктов,
- продукт реакции устойчив.

Условия проведения реакции в значительной степени определяются ее природой. При проведении реакции обычно необходимо контролировать ее температуру и порядок смешения реагентов; в некоторых случаях требуется изолировать

реакционную смесь от кислорода и влаги воздуха. В учебной лаборатории условия реакции уже подобраны и подробно описаны в соответствующей методике.

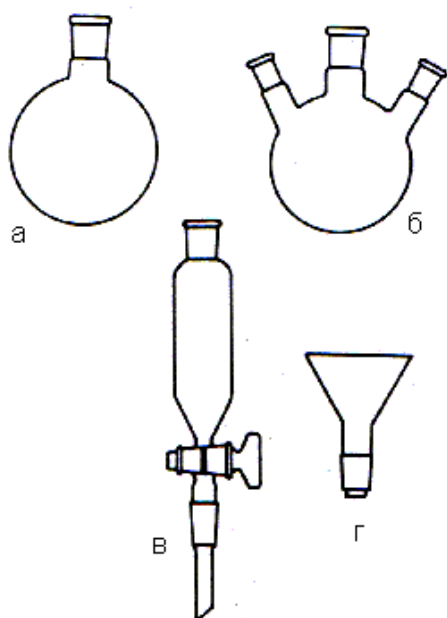
2.1. Оборудование и стеклянные приборы

В лаборатории химические реакции проводят в приборах из термостойкого стекла «пирекс» (боросиликатное) или «молибден». Термостойкое стекло, в отличие от обычного, имеет малый коэффициент расширения (наименьшая его величина – у кварца), что позволяет ему выдерживать перепады температур 150 ° и выше (стекло «пирекс» выдерживает перепад температур более 200 °).

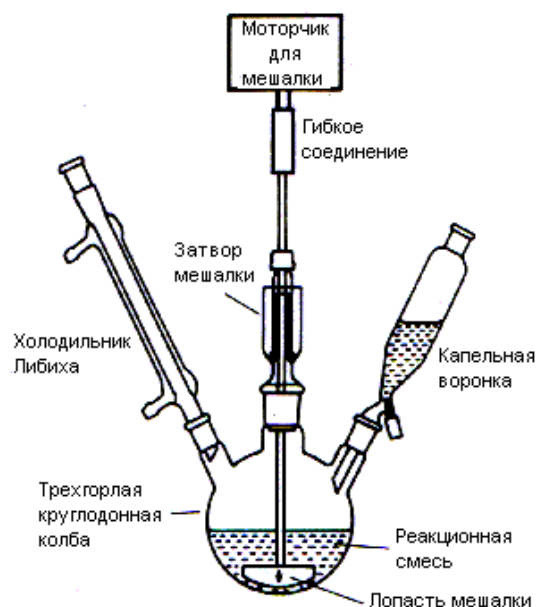
Приборы снабжены шлифами – коническими соединениями (муфта – керн), (рис. 2.1), в некоторых случаях можно использовать соединения на каучуковых или корковых пробках, вместо которых иногда удобнее использовать отрезки резиновых шлангов.



Р и с. 2.1. Конические шлифы стандартного размера для стыковки стеклянной посуды



Р и с 2.2. Одногорлая (а) и трехгорлая (б) круглодонные реакционные колбы, капельная воронка (в), воронка для загрузки сыпучих веществ (г)



Р и с. 2.3. Типичный прибор (в собранном виде) для проведения синтеза

Приборы, собранные на пробках, более устойчивы к поломкам вследствие перекосов в соединениях и рекомендуются для начинающих работать в лаборатории.

Реакции обычно проводят в круглодонных колбах (рис. 2.2 а, б) с одним или несколькими горлами, в которые вставляют обратный холодильник, капельную воронку, мешалку и т.д. (рис. 2.3). Для соединения частей прибора со шлифами разных размеров существует набор переходных муфт («переходники»), (см. рис 2.1). Размер шлифа обозначается по его диаметру, и наиболее часто используются шлифы трех размеров – 14, 19, 29. Шлифы обычно не смазывают. Смазку используют лишь при работе в вакууме.

2.2. Смешивание реагентов

Реакцию можно проводить, в зависимости от ее природы, несколькими способами:

- навески реагентов сразу смешивают в реакционном сосуде перед началом реакции (реакцию ведут, например, при нагревании);
- один из реагентов постепенно добавляют к смеси остальных реагентов в течение определенного промежутка времени, поддерживая заданную температуру (это наиболее часто встречающаяся процедура);
- два реагента добавляют постепенно в ходе реакции (используется в редких случаях).

В некоторых случаях (в мелкомасштабных реакциях) реагенты взвешивают непосредственно в реакционном сосуде, но обычно их лучше отмерять в отдельных сосудах и затем переносить в реакционную колбу. Твердые вещества взвешивают в химическом стакане или на листе плотной бумаги и засыпают их в реакционный сосуд через воронку для сыпучих веществ (см. рис. 2.2), чтобы избежать загрязнения шлифа.

Жидкости обычно не взвешивают, а отмеряют по объему с помощью мерного цилиндра, мерного стакана или пипетки; заливают жидкость в колбу с помощью обычной химической или капельной воронки. Для постепенного добавления реагентов жидкости и растворы прикапывают из капельной воронки (см. рис. 2.2 и 2.3), при этом лучше использовать колбу с параллельными шлифами. Твердые вещества вводят небольшими порциями через воронку для сыпучих веществ; при проведении реакции в кипящем растворителе перед каждым добавлением порции вещества надо дать реакционному сосуду слегка остыть.

2.3. Перемешивание реакционной смеси

Перемешивание реакционной смеси обеспечивает:

- хорошее смешивание по мере введения реагентов;
- удерживает твердые вещества и масла в виде суспензии или эмульсии;

-способствует равномерному кипению при кипячении с обратным холодильником.

Существует два способа перемешивания:

- при помощи лопастной мешалки, соединенной с моторчиком (см. рис. 2.3);
- при помощи магнитной мешалки (рис. 2.4).

Магнитную мешалку можно использовать только при перемешивании низковязких растворов, небольших количеств реагентов. Лопастная мешалка является универсальной и позволяет перемешивать вязкие растворы, суспензии, эмульсии, объемы жидкостей от нескольких миллилитров до нескольких литров.

2.4. Контроль за температурой

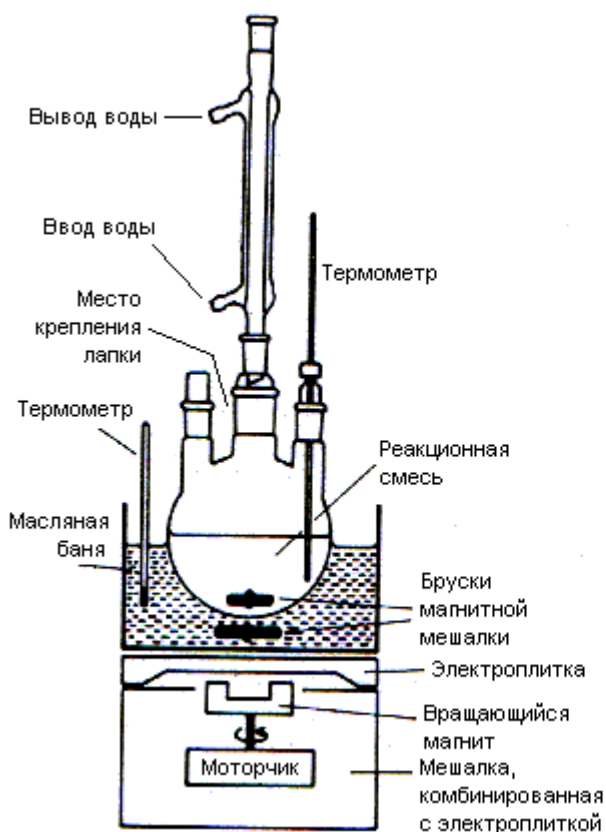
2.4.1. Нагревание реакционных смесей

Почти все препаративные реакции проходят в жидкой фазе в каком-либо растворителе, даже если сами реагенты жидкие. Важно знать температуру кипения растворителя, так как на этом основан самый простой и удобный способ контроля температуры реакции – проведение реакции при температуре кипения растворителя.

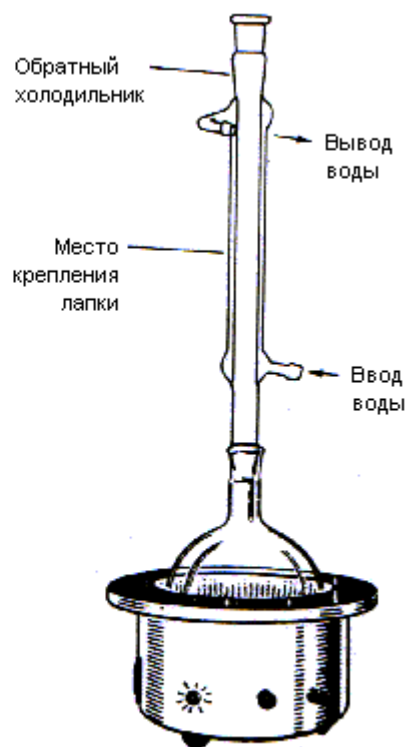
При проведении реакции в кипящем растворителе для возвращения сконденсированных паров в реакционную колбу используют установленный вертикально холодильник. Этот способ называется «кипячение с обратным холодильником» (рис. 2.5), (типы холодильников см. на рис. 3.8). Для предотвращения местных перегревов и равномерного кипения в раствор помещают кусочки битого фарфора («кипелки») или перемешивают его. «Кипелки» необходимо вносить только в холодную жидкость, в противном случае происходит резкое вскипание жидкости, сопровождающееся ее выбросом из колбы. Колбу нельзя заполнять более чем на 2/3 объема.

