

## Лабораторная работа

### Органический синтез. Методика материальных расчетов

#### Цель работы

Ознакомиться с лабораторной техникой получения некоторых органических соединений и методикой наиболее часто встречающихся материальных расчетов, предшествующих синтезу.

#### Теоретические положения

##### I. Лабораторный синтез органических веществ.

Многое из практической органической химии относится к области «препаративной» или «синтетической» работы, целью которой является проведение химической реакции или серии реакций для получения определенного химического соединения в чистом виде с максимально возможным выходом.

Лабораторный синтез обычно состоит из трех последовательных операций:

- а) химической реакции, т.е. превращения реагирующих соединений в продукты реакции;
- б) отделения продукта от растворителей, побочных веществ и неорганических веществ;
- в) очистки и идентификация продукта реакций.

Методы проведения реакций включают в себя смешение реагентов в соответствующих количествах и стимулирования реакции путем нагревания или охлаждения. В последнее время эта область в синтезе, кроме того, определяется также использованием реакционноспособных и чувствительных к воздуху и влаге реагентов, для работы с которыми необходимы низкие температуры или инертная атмосфера.

В лаборатории химические реакции обычно проводят в круглодонных колбах с одним или несколькими горлами, в которые вставляют обратный холодильник, капельные воронки, мешалки, термометр и т.д., как показано, например, на рис. 1.

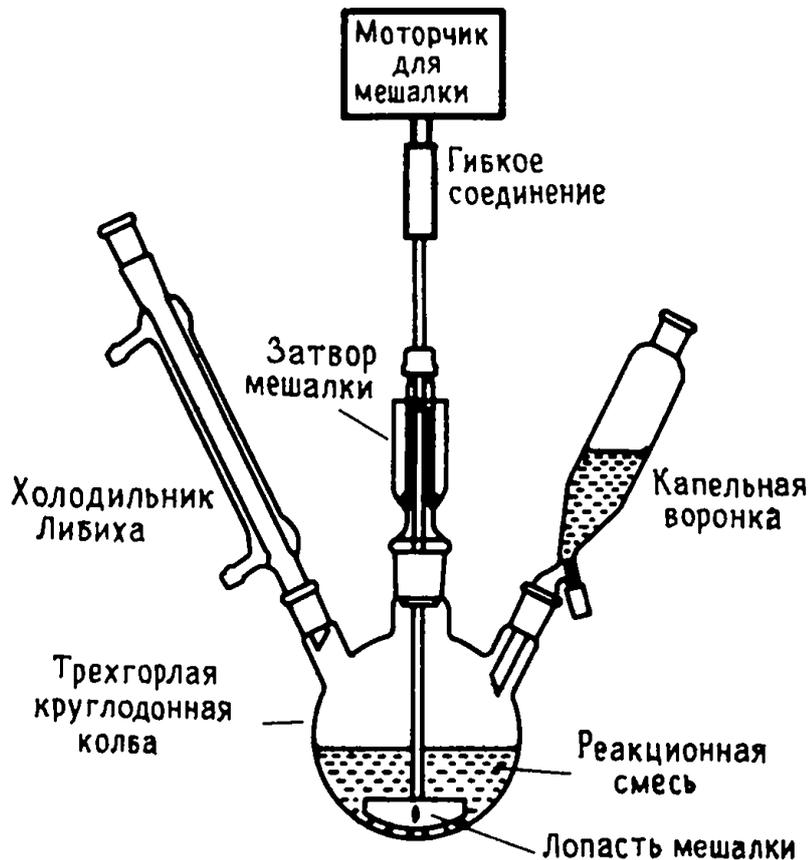


Рис. 1. Типичный прибор (в собранном виде) для проведения синтеза.

Для одnogорлых колб можно использовать двух и трехгорлые насадки (рис. 2).