Способы нагревания. Электрические колбонагреватели (см. рис. 2.5) обеспечивают безопасный и эффективный нагрев круглодонных колб. В учебной лаборатории обычно используются электрические плитки с закрытой спиралью, и интенсивность обогрева регулируется изменением расстояния между колбой и плиткой (минимальное расстояние – несколько миллиметров; в любом случае колба не должна соприкасаться с плиткой).

Для проведения реакций при температуре ниже 80 °С можно использовать нагреваемую на электроплитке водяную баню (алюминиевая кастрюля с водой). Масляные бани позволяют проводить реакции до 250 °С при высокой скорости передачи тепла и минимальной разнице температур между реакционной смесью и стенкой реакционного сосуда. Масло в банях – это жидкий парафин, обеспечивающий нагрев до 200 °С (выше этой температуры он начинает парить, разлагаться, может воспламениться). При температуре выше 150 °С с масляной баней нужно работать в вытяжном шкафу из-за появления неприятного запаха. Силиконовые масла позволяют работать до 250 °С, однако они достаточно дороги.



Р и с. 2.4. Использование комбинированной магнитной мешалки для перемешивания и нагрева реакционной смеси



Р и с. 2.5. Прибор для нагрева реакционной смеси с обратным холодильником с помощью колбонагревателя

Для работы при высоких температурах применяют песчаные или металлические бани. Из последних наибольшее распространение получил сплав Вуда (сплав свинца, висмута, олова и кадмия), который плавится при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и может применяться до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ при обогреве газовой горелкой. Стеклянные приборы нужно вынимать по окончании работы до затвердевания сплава, так как при охлаждении он расширяется, и стеклянный прибор при этом может лопнуть.

2.4.2. Реакции при пониженных температурах

Эти реакции проводят в колбах, погруженных в охлаждающие до требуемой температуры бани. Для охлаждения до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в качестве сосуда для бани применяют алюминиевые кастрюли, для охлаждения до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ лучше использовать пластиковые емкости, для более низких температур – сосуды Дьюара. Ртутные термометры используются для измерения температуры до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, для измерения более низких температур применяют только спиртовые термометры (от $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$).

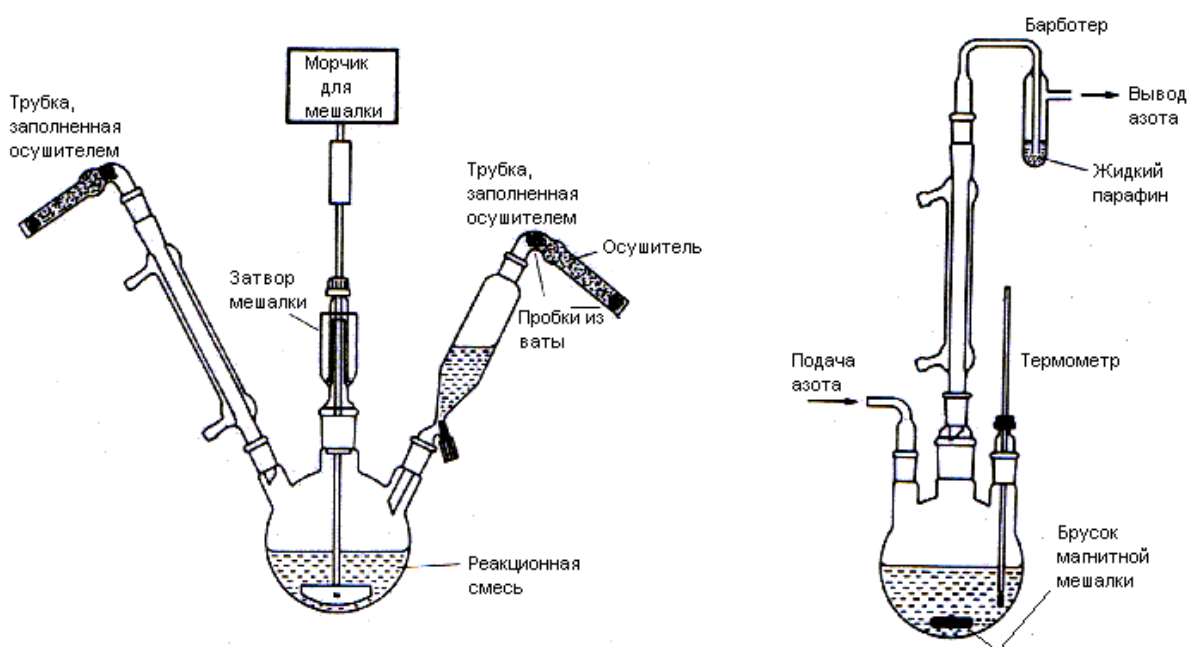
В качестве охлаждающих агентов наиболее часто используют кашицу из мелко наколотого льда и воды, имеющую температуру $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Более низкие температуры дают хорошо перемешанные смеси дробленого льда и неорганических солей.

Соль	Количество граммов соли на 100 г льда	Температура, °С
NH_4Cl	25	-15
NaCl	33	-21
MgCl_2	85	-34
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	123	-40
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	143	-55

Смесь твердой двуокиси углерода (сухой лед) и ацетона дает температуру $-78\text{ }^\circ\text{C}$, жидкий азот позволяет охлаждать до $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

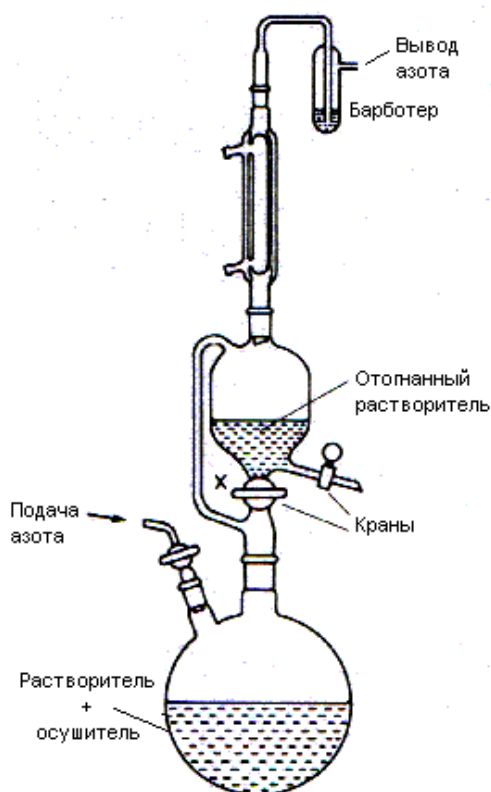
2.5. Реакции в безводной среде и инертной атмосфере

Многие органические реагенты, промежуточные соединения и растворители легко взаимодействуют с водой и (или) кислородом воздуха или углекислым газом. Это часто требует проведения синтезов в абсолютно безводных условиях и без доступа кислорода воздуха. Растворители для таких синтезов подвергают специальной дополнительной очистке («абсолютирование»), методики очистки можно легко найти в химической литературе (например [1]). Примеры приборов для проведения синтезов в безводных условиях и в атмосфере азота приведены на рис. 2.6 и 2.7.

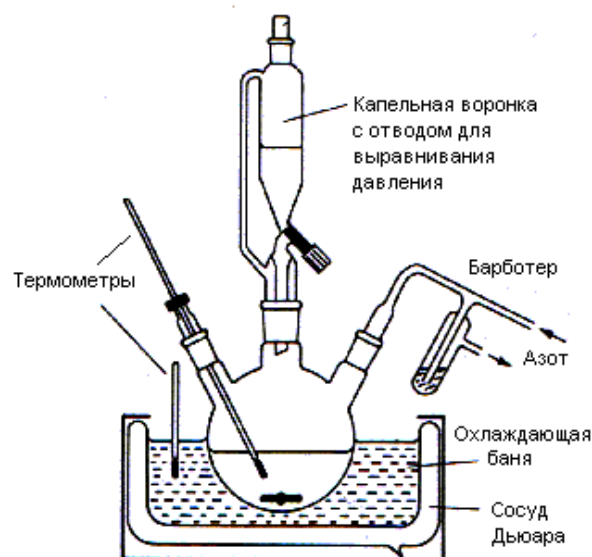


Р и с. 2.6. Прибор для проведения синтеза в безводной атмосфере

Р и с. 2.7. Прибор для проведения синтеза в атмосфере азота



Р и с. 2.8. Прибор для получения «абсолютного» растворителя



Р и с. 2.9. Прибор для проведения синтеза при низких температурах

3. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Препаративные органические реакции редко приводят к полному превращению исходных соединений в конечный продукт. В хорошей синтетической методике можно ожидать выход продукта 70 – 80% от теоретически возможного. Кроме целевого органического продукта, неорганических продуктов, катализатора, растворителя, в реакционной смеси всегда присутствуют другие органические вещества, представляющие собой побочные продукты реакции. В некоторых случаях образуются полимерные примеси, которые часто окрашены в желтый или коричневый цвет. Таким образом, смесь, полученная в результате реакции, является достаточно сложной, и, кроме целевого продукта, неорганических веществ и растворителя, может содержать следующее:

- остатки исходных веществ,
- примеси побочных продуктов реакции,
- примеси полимерных (смолистых) веществ.

Целью завершающей стадии химического эксперимента является выделение основного продукта с максимально возможным выходом и как можно в более чистом состоянии. В большинстве случаев для выделения продукта требуется применение сложных операций. Первичную очистку, заключающуюся в удалении неорганических веществ и растворителя, обычно называют «обработкой» реакционной смеси, в результате чего получают «сырой» («технический») органический продукт. Растворитель удаляют методом перегонки, неорганические

вещества отфильтровывают или отделяют в виде водного раствора, при этом часто применяют экстракцию. Далее сырой продукт окончательно очищают с использованием следующий методов:

- кристаллизация,
- перегонка,
- хроматография.

3.1. Экстракция

Чаще всего простую экстракцию выполняют в делительной воронке (рис. 3.1). Сам процесс экстракции включает в себя смешивание органического раствора (в растворителе, не смешивающемся с водой) с водой (или с водным раствором кислоты, щелочи, хлористого натрия) в делительной воронке, встряхивание воронки для перемешивания слоев, отстаивание смеси для полного разделения слоев и слив нижнего слоя в какой-либо другой сосуд. Смешивание позволяет веществу перейти из одного слоя в другой в зависимости от его относительной растворимости в каждом из них (коэффициента распределения).