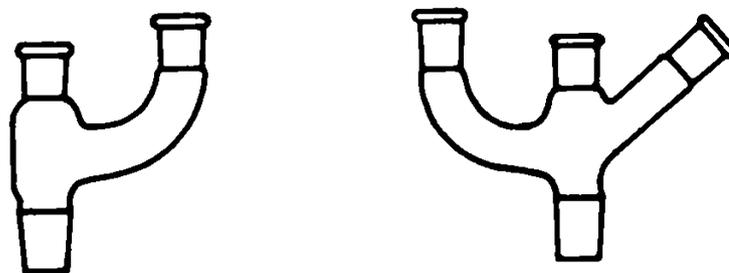


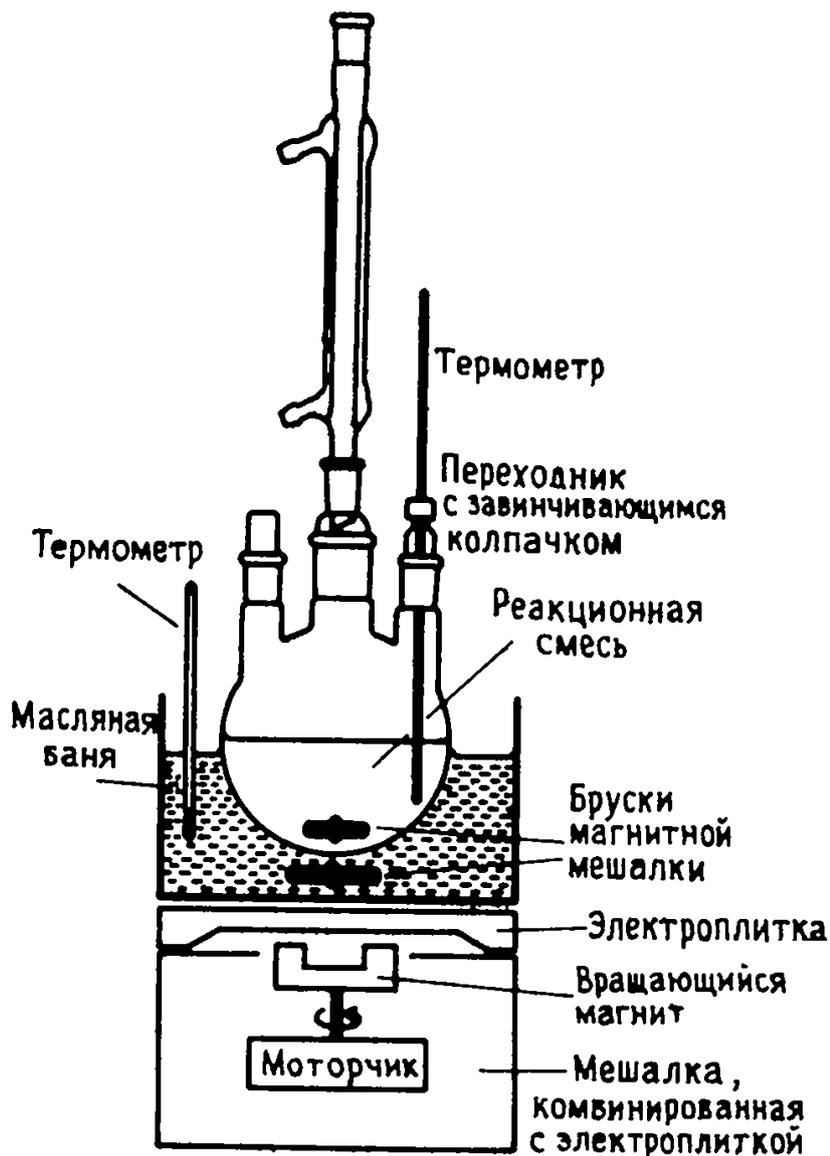
Рис. 2. Двух- и трехгорлые насадки.

Шлифы соединяют «сухими» (без смазки) или, при наличии агрессивной среды с помощью нанесения тонкого слоя смазки, например вазелиновой или силиконовой.

Реакции можно проводить различными способами в зависимости от их природы: 1) в некоторых случаях требуемые реагенты сразу смешиваются в реакционном сосуде перед началом реакции; 2) чаще один из реагентов постепенно добавляют в реакционную смесь; 3) в редких случаях оба реагента добавляют постепенно в ходе реакции; 4) если реакция обратима, в процессе ее проведения одновременно удаляют продукт отгонкой.

Хорошее смешение и равномерный температурный режим обеспечивает перемешивание реакционной среды: а) при помощи лопастной мешалки,

соединенной с моторчиком (рис.3) и б) по средствам магнитного бруска приводимого в движение магнитной мешалкой.



**Рис. 3.** Использование комбинированной магнитной мешалки с электродлиткой для перемешивания реакционной смеси и нагрева на масляной бане.

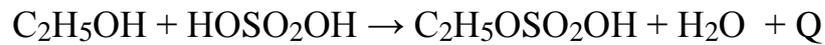
В безводных условиях реакции проводят в среде инертного газа или снабжают открытые части прибора трубками с осушителем.

Ниже приведен пример методики лабораторного синтеза одного из органических соединений, бромистого этила.

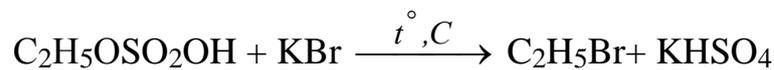
## Синтез бромистого этила

### 1. Уравнение главной реакции

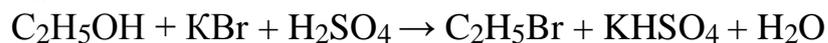
а) Взаимодействие этилового спирта с серной кислотой:



б) Взаимодействие образовавшейся этилсерной кислоты с бромистым калием:

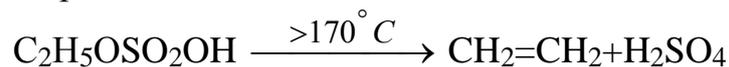


Итоговое уравнение:



### 2. Уравнения побочных реакций

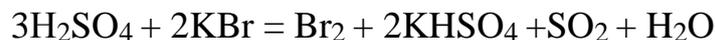
а) Термическое разложение промежуточно образующейся этилсерной кислоты с образованием этилена:



б) Межмолекулярная дегидратация спирта с образованием диэтилового эфира:



в) Окислительно-восстановительная реакция серной кислоты с бромистым калием:



### 3. Реактивы

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| этиловый спирт (конц. 95%)..... | 28 мл |
| бромистый калий.....            | 40 г  |
| серная кислота (конц. 98%)      | 50 мл |
| хлористый кальций (прокаленный) |       |

### 4. Посуда

Колба круглодонная на 250 мл и Вюрца на 50 мл; холодильник Либиха; алонж; заглушка; приемная колба на 100 мл; термометр; делительная воронка; водяная и песчаная баня.

## 5. Ход работы

Собирают установку по рис. 3. Затем извлекают из установки реакционную колбу (объем- 250 мл). Помещают в нее 28 мл этилового спирта, прибавляют 24 мл воды (для уменьшения летучести паров HBr) и при постоянном перемешивании и охлаждении приливают под тягой постоянно, небольшими порциями 50 мл концентрированной серной кислоты. После тщательного перемешивания смесь охлаждают до комнатной температуры и к ней при помешивании присыпают тонко растертый бромистый калий или натрий. Затем колбу быстро соединяют с длинным, хорошо действующим холодильником с водяным охлаждением при помощи изогнутой трубки. Поскольку бромистый этил чрезвычайно летуч, для уменьшения потерь вследствие испарения и для поглощения избытка бромистого водорода, продукт собирают в ледяную воду, опустив в нее конец алонжа. Во избежание выхода HBr в атмосферу боковое отверстие алонжа закрывают пробкой.

Реакционную смесь нагревают на песочной бане до тех пор, пока в приемник не будут поступать тяжелые, маслянистые капли, опускающие на дно. Если реакционная смесь начнет в колбе слишком пениться, на короткое время нагревание прекращают. При этом в обязательном порядке открывают боковое отверстие алонжа, чтобы избежать засасывание воды из приемника в систему. После завершения реакции бромистый этил отделяют от воды с помощью делительной воронки и сушат его безводным (прокаленным) хлористым кальцием. Очищают сырой продукт после просушивания простой перегонкой, собирая в приемную колбу фракцию, кипящую в интервале 37-40°C. Нагревание при этом ведут на водяной бане.