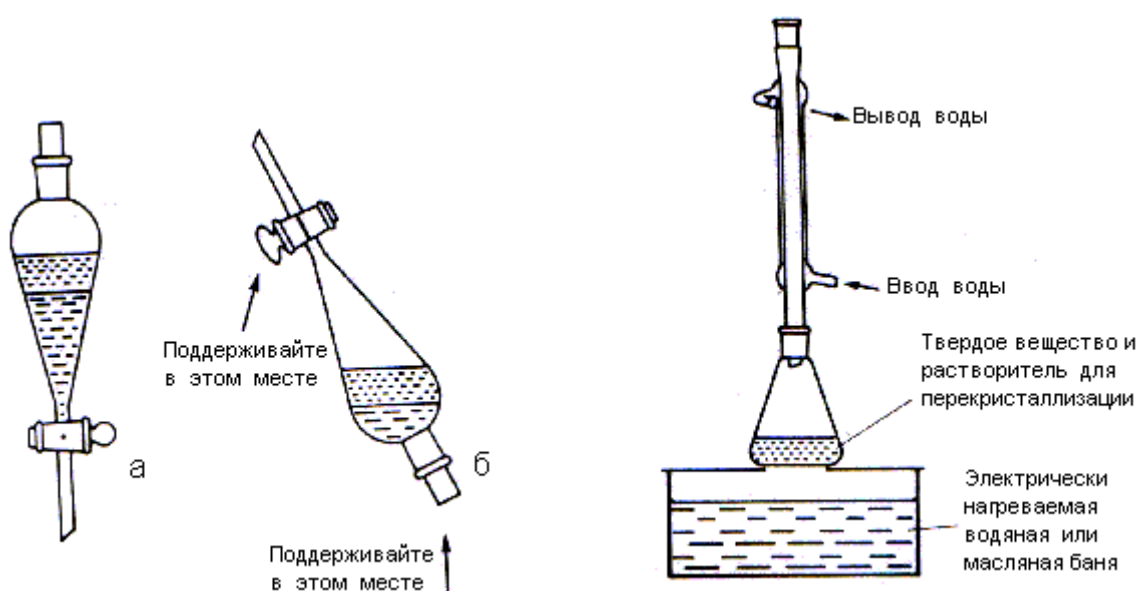
Существует несколько видов экстракции:

- 1) экстракция продукта реакции органическим растворителем из водного раствора;
- 2) экстракция водой для удаления из смеси водорастворимого вещества (обычно неорганического);
- 3) экстракция водным раствором кислоты или щелочи для удаления из органического слоя соответственно органического основания или кислоты.

Если продукт реакции мало растворим в воде, то при экстракции водой часть его будет переходить в воду, что уменьшит выход продукта. В таких случаях органический слой промывают водным раствором хлорида натрия (для нейтральных или основных продуктов) или сульфатом аммония (для кислых веществ). Неорганическая соль, растворенная в воде, снижает растворимость в ней органического вещества (явление высаливания), что существенно уменьшает его потери при экстракции.

МЕТОДИКА ЭКСТРАКЦИИ. Выберите делительную воронку нужного размера, которую можно было бы заполнить не более чем на 2/3 объема. Проверьте кран и убедитесь, что он свободно вращается (нанесите немного смазки на стеклянный кран, если он не смазан и вращается с трудом). Закройте кран, закрепите воронку в штатив (не пользуйтесь для этого когтистой лапкой!) или вставьте в кольцо, залейте через коническую воронку органический раствор. Добавьте воды (или водного раствора кислоты или основания) и закройте пробкой. Возьмите воронку в руки и, придерживая пробку одной рукой, а зарытый кран – другой, переверните воронку и плавными круговыми движениями вращайте ее в течение нескольких секунд, чтобы образовался водоворот (но не трясите!). При перевернутой воронке откройте кран, чтобы сравнять давление (рис. 3.1, б) (давление внутри воронки может быть

значительным при использовании легко летучих растворителей). Закройте кран, поворачивайте более энергично и стравите давление снова. Прodelайте это несколько раз до прекращения увеличения давления. После этого делительную воронку можно потрясти, чтобы перемешать ее содержимое. Не нужно трясти слишком энергично или долго, так как может образоваться эмульсия, которую будет трудно разрушить. Опять закрепите воронку в штатив (с помощью лапки или кольца) и дайте постоять, чтобы произошло разделение фаз, и между ними образовалась четкая граница. После разделения слоев вынимают пробку, и нижний слой сливают в отдельный сосуд (плоскодонная или коническая колба или стакан). Нижний слой может быть органическим или водным, в зависимости от плотности органического растворителя. Процесс экстракции обычно повторяют несколько раз, объединяя органические слои для дальнейшей обработки. Выливать водный слой в слив можно только после окончательного выделения продукта и определения его выхода, иначе можно потерять часть продукта с водным слоем.



Р и с. 3.1. Делительная воронка (а); положение делительной воронки для стравливания избыточного давления (б)

Р и с. 3.2. Прибор для кристаллизации

Экстракция с использованием делительной воронки дает удовлетворительные результаты только тогда, когда выделяемое вещество имеет высокий коэффициент распределения (отношение концентраций соединения в двух несмешивающихся фазах) и почти полностью переходит в один из слоев. Однако некоторые органические вещества легко растворяются как в органических растворителях, так и в воде. Такие вещества выделяют из водных растворов непрерывной экстракцией. Непрерывная экстракция используется также для экстракции из твердой фазы, например, при отделении продукта от значительного количества полимерных и смолистых примесей. Конструкция аппаратов для непрерывной экстракции приведена во многих практических пособиях по органическому синтезу (например [1 - 7]).

После окончания водной экстракции органический слой содержит некоторое количество воды, как в виде небольших капель, так и в растворенном виде. Воду удаляют добавлением небольшого количества порошкообразного неорганического осушителя, который затем удаляют фильтрованием. В качестве осушителей применяются соли, образующие устойчивые кристаллогидраты и не вступающие в реакцию с большинством органических соединений, например сульфат натрия, сульфат магния, хлористый кальций.

Из отфильтрованного от осушителя раствора отгоняют растворитель на приборе для простой перегонки, а остаток далее очищают кристаллизацией (если продукт твердый), перегонкой (если он способен перегоняться без разложения) или колоночной хроматографией.

3.2. Перекристаллизация

Перекристаллизация – наиболее общий метод очистки твердых органических веществ, он часто применяется как в лаборатории, так и на производстве. Метод основан на том, что растворимость твердых соединений в горячих растворителях намного выше, чем в холодных. Если приготовить насыщенный горячий раствор органического соединения и дать ему остыть, то раствор станет пересыщенным и из него начнут выпадать кристаллы очищаемого вещества. Однако раствор не будет пересыщенным по отношению к небольшому количеству примесей, содержащихся в продукте, и последние останутся в растворе. В результате чистый кристаллический продукт отделяют от маточного раствора фильтрованием.

Процесс перекристаллизации состоит из следующих стадий:

- 1) растворение твердого вещества в минимальном объеме кипящего растворителя;
- 2) фильтрование горячего раствора для удаления нерастворимых примесей (или фильтрование горячего раствора после обработки его активированным углем для удаления окрашенных примесей);
- 3) охлаждение раствора и выдерживание его до полной кристаллизации;
- 4) отделение кристаллов от маточного раствора фильтрованием;
- 5) высушивание кристаллов.

Для очистки продукта иногда перекристаллизацию проводят несколько раз и из различных растворителей. Успешная перекристаллизация определяется прежде всего правильным выбором растворителя. Растворитель подбирают экспериментальным путем, основываясь на знании температуры плавления вещества и предполагая, что «подобное растворяется в подобном». Это означает, что, например, высшие спирты могут кристаллизоваться из низших спиртов, высшие карбоновые кислоты – из низших кислот; однако углеводороды часто кристаллизуются из метанола или этанола.

Растворитель для перекристаллизации должен отвечать следующим требованиям:

- 1) не должен вступать в химическое взаимодействие с очищаемым веществом;

2) должен иметь температуру кипения на 15-20 градусов ниже температуры плавления очищаемого вещества (чтобы продукт не выделялся из пересыщенного раствора в расплавленном виде);

3) должен хорошо растворять кристаллизуемое вещество при нагревании и почти не растворять его на холоду;

4) должен растворять примеси не хуже, чем очищаемое вещество, иначе примеси будут выпадать из раствора вместе с продуктом; в этом случае для очистки применяют колоночную хроматографию (раздел 3.4.2) или перегонку с водяным паром (раздел 3.3.4).

5) должен способствовать образованию кристаллов (вещество не должно выделяться при охлаждении в виде коллоидных частиц);

6) должен легко удаляться с поверхности кристаллов при сушке.

Первые два свойства позволяют отбросить ряд растворителей, если известна структура вещества и его температура плавления. Растворитель, удовлетворяющий остальным свойствам, подбирают путем пробных кристаллизаций в пробирках небольших количеств (5-10 мг) вещества. Наиболее часто используемые растворители приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Растворители, обычно применяемые для перекристаллизации

Растворитель	$T_{\text{кип}}$, °C	Диэлектрическая проницаемость	Растворимость в воде, г/100 г
Пентан	36	2.0	Нерастворим
Гексан	69	1.9	Нерастворим
Петролейный эфир	60-80	2.0	Нерастворим
Циклогексан	81	2.0	Слабо раств.
Толуол	110	2.4	Слабо раств.
Диэтиловый эфир	35	4.3	7.5
Этилацетат	77	6.0	9.0
Уксусная кислота	118	6.2	Растворима
Дихлорметан	40	9.1	2.0
Пропанол-2	82	18	Растворим
Ацетон	56	21	Растворим
Этанол	78	25	Растворим
Метанол	65	34	Растворим
Диметилформамид	154	38	Растворим
Вода	100	80	-

Если не удастся найти подходящего растворителя, то пробуют перекристаллизацию из смеси растворителей, один из которых хорошо растворяет продукт, а другой – плохо. Если выбранный растворитель оказался высококипящим и медленно испаряющимся, то для его удаления с поверхности кристаллов (при сушке) можно использовать легколетучий растворитель, не растворяющий продукт. Если удалось найти несколько подходящих растворителей, то из них выбирают наименее токсичный и более дешевый.