## II. Свойства исходных реагентов и конечного продукта

Таблица физико-химических констант исходных веществ и полученных соединений составляется по справочным данным и представляет собой, например, данные табл. 1.

Таблица 1. Свойства исходных реагентов и конечного продукта

| № п/п | Вещество                         | Молярная масса | Относит. плотность, $d_{4}^{20}$ , г/см <sup>3</sup> | Конц. С, % | Т. кип. °С  | Т. пл. °С | Примечание     |
|-------|----------------------------------|----------------|--|------------|-------------|-----------|----------------|
| 1.    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 46             | 0,79   | 95         | 78          | -117      | Огнеопасен     |
| 2.    | KBr                              | 119            | –  | 100        | –           | 635       | Нейтрален      |
| 3.    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 98             | 1,84   | 98         | 300 (разл.) | 10        | Вызывает Ожоги |
| 4.    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br | 109            | 1,46   | 100        | 38          | -119      | Летуч          |

Примечание: Если конечные продукты являются новым соединением, его свойства должны, тем не менее, умело прогнозироваться и учитываться на основании теоретических предпосылок и практического опыта.

### III. Образец расчета материального баланса на примере синтеза бромистого этила

#### Пример 1.

Задание: Провести расчет материального баланса для синтеза бромистого этила, исходя из следующих количеств исходных реагентов: этиловый спирт (конц. 95%) – 28 мл, бромистый кальций (конц. 100%) – 40 г, серная кислота (конц. 98%) – 50 мл. Рассчитать практический выход продукта представленной выше реакции.

Количества исходных реагентов конкретного синтеза устанавливаются экспериментально и могут задаваться как в массовых, так и в объемных единицах. Используемые количества, реагентов часто не соответствуют стехиометрическим количествам. Необходимость избытка реагентов обуславливается обратимостью, скоростью и тепловым эффектом реакции, и, что следует, экспериментальными условиями реакции: температурным режимом, аппаратурным оформлением, порядком смешения.

Для установления молярного соотношения реагентов производят сравнение молярных долей всех реагентов. Молярная доля – это частное от деления количества химически чистого реагента, выраженного в молях на его стехиометрический коэффициент в уравнении реакции. Естественно, что в реакции, протекающей в эквимольном соотношении реагентов, численные выражения молярных долей и молей совпадают.

Расчет материального баланса в данном примере включает следующие стадии:

- перевод объема реактива в массу;
- определение массы химически чистого вещества;
- определение количества реагента в молях;
- расчет молярной доли реагента;
- определение молярного (соотношения) реагентов.

В случае примера I расчеты, необходимые провести в ходе синтеза, следует провести в следующем порядке:

а) Перевод объема реактивов в массу по формуле:  $m = V \cdot \rho$ ,

где:  $m$  – масса реагента, [г];  
 $V$  – объем реагента, [мл];  
 $\rho$  – плотность, [г/см<sup>3</sup>].

б) Определение массы химически чистого (х.ч.) реагента:

$$m_{\text{х.ч.}} = \frac{m \cdot C}{100\%},$$

где  $C$  – процентная концентрация вещества.

в) Определение количества реагента в молях:

$$n = m_{\text{х.ч.}} / M \text{ [моль]},$$

где  $M$  – молярная масса.

г) Расчет теоретически реагируемых реагентов.

д) Представление данных расчетов в таблице.

Таблица 2.

| №<br>п\п | Вещество                         | Кол-во реагентов по теории |                       | Кол-во реагентов |      |                       |         | Избыток |      | Соотношение |
|----------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------|------------------|------|-----------------------|---------|---------|------|-------------|
|          |                                  | n, моль                    | $m_{\text{х.ч.}}$ , г | V, мл            | m, г | $m_{\text{х.ч.}}$ , г | n, моль | моль    | г.   |             |
| 1.       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 0,34                       | 15,6                  | 28               | 22,1 | 21,0                  | 0,46    | 0,12    | 5,4  | 1,4         |
| 2.       | KBr                              | 0,34                       | 40,0                  | –                | 40,0 | 40,0                  | 0,34    | –       | –    | 1           |
| 3.       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 0,34                       | 33,3                  | 50               | 92,0 | 90,2                  | 0,92    | 0,58    | 56,9 | 2,7         |

5) Расчет теоретического выхода конечного продукта – бромистого этила.