МЕТОДИКА ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

1. Растворение. Взвешивают на весах вещество, которое необходимо перекристаллизовать и с листа бумаги пересыпают его в колбу (для больших количеств используют воронку для сыпучих веществ); колба должна быть заранее закреплена в лапке штатива. Добавляют ровно столько растворителя, чтобы покрыть им твердое вещество, но недостаточное для его полного растворения при кипении. Помещают несколько «кипелок». Подсоединяют обратный холодильник (см. рис. 3.2). При кристаллизации больших количеств веществ используют только круглодонные колбы; кристаллизацию небольших количеств веществ из воды можно проводить из плоскодонных колб и без обратного холодильника.

Колбу нагревают на водяной бане, если растворитель имеет температуру кипения до 80 °С, или на воздушной бане в случае высококипящих растворителей. Нагревают смесь до тех пор, пока не начнется равномерное кипение растворителя; в течение нескольких минут основная часть вещества должна раствориться. Осторожно добавляют небольшими порциями через обратный холодильник растворитель до полного растворения вещества. Записывают объем израсходованного растворителя (при этом измеряют объем взятого до начала работы растворителя и объем оставшегося).

Если раствор прозрачен (нет взвешенных твердых частиц) и слабо окрашен, то нагревание прекращают и оставляют его для кристаллизации.

2. Фильтрация горячего раствора. Часто необходимо проводить фильтрацию горячего раствора, содержащего пыль, остатки неорганических веществ, окрашенные смолистые примеси.

Для удаления последних раствор немного охлаждают, добавляют порошкообразный древесный уголь (1–2% от массы органического вещества) и кипятят с обратным холодильником в течение нескольких минут (при этом уголь часто поглощает окрашенные примеси).

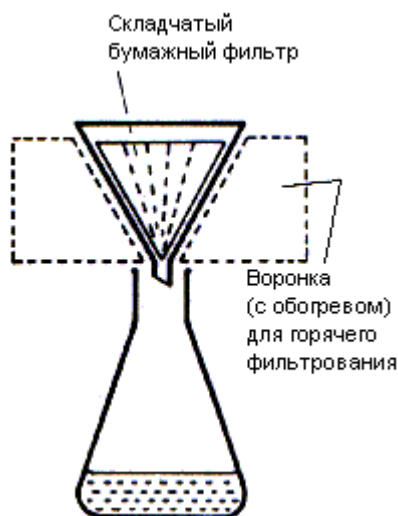
Горячий раствор фильтруют (рис. 3.3) через складчатый фильтр, помещенный в стеклянную воронку, предварительно нагретую в печи или на электрической плитке до температуры несколько выше температуры кипения растворителя. Другие способы горячей фильтрации рассмотрены в практикумах [1-5].

3. Охлаждение. Отфильтрованный горячий раствор оставляют для медленного охлаждения. Чем медленнее охлаждается раствор, тем более крупные кристаллы образуются. Для образования однородных кристаллов по всему объему при кристаллизации больших количеств вещества охлаждение проводят при перемешивании.

4. Фильтрация кристаллов. После охлаждения раствора, выделившиеся кристаллы отфильтровывают с помощью вакуума водоструйного насоса на приборе, состоящем из колбы Бунзена и воронки Бюхнера (рис. 3.4).

5. Сушка. Большинство кристаллических веществ можно сушить при комнатной температуре на воздухе в вытяжном шкафу в кристаллизаторе, а небольшие количества – на листе плотной бумаги. Для быстрой сушки в вакууме используют вакуумный эксикатор. Вещества, устойчивые к действию воздуха и температуры, можно сушить в сушильном шкафу; температура шкафа должна быть ниже

температуры плавления осушаемого вещества (примерно на 20–30 градусов); в процессе сушки должна быть предусмотрена вытяжная вентиляция для удаления паров растворителя.



Р и с. 3.3. Фильтрация горячего раствора через складчатый бумажный фильтр



Р и с. 3.4. Прибор для отфильтровывания кристаллов

После сушки взвешивают очищенный продукт, определяют выход очищенного вещества в граммах и в процентах от взятого для кристаллизации и определяют его температуру плавления для подтверждения структуры и чистоты. Если отогнать часть маточного раствора после отфильтровывания кристаллов, то можно получить дополнительную порцию продукта.

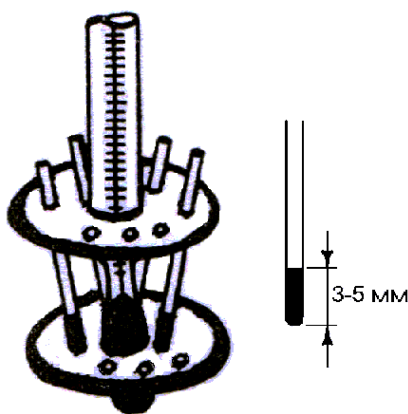
3.2.1. Температура плавления

После проведения кристаллизации необходимо удостовериться, что вещество является достаточно чистым. Наиболее простым и эффективным методом идентификации и определения меры чистоты вещества является определение его температуры плавления ($T_{пл}$). Температурой плавления называют интервал температур, при котором твердое вещество переходит в жидкую фазу. Все чистые химические соединения имеют узкий температурный интервал перехода из твердого состояния в жидкое. Этот температурный интервал для чистых веществ составляет максимум 1–2 °С. Использование температуры плавления в качестве меры чистоты вещества основывается на том, что присутствие примесей (1) понижает температуру плавления и (2) расширяет температурный интервал плавления. Например, чистый образец бензойной кислоты плавится в интервале 120–122 °С, а слегка загрязненный – при 114–119 °С.

Использование температуры плавления для идентификации отличается, очевидно, большой неопределенностью, так как существует несколько миллионов органических соединений, и неизбежно температуры плавления многих из них совпадают. Однако, во-первых, $T_{пл}$ полученного в синтезе вещества почти всегда

отличается от $T_{\text{пл}}$ исходных соединений. Во-вторых, можно использовать методику «определения температуры плавления смешанной пробы». Если $T_{\text{пл}}$ смеси равных количеств исследуемого вещества и известного образца не отличается от $T_{\text{пл}}$ последнего, то оба образца представляют собой одно и то же вещество.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ. Тщательно растирают исследуемое вещество в тонкий порошок. Заполняют веществом капилляр (на 3–5 мм по высоте; капилляр должен быть тонкостенным, запаянным с одной стороны, с внутренним диаметром 0.8–1 мм и высотой 3–4 см). Для этого осторожно вдавливают капилляр открытым концом в порошок вещества и периодически ударяют его запаянным концом о поверхность стола 5–10 раз. Для полного смещения порошка к запаянному концу капилляра его бросают в вертикальную стеклянную трубку (длиной 30–40 см и диаметром 0.5–1 см) на твердую поверхность. Вставляют капилляр в металлическую кассету, закрепленную на носике термометра (рис. 3.5), и помещают термометр с кассетой в прибор для определения температуры плавления.



Р и с. 3.5. Размещение капилляров при определении температуры плавления

В приборе термометр с капиллярами нагревается электрической спиралью, напряжение на которую подается через трансформатор, и скорость нагрева определяется подаваемым напряжением. Сначала нагревают прибор со скоростью 4–6 °С в минуту, а за 10 °С до предполагаемой $T_{\text{пл}}$ нагревают со скоростью 1–2 °С в минуту. За температуру плавления принимают интервал от размягчения кристаллов (смокания вещества) до полного их плавления.

Полученные данные записывают в лабораторный журнал.

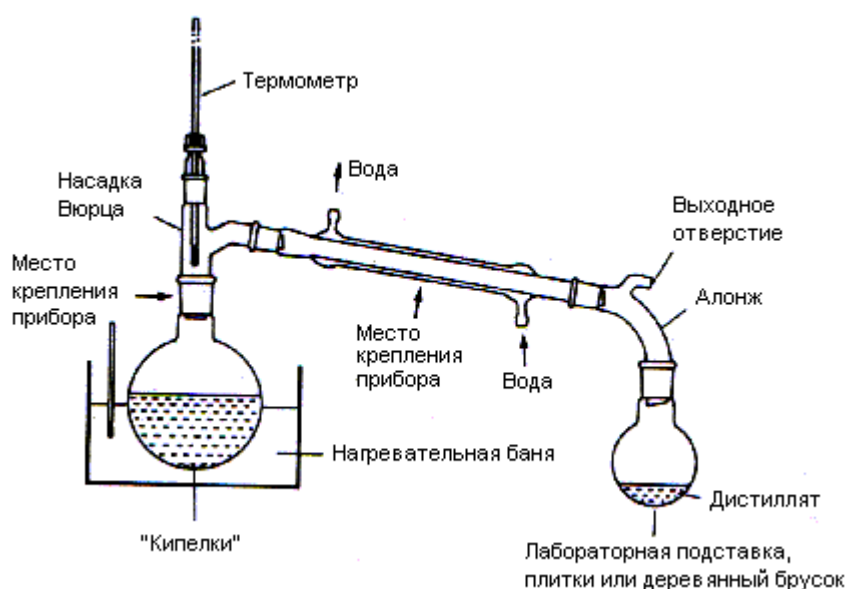
3.3. Перегонка

Перегонка является важным и широко используемым методом очистки органических жидкостей и разделения жидких смесей. Этот метод заключается в кипячении и выпаривании жидкости с последующей конденсацией паров в

дистиллят. Разделение двух жидкостей с разницей температур кипения 50–70 °С и более можно осуществить простой перегонкой. Если разница меньше, необходимо использовать фракционную перегонку на более сложном приборе. Некоторые жидкости с высокими температурами кипения в процессе перегонки разлагаются. Однако при снижении давления температура кипения понижается, что позволяет перегонять высококипящие жидкости без разложения в вакууме.

3.3.1. Простая перегонка при атмосферном давлении

Прибор для простой перегонки показан на рис. 3.6. Он малоэффективен и пригоден для разделения жидкостей с температурами кипения, различающимися не менее чем на 50–70 °С. При перегонке смесей с более близкими температурами кипения более летучий компонент уже на ранних стадиях перегонки загрязнен более высококипящим компонентом. Простую перегонку часто используют для концентрирования растворов при перекристаллизации.



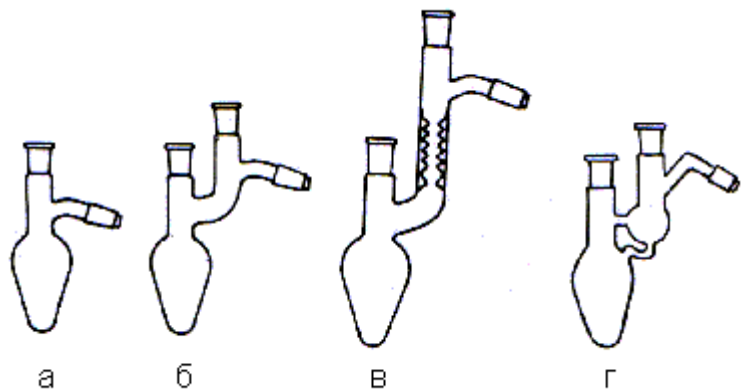
Р и с. 3.6. Прибор для простой перегонки при атмосферном давлении

В качестве перегонной колбы всегда используют круглодонную колбу, которая должна быть заполнена не более чем на две трети объема. Колбу присоединяют к холодильнику при помощи насадки Вюрца или используют колбу Вюрца (рис. 3.7).

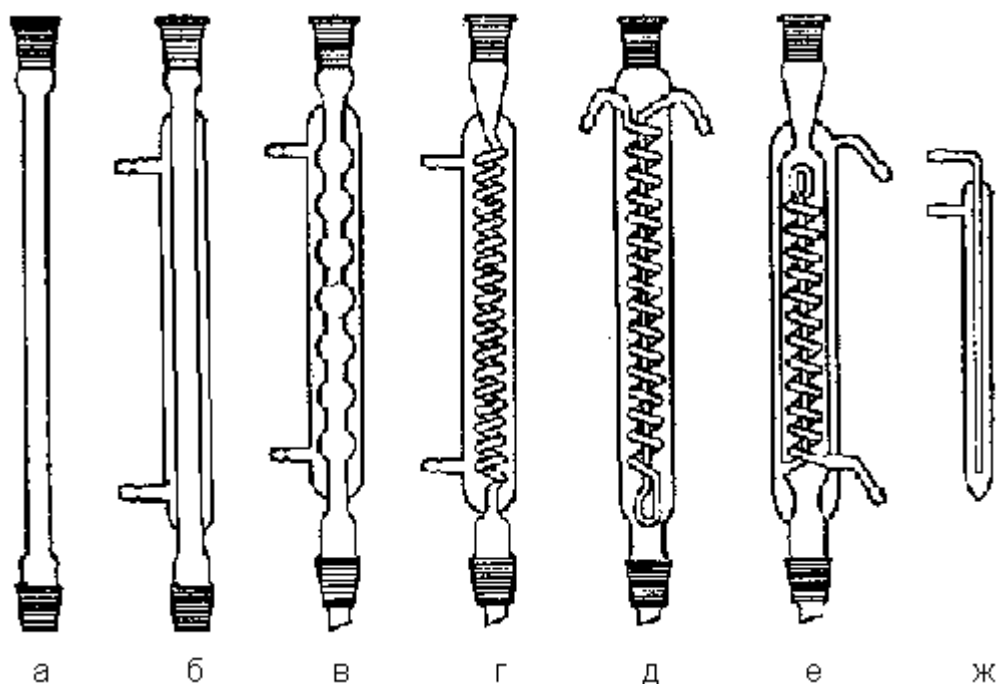
Термометр для измерения температуры паров вставляют в насадку Вюрца (или в верхнее отверстие соответствующей колбы). Для правильного измерения температуры шарик термометра должен быть полностью погружен в отгоняющиеся пары, для чего его необходимо расположить чуть ниже уровня бокового отвода.

Выбор типа холодильника в каждом конкретном случае определяется температурой кипения перегоняемой жидкости. Простой холодильник Либиха (рис. 3.8, б) применяют для перегонки жидкостей с температурами кипения от 50 до 150°С. Для перегонки легколетучих жидкостей, например эфира (температура кипения 35°С), необходим более эффективный холодильник с двойной

поверхностью охлаждения (рис. 3.8, е). Вода в холодильник подается в нижний отвод и отводится из верхнего; она должна подаваться под слабым напором. При температуре кипения выше 150 °С вполне достаточно воздушного холодильника, водяной холодильник в этих условиях может треснуть из-за высокого перепада температур



Р и с. 3.7. Перегонные колбы: *а* – колба Вюрца, *б* – колба Кляйзена, *в* – колба Кляйзена с колонкой Вигре, *г* – колба Арбузова



Р и с. 3.8. Холодильники: *а* – воздушный, *б* – Либиха, *в* – шариковый, *г* – змеевиковый, *д* – Димрота, *е* – Димрота с охлаждающей рубашкой, *ж* – «пальчиковый»

Переходник, соединяющий холодильник с приемной колбой (алонж), должен сообщаться с атмосферой, иначе давление в системе может возрасти и разрушить прибор.

Для нагревания перегонной колбы используют электрическую плитку с закрытой спиралью или следующие бани:

- водяную баню – для жидкостей с температурой кипения ниже 80 °С;

- масляную баню - для жидкостей с температурой кипения выше 80 °С (верхний предел использования масляных бань составляет 200–250 °С);
- воздушную баню – для жидкостей с температурой кипения выше 80 °С (верхний предел ограничен мощностью нагревателя).

МЕТОДИКА ПЕРЕГОНКИ. Соберите установку, взвесьте приемные колбы (они могут быть плоскодонными или коническими). В перегонную колбу через воронку влейте жидкость (не более двух третей объема). Добавьте несколько кусочков битой керамики («кипелки»), чтобы кипение было спокойным. Если перегонку необходимо прервать, то перед ее возобновлением добавляют свежие «кипелки». Нельзя добавлять «кипелки» в кипящую или перегретую жидкость – возможно резкое вскипание с выбросом паров и жидкости. Проверьте, все ли соединения герметичны, а отвод алонжа сообщается с атмосферой; проверьте, подключена ли вода к холодильнику. Убедившись, что все нормально, начинайте нагревать перегонную колбу. Интенсивность нагрева должна быть такой, чтобы жидкость перегонялась со скоростью не более одной капли в секунду. Интенсивность нагрева регулируют изменением расстояния между плиткой и перегонной колбой (но плитка не должна касаться колбы), с помощью асбестового полотенца или изменением температуры бани (она должна быть примерно на 20-30°С выше температуры перегонки). Никогда не перегоняйте жидкость досуха, так как некоторые остатки иногда содержат взрывчатые пероксиды или легко разлагающиеся вещества.

После перегонки взвесьте каждую фракцию и запишите интервалы температур их кипения.

3.3.2. Перегонка при пониженном давлении (перегонка в вакууме)

Многие органические соединения нельзя перегонять при атмосферном давлении, так как они частично или полностью разлагаются при нормальной температуре кипения. При давлении ниже 30 мм рт. ст. (760 мм рт. ст. = 1 атм; 1 мм рт. ст. = 1 торр = 133.3 Н/м²) значительно снижается температура кипения, что позволяет проводить перегонку без разложения. В лаборатории используют два типа вакуумных насосов:

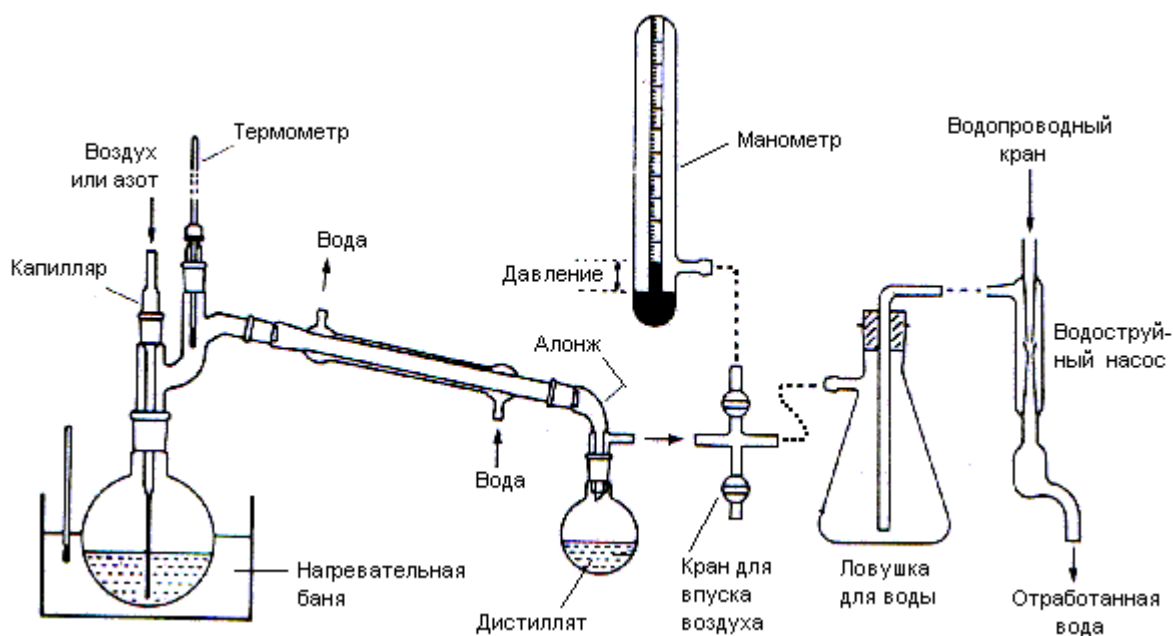
1) водоструйный насос (водяной насос или аспиратор); позволяет понизить давление до 10–20 мм рт. ст., что снижает температуру кипения на 100–125°С.