Реагентом, взятым на основу в расчетах, является бромистый калий. Его количество будет определять теоретический выход бромистого этила, так как остальные реагенты находятся в избытке. Из уравнения реакции следует, что 1 моль бромистого калия образует 1 моль бромистого этила. Следовательно, пропорция для расчета теоретического выхода имеет следующий вид:

$$119 — 109$$

$$40 — x \text{ (теор. вых.)}$$

$$x = 40 \cdot 109 / 119 = 36,3 \text{ г}$$

б) Расчет практического выхода продукта проводится согласно пропорции:

$$36,3 \text{ г.} — 100\%$$

Масса

полученного —  $x\%$

вещества, г.

Пример 2.

Задание: Рассчитать количество реагентов, требуемых для синтеза заданного количества продукта.

В лабораторной практике часто возникает необходимость синтеза определенного количества продукта. В этом случае расчет сходен с только что рассмотренным и включает следующие стадии:

1) Расчет массы продукта, образовавшейся при 100%-ном выходе, осуществляется по процентному выходу продукта.

2) Расчет теоретически требуемых масс реагентов производится на основании пропорции, в которой соотносится величина массы (в граммах) количества (молей) продукта с величинами масс (в граммах), количества (молей) реагентов по уравнению реакции и масса продуктов (в граммах), образовавшегося при 100% выходе, с неизвестными, выражающими теоретически требуемые массы реагентов.

3) Определение практически используемых масс реагентов с учетом их избытка.

4) Переход практически используемых масс реагентов в массы или объемы реактивов используемых концентраций.

#### Задание для домашней подготовки

Каждый студент должен:

- ознакомиться с теоретическими основаниями методов получения галогеналканов;
- ознакомиться с теоретическими основами методов получения спиртов;
- ознакомиться с теоретическими основами методов получения простых эфиров;
- ознакомиться с литературными физико-химическими свойствами (справочные данные) органических веществ:
  - а) бромистый этил;
  - б) этиловый спирт;
  - в) диэтиловый эфир.

## Литература для самоподготовки

1. Гранберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. -М.: Высшая школа, 1978.
2. Артеменко А.И. и др. Практикум по органической химии. -М.: Высшая школа, 1991.

Примечание: Для самоподготовки можно использовать другие, кроме указанных, учебные пособия лабораторного практикума по органической химии.

Мультимедийное ознакомление с процессами синтеза бромистого этила, этилового спирта и диэтилового эфира.

## Оборудование

В процессе выполнения работы используется обучающая мультимедийная программа по органической химии ChemLab. Чтобы иметь возможность работать с данной программой, компьютер должен отвечать следующим требованиям: процессор Pentium 133 МГц или выше; память 64 Мб памяти RAM.

## Рабочее задание

Каждый студент обязан:

- освоить основные закономерности синтеза органических веществ;
- освоить технику выполнения основных расчетов, предшествующих синтезу на примере конкретного вещества.

## Методика выполнения работы:

**Этап I.** Ознакомление с лабораторными процессами синтеза бромистого этила, этилового спирта и диэтилового эфира по результатам литературного поиска.

**Этап II. 1. Поиск программы.** На панели задач Windows щелкните по значку Paradox CD Emulator Manager в виде диска, который находится в правом нижнем углу. Выберите диск F и освободите его, щелкнув 2 раза. Загрузите disk2. Для этого перетащите его на диск F.

**2. Работа с программой.** Подождите загрузки программы и выполните следующие операции:

Шаг 1: Наведите курсор на значок с изображением колбы и щелкните 1 раз. Подождите, пока над значком появится надпись «ОПЫТ».

Шаг 2: Щелкните 2 раза на значке с колбой. На экране появится оглавление экспериментальной части программы.