2) ротационный масляный насос; понижает давление до 0.01 мм рт. ст.

Ниже 30 мм рт. ст. при каждом понижении давления в 2 раза температура кипения снижается примерно на 10°С.

Типичная установка для вакуумной перегонки приведена на рис. 3.9. Она имеет несколько важных отличий от установки для перегонки при атмосферном давлении. Для вакуумной перегонки используются те же круглодонные перегонные колбы, но снабженные двугорлой насадкой Кляйзена (или используют колбу Кляйзена или Арбузова), (см. рис. 3.7.). Одно горло насадки предназначено для термометра, а другое – для капилляра. Капилляр не доходит до дна колбы на 1-2-мм, и когда система находится под вакуумом, через капилляр пропускают воздух (или азот). Образующийся при этом поток очень мелких пузырьков газа способствует

спокойному кипению («кипелки» под вакуумом не работают). Шлифы при вакуумной перегонке смазывают; при сборе прибора на каучуковых пробках также используют смазку.



Р и с. 3.9. Прибор для перегонки при пониженном давлении

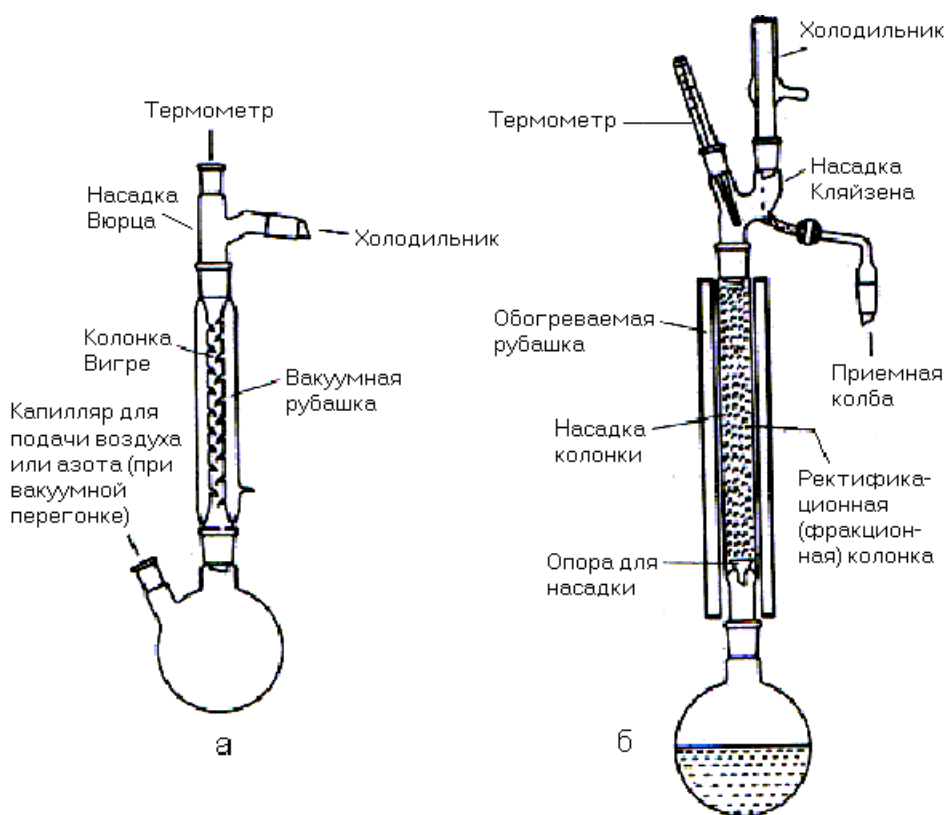
Как и при атмосферной перегонке, в перегонную колбу заливают перегоняемую жидкость не более $2/3$ от объема колбы. После проверки прибора и вакуумной системы подсоединяют последнюю к прибору с помощью вакуумного шланга и, осторожно закрывая кран впуска воздуха, начинают откачивать воздух. После достижения требуемого давления начинают нагревать масляную баню. При сборке дистиллята записывают давление и температурный интервал для каждой фракции. После завершения перегонки убирают нагрев и дают прибору остыть, перед тем как впустить в систему воздух.

3.3.3. Фракционная перегонка (ректификация)

Эффективность разделения можно существенно улучшить, если использовать для перегонки колонку. Иногда это позволяет разделить даже такие жидкости, температуры кипения которых различаются только на несколько градусов Цельсия.

Колонка (дефлегматор) представляет собой установленную над перегонной колбой трубку, заполненную материалом с большой поверхностью (простейший дефлегматор – колонка Вигре, «елочный» дефлегматор). Большая внутренняя поверхность дефлегматора необходима для частичной конденсации пара и тесного контакта между поднимающимся паром и спускающимся конденсатом (флегмой). При этом в дефлегматоре устанавливается равновесие, при котором пар в верхней части колонки состоит, главным образом, из более летучего компонента.

Эффективность ректификации зависит от площади поверхности стекающей внутри колонки жидкости. Для уменьшения потерь тепла при работе колонки используют либо вакуумную рубашку, либо рубашку с электрическим обогревом.



Р и с. 3.10. Фракционная перегонка: *а* – колонка Вигре, *б* – насадочная колонка

Можно выделить три основных характеристики колонки:

- эффективность, измеряемую в теоретических тарелках (одна теоретическая тарелка – это эффективность на элементарной «ступени» перегонки);
- удерживающая способность – объем жидкости, необходимый для покрытия внутренней поверхности колонки и поверхности ее насадки;
- перепад давлений – разность давлений между низом и верхом колонки, так как поднимающиеся пары испытывают сопротивление со стороны насадки (перепад давлений минимален для колонки Вигре).

Эффективность разделения определяется также флегмовым числом – отношением объема возвращаемой в колонку флегмы к объему отобранной в приемную колбу жидкости. Контроль эффективности работы колонки удобно осуществлять методом газо-жидкостной хроматографии.

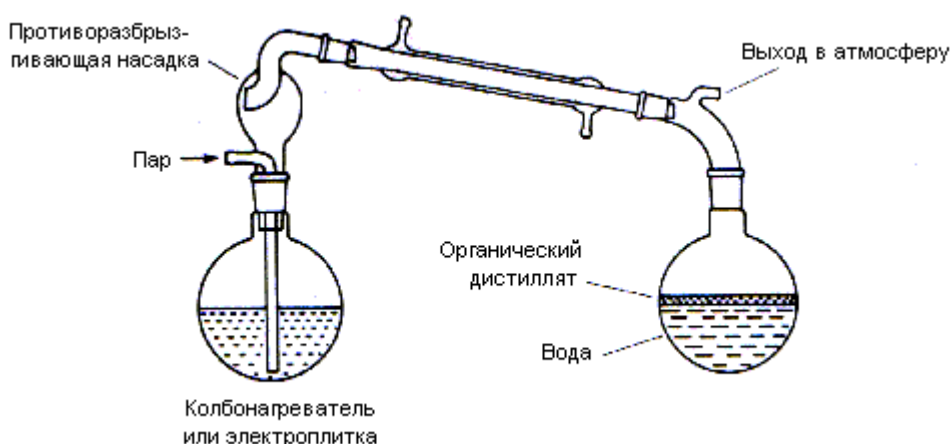
3.3.4. Перегонка с водяным паром

Некоторые органические соединения, почти не смешивающиеся с водой, можно отделить от нелетучих загрязнений перегонкой с водяным паром. Этот процесс представляет собой совместную перегонку с водой и заключается в пропускании

струи водяного пара через горячую смесь перегоняемого вещества и воды. Если вещество имеет высокое давление паров (более 5 мм рт. ст. при 100 °С), оно переносится с паром и легко отделяется от дистиллята, будучи не смешивающимся с водой (вещество также не должно вступать в химическую реакцию с водой). Перегонка с паром позволяет:

- очищать высококипящие вещества, разлагающиеся при высокой температуре;
- отделять летучие продукты от смолистых веществ, часто образующихся в реакциях и не удаляющихся перегонкой или перекристаллизацией.

Прибор для перегонки с паром показан на рис. 3.11. В качестве перегонной колбы можно использовать колбу Вюрца, а также круглодонную колбу с насадкой Вюрца или круглодонную двухгорлую колбу.



Р и с. 3.11. Прибор для перегонки с водяным паром

3.3.5. Сублимация твердых веществ (возгонка)

Сублимация – метод очистки небольших количеств органических твердых веществ. В процессе сублимации вещество испаряется при нагревании до температуры, ниже его температуры плавления и пары конденсируются непосредственно в твердое состояние на холодном приемнике. Только малое число органических веществ имеет относительно высокое давление паров, и могут возгоняться при атмосферном давлении при температурах ниже их температур плавления. Этот метод лучше всего подходит для неполярных соединений, которые обычно более летучи, чем полярные с одинаковой молекулярной массой (например, сублимацией можно очистить нафталин, антрацен, адамантан).

Преимущества метода заключаются в простоте, легкости исполнения и минимальных потерях вещества. Главный недостаток состоит в невозможности разделения веществ со сходной летучестью (они будут возгоняться вместе).

Для сублимации небольших количеств веществ используют пробирку с боковым отводом и пальчиковый холодильник (см. рис. 3.8, ж). Помещаемое на дно пробирки вещество при нагревании (обычно в вакууме) возгоняется и оседает на поверхности пальчикового холодильника.

3.4. Хроматография

Хроматография охватывает ряд очень эффективных экспериментальных методов разделения смесей органических соединений. Их разделяют на две группы: мало масштабные аналитические методы качественного и количественного анализа смесей и более масштабные препаративные методы разделения в количествах от миллиграмма до нескольких десятков граммов.

Качественный анализ проводят методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Этот метод часто применяется для контроля за ходом реакции, так как позволяет легко и быстро определить присутствие в реакционной смеси исходных веществ и продуктов реакции. Количественный хроматографический анализ проводят методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), используемым для анализа летучих веществ, а также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), позволяющим анализировать, в том числе, и практически нелетучие органические соединения сложной структуры.

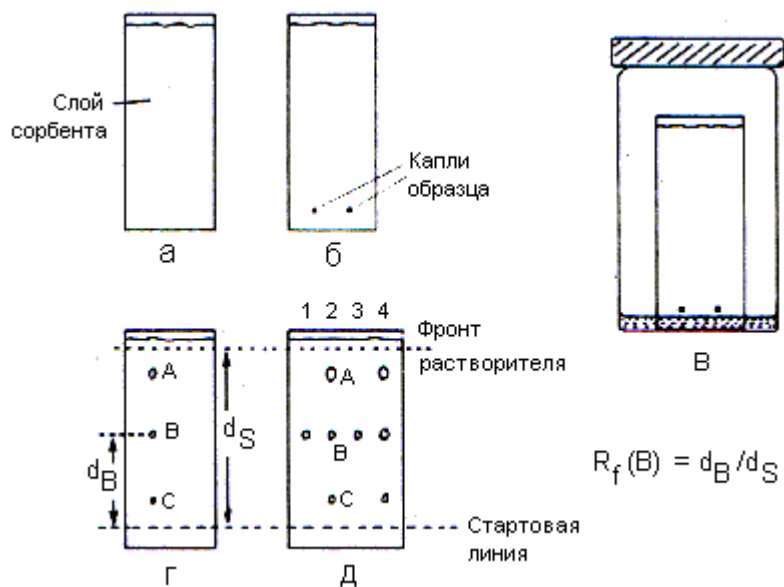
Препаративное разделение смесей органических соединений проводят методом колоночной жидкостной хроматографии.

3.4.1. Тонкослойная хроматография

Разделение смеси проводят на пластинке, покрытой тонким слоем сорбента – силикагелем (гелем двуокиси кремния) или оксидом алюминия (рис. 3.12, а). Анализируемую смесь, растворенную в соответствующем растворителе, наносят с помощью тонкого капилляра в виде капель на пластинку (рис. 3.12, б) и, после испарения растворителя, помещают пластинку в хроматографическую камеру (обычно – стакан с притертой крышкой, рис. 3.12, в), в которую налито немного растворителя. Растворитель (элюент) поднимается по слою сорбента под действием капиллярных сил. При этом различные соединения, находящиеся в смеси, поднимаются с разными скоростями в зависимости от силы их взаимодействия (в основном диполь-дипольного) с сорбентом. По достижении растворителем верхнего слоя сорбента соединения, в идеальном случае, должны полностью разделиться, поднявшись на разную высоту (рис. 3.12, г).

Четкость разделения смеси зависит от размера пятна после нанесения капли смеси (рис. 3.12, б) – диаметр пятна не должен превышать 2 – 3 мм. Расстояние между центрами пятен и от центров пятен до краев пластинки должно быть около 10 мм. Уровень элюента в хроматографической камере (см. рис. 3.12, в) должен составлять примерно 5 мм, чтобы нанесенные образцы не погружались в растворитель. Перед нанесением образцов на пластинку ее обычно осторожно, чтобы не повредить слой сорбента, размечают мягким карандашом, отмечая линию старта, линию финиша и точками - места нанесения образцов. Для нанесения образца заполняют тонкий капилляр раствором, погрузив конец капилляра в раствор (капилляр заполняется под действием капиллярных сил), затем слегка прикасаются заполненным кончиком к сорбенту, стараясь не повредить его поверхность. Чем

тоньше выбран капилляр, тем меньшего диаметра пятно удастся нанести на пластинку, что улучшает последующее разделение веществ.



Р и с. 3.12. Тонкослойная хроматография

Если соединения в смеси окрашены, то их легко различить визуально после хроматографирования. Для обнаружения бесцветных веществ используют пластинки с добавками неорганического флуоресцентного агента, что позволяет наблюдать такие вещества при освещении ультрафиолетовой лампой (с длиной волны 254 нм). Другим распространенным методом является выдерживание просушенной после хроматографирования пластинки в камере, заполненной парами йода; пары йода растворяются в «пятнах» органических соединений, вследствие чего они становятся видны на более светлом фоне.

В конкретных условиях (сорбент, растворитель, температура) характеристикой соединения является его коэффициент удерживания (R_f), представляющий собой отношение расстояния, пройденного веществом, к расстоянию, пройденному фронтом растворителем (см. рис. 3.12, г). Таким образом, если значение R_f соединения, находящегося в смеси, совпадает со значением R_f «подлинного» образца, то можно считать, что эти вещества одинаковы. Однако идентичные условия часто воспроизвести достаточно сложно, поэтому рядом с анализируемой смесью наносят «пятна» «свидетелей» - веществ, которые наиболее вероятно присутствуют в смеси. По совпадению расстояний, пройденных веществами в смеси, с расстояниями, пройденными «свидетелями», определяют, какие вещества присутствуют в анализируемой смеси. При анализе реакционных смесей в качестве «свидетелей» наносят исходные вещества.

По окончании анализа в рабочем журнале зарисовывают хроматографическую пластинку с пятнами веществ, указывают состав элюента и рассчитывают значения коэффициентов удерживания (R_f).

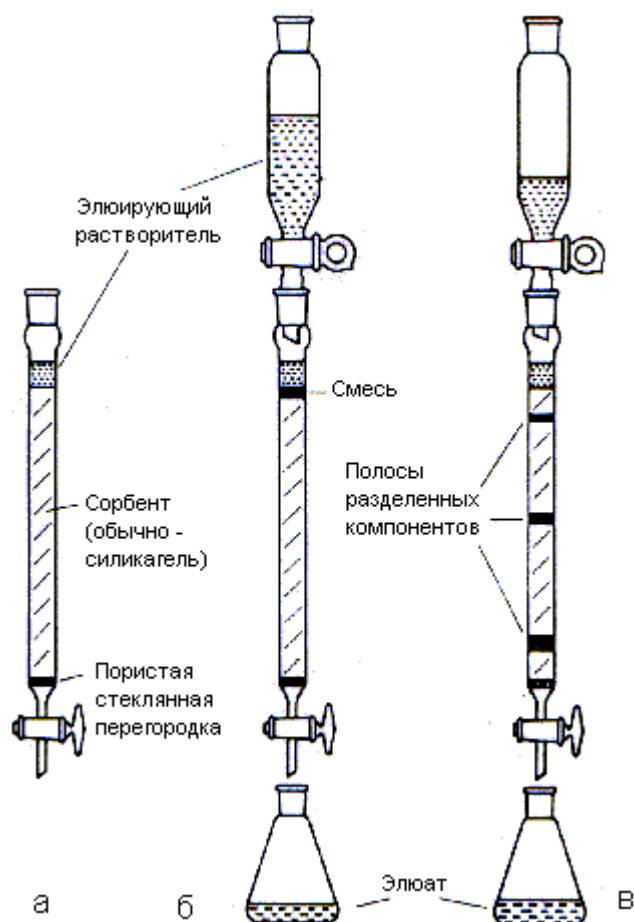
3.4.2. Колоночная хроматография

Колоночная хроматография – это единственный наиболее важный метод для разделения смесей жидких или твердых органических веществ в препаративном масштабе (от нескольких миллиграммов до десятков граммов). Обычно разделение проводят жидкостно-адсорбционной хроматографией (физическая природа та же, что и в случае ТСХ), которая эффективна для большинства неионных соединений.

Разделение проводят на колонке (рис. 3.13, а), представляющую собой стеклянную трубку, заполненную сорбентом (обычно силикагелем), играющим роль пористого слоя, через который протекает подвижная фаза (элюирующий растворитель, например, гексан, хлороформ).

Разделяемая смесь подается в верхнюю часть колонки, где она сорбируется неподвижной фазой, а затем через колонку непрерывно подается элюент (рис. 3.13, б). Каждый компонент смеси переносится вниз по колонке подвижной фазой (элюентом) со скоростью, которая зависит от сродства к сорбенту (ее можно оценить по величине R_f метод ТСХ). В идеальном случае смесь разделяется на ряд отдельных компонентов (полос) (рис. 3.13, в), которые медленно опускаются по колонке и в конечном счете собираются в приемник. После отгонки растворителя из соответствующих приемников выделяют чистые вещества.

Элюент для колоночной хроматографии выбирают с помощью метода тонкослойной хроматографии. Смесь хроматографируют в нескольких элюентах, и для колоночной хроматографии используют тот, в котором расстояние между пятнами больше. Как правило, менее полярные растворители позволяют более эффективно разделять смеси методом хроматографии. По возрастанию полярности и способности «смывать» вещества с поверхности силикагеля (элюирующей способности) растворители располагаются в следующий ряд: циклогексан < гептан < пентан < четыреххлористый углерод < бензол < хлороформ < диэтиловый эфир < этилацетат < ацетон < этанол < метанол < вода < уксусная кислота.



Р и с. 3.13. Колоночная хроматография

4. Контрольные вопросы

1. Почему нельзя использовать для кристаллизации растворитель, обладающий хорошей растворяющей способностью, не зависящей от температуры?
2. Почему спирты мало пригодны для перекристаллизации карбоновых кислот?
3. Какой процесс называется возгонкой?
4. В чем преимущества и недостатки возгонки перед перегонкой и перекристаллизацией?
5. Что называется температурой кипения?
6. Как зависит температура кипения от давления?
7. Как влияет наличие примеси на температуру кипения?
8. Как влияет наличие примеси на температуру плавления?
9. Какое влияние оказывает строение органического соединения на температуру кипения?
10. Почему перегонную колбу наполняют не более чем на 2/3 объема?
11. Почему при достижении температуры кипения не испаряется мгновенно вся жидкость?
12. Для чего необходимо помещать в перегонную колбу «кипелки»?
13. Можно ли помещать «кипелки» в нагретую до кипения жидкость?
14. Изобразите схемы приборов для перегонки: а) этилового эфира уксусной кислоты, б) нитробензола, в) бромбензола (температуры кипения найдите в справочнике).
15. Какие смеси жидких веществ можно разделить простой перегонкой?
16. С какой скоростью проводится перегонка?
17. С какой целью проводят перегонку под уменьшенным давлением?
18. Какую роль выполняет капилляр при вакуумной перегонке?
19. Какой из трех изомерных нитрофенолов перегоняется с водяным паром и почему?
20. Как производится осушка жидких органических веществ?
21. Что общего между экстракцией и хроматографией?
22. Почему нужно использовать очень тонкий капилляр при нанесении раствора на пластинку для тонкослойной хроматографии?

5. Расчет синтеза

Перед проведением синтеза по определенной методике необходимо сделать следующее:

- найти в справочниках свойства целевого продукта и используемых исходных реагентов (табл. 5.1);
- провести практический и теоретический расчет (табл. 5.2) для определения мольных соотношений реагентов, для вычисления теоретически возможного выхода продукта.

Практический расчет заключается в пропорциональном увеличении или уменьшении количеств веществ, данных в методическом руководстве. Теоретический расчет проводится на основе стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

При проведении расчетов используются следующие простейшие уравнения:

$$m = V \cdot d \quad (5.1)$$

$$V = m / d \quad (5.2)$$

где: m – масса, г; V – объем, мл; d – плотность, г/мл;

$$m = \mu \cdot M \quad (5.3)$$

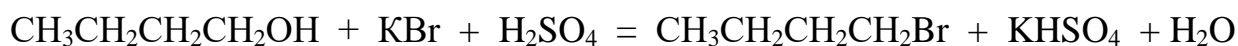
$$\mu = m / M \quad (5.4)$$

где: m – масса, г; μ - количество вещества, моль; M - молекулярная масса, г/моль.

После проведения расчета синтеза нужно понять, почему тот или иной реагент взят в избытке или недостатке, и каким способом происходит очистка продукта от остатков избыточно взятого реагента.

ПРИМЕР. Синтез бромистого бутила из 15 г бромистого калия.

Уравнение реакции:



В методике (инструкции) даны следующие количества реагентов:

бутиловый спирт 12.5 г (0.168 моль);
 бромистый калий 25 г (0.21 моль);
 серная кислота 31.3 г (0.30 моль), $d = 1.84$;
 вода 23 мл.

Находят в справочнике свойства всех веществ, с которыми предстоит работать, и заполняют таблицу (табл. 5.1).

Таблица 5.1.

Свойства приготавливаемого вещества и реагентов

Название и структурная формула	Брутто-формула и мол. масса, г/моль	$T_{\text{пл}}$ °С	$T_{\text{кип}}$ °С	Плотность, г/мл	n_D^{20}	Примечания
1. <u>Продукт:</u> <i>Бромистый бутил</i> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 137.03	-112	100-104	1.276	1.4390	
2. <i>Бутиловый спирт</i> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 74.12	-90	118	0.810	1.3990	96%
3. <i>Бромистый калий</i>	KBr 118.9	734		2.75		
4. <i>Серная кислота</i>	H_2SO_4 98.08			1.84		
5. <i>Вода</i>	H_2O 18.02	0	100	1		

Вычисляют практические, теоретические количества веществ, их избытки, недостатки, теоретический (максимальный) выход продукта и все данные сводят в таблицу (см. табл. 5.2).

Чтобы вычислить количества веществ, необходимые для синтеза (практический расчет), определяют коэффициент пересчета путем деления заданного преподавателем количества на соответствующую величину в методике:

$$15 \text{ г (KBr)} / 25 \text{ г (KBr)} = 0.6.$$

После умножения количеств остальных веществ, указанных в методике, на 0.6 получают практические количества, которые помещают в соответствующую графу таблицы (см. табл. 5.2).

Таблица 5.2.

Расчет количеств веществ для синтеза

Название	Колич. по методике		Практические количества			Теорет. колич.	Избыток (+) / недостаток (-)	
	г	мл	г	мл	х.ч., г (моль)	г (моль)	г	%
<i>Бутиловый спирт</i>	12.5 г	15.4	7.5	9.2	7.5 (0.10)	9.34 (0.126)	-1.84	-19.7
<i>Бромистый калий</i>	25 г	--	15	--	15 (0.126)	15 (0.126)	0	0
<i>Серная кислота</i>	31.3 г	17.0	18.8	10.2	18.0 (0.18)	12.3 (0.126)	+5.7	+46
<i>Вода</i>		23	13.8	13.8	13.8 (0.77)	--	--	--

Реактивы, необходимые для синтеза:

бутиловый спирт	9.2 мл
бромистый калий	15 г
серная кислота	10.2 мл
вода	13.8 мл

Теоретический выход бутила бромистого: 13.7 г (0.10 моль)

В третий столбец «Практических количеств» вносят массу (г) и соответствующее ему количество (моль) химически чистого (х.ч.) вещества. Масса химически чистого вещества вычисляется умножением массы вещества на содержание чистого вещества:

$$\text{для 96\%-ной серной кислоты масса х.ч.} = 18.8 \cdot 0.96 = 18.0.$$

Количество химически чистого вещества (моль) вычисляется по формуле 5.4:

$$7.5 \text{ (г)} / 74.12 \text{ (г/моль)} = 0.10 \text{ (моль)} - \text{ для бутанола};$$

$$15 \text{ (г)} / 118.9 \text{ (г/моль)} = 0.126 \text{ (моль)} - \text{ для бромистого калия};$$

$$18.0 \text{ (г)} / 98.08 \text{ (г/моль)} = 0.18 \text{ (моль)} - \text{ для серной кислоты};$$

$$13.8 \text{ (г)} / 18.02 \text{ (г/моль)} = 0.77 \text{ (моль)} - \text{ для воды}.$$

Теоретическое количество вещества (моль) рассчитывается умножением количества заданного вещества (0.126 моль KBr) на стехиометрический коэффициент каждого вещества в уравнении реакции (в данном примере все стехиометрические коэффициенты равны 1). Масса теоретического количества вещества рассчитывается по уравнению (5.3):

$$0.126 \text{ (моль)} \cdot 74.12 \text{ (г/моль)} = 9.34 \text{ (г)} - \text{ для бутанола};$$

$$0.126 \text{ (моль)} \cdot 98.08 \text{ (г/моль)} = 12.3 \text{ (г)} - \text{ для серной кислоты}.$$

Масса избытка(+)/недостатка(-) взятого на синтез вещества вычисляется вычитанием теоретической массы из массы химически чистого вещества:

$$7.5 - 9.34 = -1.84 \text{ (г)} - \text{ для бутанола};$$

$$18.0 - 12.3 = +5.7 \text{ (г)} - \text{ для серной кислоты}.$$

Процент избыточно/недостаточно взятого вещества вычисляется как процент массы избытка/недостатка от массы теоретического количества:

$$(-1.84/9.34) \cdot 100\% = -19.7\% - \text{ для бутанола};$$

$$(+5.7/12.3) \cdot 100\% = +46\% - \text{ для серной кислоты}.$$

Теоретический выход рассчитывают по веществу, взятому в наименьшем количестве, чему соответствует наименьшее число % в столбце «избыток/недостаток» (в примере – по количеству бутанола). Теоретический выход (в молях) равен числу молей вещества, взятому в наименьшем количестве, умноженному на стехиометрический коэффициент продукта:

$$\text{теоретический выход бромистого бутила} = 0.10 \cdot 1 = 0.10 \text{ моль}.$$

Теоретический выход в граммах вычисляют по формуле (5.3):

$$\text{теоретический выход (г) бромистого бутила} = 0.10 \cdot 137.03 = 13.7 \text{ г}.$$

После выполнения синтеза вычисляют практический выход в %:

$$\text{выход (\%)} = (\text{практический выход (г)} / \text{теоретический выход (г)}) \cdot 100\%.$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Органикум: Практикум по органической химии. М.: Мир. 1979. Т.1, 2.
2. *Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В.* Практикум по органической химии М.: Высш. шк. 1991.
3. Лабораторные работы по органической химии / Под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. шк. 1982.
4. *Птицина О.А., Куплетская Н.В., Тимофеева В.Е., Васильева Н.В., Смолина Т.А.* Лабораторные работы по органическому синтезу М.: Просвещение. 1979.
5. *Шарп Дж., Госни И., Роули А.* Практикум по органической химии. М.: Мир. 1993.
6. *Артеменко А.И., Тикунова И.В., Ануфриев Е.К.* Практикум по органической химии. М.: Высш. шк. 2001.
7. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. М: Дрофа. 2003.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Начальные сведения	1
1.1. Экспериментальные методы	1
1.2. Общие правила работы в лаборатории	2
2. Проведение химической реакции	2
2.1. Оборудование и стеклянные приборы	3
2.2. Смешивание реагентов	4
2.3. Перемешивание реакционной смеси	4
2.4. Контроль за температурой	5
2.4.1. Нагревание реакционных смесей	5
2.4.2. Реакции при пониженных температурах	6
2.5. Реакции в безводной среде и инертной атмосфере	7
3. Выделение и очистка продуктов реакции	8
3.1. Экстракция	9
3.2. Перекристаллизация	11
3.2.1. Температура плавления	14
3.3. Перегонка	15
3.3.1. Простая перегонка при атмосферном давлении	16
3.3.2. Перегонка при пониженном давлении (перегонка в вакууме)	18
3.3.3. Фракционная перегонка (ректификация)	19
3.3.4. Перегонка с водяным паром	20
3.3.5. Сублимация твердых веществ (возгонка)	21
3.4. Хроматография	22
3.4.1. Тонкослойная хроматография	22
3.4.2. Колоночная хроматография	24
4. Контрольные вопросы	25
5. Расчет синтеза	25
Библиографический список	29