Шаг 3: Выберите опыт «Синтез бромистого этила» (наведите курсор на соответствующее изображение и щелкните 1 раз).

Шаг 4: Внимательно изучите процесс сборки прибора, исходные реагенты, условия проведения синтеза бромистого этила.

Шаг 5: Выберите опыт «Синтез этилового спирта из этилена» аналогично пункту 3.

Шаг 6: Внимательно изучите процесс сборки прибора, исходные реагенты, условия проведения синтеза этилового спирта из этилена.

Шаг 7: Выберите опыт «Синтез диэтилового эфира из этилового спирта».

Шаг 8: Внимательно изучите процесс сборки прибора, исходные реагенты, условия проведения синтеза диэтилового эфира из этилового спирта».

**Этап III.** Выполнение материальных расчетов по указанной преподавателем задачи.

а) Рассчитать количество бромистого калия (конц. 100%) и серной кислоты (конц. 98%), необходимые для синтеза бромистого этила из 7 мл этилового спирта (конц. 95%).

| Соединения                     | Варианты ответов |         |        |         |
|--------------------------------|------------------|---------|--------|---------|
|                                | А                | Б       | В      | Г       |
| KBr                            | 9,7 г            | 4,8 г   | 7,9 г  | 19,4 г  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 11,8 мл          | 21,7 мл | 5,9 мл | 10,9 мл |

б) Рассчитать количества этилового спирта (конц. 95%), бромистого калия (конц. 100%) и серной кислоты (конц. 98%), необходимые для синтеза 25 г бромистого этила, выход которого в процентах от теоретического составляет 60%.

| Соединения                       | Варианты ответов |         |         |        |
|----------------------------------|------------------|---------|---------|--------|
|                                  | А                | Б       | В       | Г      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 25,9 г           | 32,9 мл | 65,8 мл | 32,9 г |
| KBr                              | 22,7 г           | 45,5 г  | 40,5 г  | 33,3 г |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 103,3 мл         | 56,3 мл | 103,3 г | 56,3 г |

в) Рассчитать количество этилового спирта (конц. 85%), необходимое для замены 28 мл этилового спирта (конц. 95%)

| Соединения | Варианты ответов |         |         |        |
|------------|------------------|---------|---------|--------|
|            | А                | Б       | В       | Г      |
| $C_2H_5OH$ | 12,4 г           | 24,7 мл | 29,8 мл | 33,4 г |

г) Рассчитать массу бромистого натрия, которая эквивалентно заменяла бы 40 г бромистого калия.

| Соединения | Варианты ответов |        |        |        |
|------------|------------------|--------|--------|--------|
|            | А                | Б      | В      | Г      |
| $NaBr$     | 40 г             | 17,3 г | 69,2 г | 34,6 г |

## Этап IV. Оформление отчета и защита работы

### Форма отчета.

Лабораторная работа №... «Синтез ...».

Цель работы: «Ознакомление с лабораторным синтезом .... Выполнение материальных расчетов синтеза ...».

#### 1. Методика лабораторного синтеза ...

а) Физико-химические свойства реагентов и конечного продукта (по литературным данным). Пример: Данные представляются в таблице структуры, аналогичной табл. 1.

| № п/п | Вещество, формула | Мол. масса, г/моль | Относит. плотность $d_4^{20}$ | Конц-я, С, % | $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | Примечание |
|-------|-------------------|--------------------|-------------------------------|--------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------|
| 1.    |                   |                    |                               |              |                                   |                                 |            |
| 2.    |                   |                    |                               |              |                                   |                                 |            |
|       |                   |                    |                               |              |                                   |                                 |            |

б) Уравнения основного и побочных уравнений реакций.

в) Описание хода работы.

г) Схема установки синтеза.

д) Техника безопасности и меры предосторожности.

#### 2. Материальный расчет синтеза.

Примечание: Данные расчетов представляются таблицей структуры, аналогичной таблицей 2.

Расчет теоретического выхода ... составляет ... г.

3. Вывод по результатам работы: Теоретически по литературным источникам и мультимедийно проведено ознакомление с методикой синтеза ... Выполнены необходимые расчеты следующей задачи: