

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ

проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

«*сентябрь*» 2014 г



ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Ч 3.

Методические указания для выполнения лабораторных работ
для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия»

Курск 2014

СОДЕРЖАНИЕ

	с
1 Вступление	4
2 Правила техники безопасности и организации работы в химической лаборатории	4
3 ϵ -Капролактама.	8
4 Лабораторная работа 1. Синтез N-(пентилоксиметил) капролактама.	9
5 Лабораторная работа 2. Синтез N-аллилкапролактама	10
6 Лабораторная работа 3. Синтез N-бутилкапролактама	12
7 Лабораторная работа 4. Синтез бутил(2-оксоазепан-1- ил)ацетата.	13
8 Лабораторная работа 5. Получение O-алкильных эфиров капролактама.	14
Литература.	16

Вступление

Лабораторный практикум для студентов химического направления обучения дает им возможность научиться практически осуществлять синтез гетероциклических соединений. Практикум отвечает программе курса.

Порядок выполнения:

1. Работать в химической лаборатории разрешается работать после ознакомления с правилами техники безопасности.
2. Перед выполнением работы необходимо защитить теоретическую часть работы и получить допуск на выполнение работы.
3. Лабораторная работа записывается в тетради для лабораторных работ.
4. Оформленные экспериментальные результаты в конце лабораторной работы должны подписываться преподавателем.
5. Обязательным является защита лабораторной работы.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При работе в химической лаборатории всегда нужно помнить, что многие органические и неорганические соединения в той или иной мере ядовиты, а некоторые из них огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать чистоту, следить за тем, чтобы вещества не попадали на кожу, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищу в химической лаборатории, после работы и перед едой тщательно мыть руки. Категорически запрещается работать в химической лаборатории одному. Существует ряд общих правил, выполнение которых строго обязательно.

1. Приступать к выполнению работы можно только с разрешения преподавателя, после прохождения соответствующего инструктажа по технике безопасности и правилам работы в лаборатории. Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с имеющимися средствами противопожарной

безопасности, аптечкой с набором необходимых средств оказания первой помощи при несчастных случаях.

2. Проводить лабораторную работу следует в рабочем халате из хлопчатобумажной ткани, быть аккуратным и внимательным. Запрещается держать на лабораторных столах портфели, сумки и другие посторонние предметы.

3. Перед выполнением каждой операции следует проверять правильность сборки прибора, а также соответствие взятых для проведения опыта веществ, указанных в описании работы. Прежде, чем взять необходимое количество вещества, следует внимательно прочесть надпись на этикетке лабораторной посуды, в которой содержится это вещество.

4. На всех банках, склянках и на другой посуде, в которой хранятся вещества, должно быть четко указано их название.

5. Нельзя проводить опыты в загрязненной посуде. После окончания эксперимента лабораторную посуду необходимо вымыть.

6. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения.

7. Запрещается пробовать химические вещества на вкус, всасывать ртом любые жидкости в пипетки. При исследовании запаха жидкости следует осторожно направлять к себе ее пара легким движением руки.

8. Нельзя наглухо закрывать приборы для проведения реакций, нагревания растворов и перегонки жидкостей, так как это может привести к взрыву.

9. Запрещается нагревать летучие и легко воспламеняющиеся жидкости и вещества (эфир, бензин, спирт, ацетон и др.) на открытом пламени горелки. Для этого необходимо использовать водяные или песчаные бани, а также электроплитки с закрытой спиралью. При перегонке таких веществ обязательно нужно применять холодильники с водяным охлаждением. Нельзя перегонять жидкости досуха – это может привести к взрыву или пожару.

10. Категорически запрещается держать ртуть в открытой посуде. В случае поломки прибора, содержащего ртуть, необходимо поставить об этом в известность преподавателя или лаборанта.

Разлитую ртуть собирают с помощью амальгамированной медной пластинки в специальные толстостенные банки, закрытые пробкой. Остатки ртути следует обработать 20%-ным водным раствором хлорида железа (III) или порошком серы.

11. Металлический натрий следует обязательно хранить под слоем керосина, толуола или ксилола, не содержащих следов воды. Приступая к работе, необходимо насухо вытереть стол и высушить посуду, в которой будет проводиться реакция с металлическим натрием. После окончания работы следует уничтожить остатки натрия, растворяя их в спирте. Нельзя остатки натрия бросать в раковины или оставлять открытыми на воздухе.

12. Концентрированные кислоты, щелочи, ядовитые и сильно пахнущие вещества обязательно хранить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

13. Концентрированные соляную и азотную кислоты переливать только в вытяжном шкафу. При разбавлении кислоты необходимо осторожно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании прибавлять кислоту к воде, а не наоборот! Глаза при этом должны быть защищены очками.

14. Особую осторожность нужно проявлять при работе с бромом, так как это очень ядовитое вещество, сильно действующее на слизистые оболочки и дающее трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом следует проводить только в вытяжном шкафу, в очках и специальных резиновых перчатках. При попадании брома на кожу необходимо немедленно протереть обожженное место спиртом, а затем смазать глицерином.

15. При работах, производимых с использованием вакуума или повышенного давления, при переливании кислот или растворов щелочей, при реакциях, сопровождающихся бурным вскипанием, необходимо надевать предохранительные очки или использовать щиток из органического стекла. Такие операции лучше проводить в вытяжном шкафу, закрыв дверцы шкафа таким образом, чтобы лицо было защищено от брызг или осколков в случае взрыва. При работе с вакуум-эксикатором или колбой Бунзена необходимо поместить их в специальные защитные мешочки или обернуть плотной тканью во избежание попадания осколков стекла в случае взрыва.

16. К работе со сжатым или сжиженным газом (баллонами) допускаются лица, прошедшие специальный инструктаж по технике безопасности.

17. При обнаружении запаха газа в лаборатории необходимо выключить газовую магистраль и тщательно проветрить лабораторию. Категорически запрещается в это время пользоваться спичками, а также включать электрический свет.

18. Следует бережно и аккуратно обращаться с посудой, приборами и предметами оборудования, стараться разумно экономить реактивы, газ, воду и электричество.

19. Уходя из лаборатории, необходимо выключить газовые горелки и электрические приборы, закрыть воду и привести в порядок свое рабочее место.

ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

О травмах, ожогах, отравлениях необходимо сообщить преподавателю и воспользоваться медикаментами и приспособлениями, находящимися в лабораторной аптечке.

1. При термических ожогах обожженное место надо обработать 96%-ным этиловым или раствором перманганата калия. После этого нужно наложить на обожженную поверхность повязку с противоожоговой мазью.

2. При попадании кислот на кожу нужно быстро промыть обожженное место струей воды, а затем – 2 – 3%-ным раствором соды. При ожоге едкими щелочами надо также хорошо промыть обожженное место водой, затем – 2 – 3%-ным раствором уксусной кислоты. При случайном попадании кислоты или щелочи в глаза тотчас промыть их большим количеством воды, затем обработать тампоном, смоченным в растворе соды (при попадании кислоты), или 1 – 2%-ным раствором борной кислоты (при попадании щелочи), а затем вновь промыть водой и обратиться к врачу.

3. При ожогах бромом его смывают спиртом и смазывают пораженное место мазью от ожогов.

4. При ожогах жидким фенолом побелевший участок кожи растирают глицерином, пока не восстановится нормальный цвет кожи.

5. При порезах рук стеклом прежде всего удаляют осколки стекла пинцетом или под сильной струей воды, останавливают кровотечение 3%-ным раствором пероксида водорода, смазывают рану 5%-ным раствором йода и накладывают повязку. При капиллярном и венозном кровотечении на рану накладывают давящую повязку, при сильных кровотечениях – жгут.

6. При загрязнении помещения ртутью из разбитого термометра необходимо провести демеркуризацию, т.е. механическую очистку от шариков ртути и химическую обработку кашицей хлорида железа (III), а затем тщательно промыть поверхность 20%-ным раствором хлорида железа (III), мыльным раствором и чистой водой.

ε-Капролактамы

ε-Капролактамы (ε-КЛ) – белое кристаллическое вещество. Свободный от примесей ε-капролактамы плавится при температуре 68-69°C и кипит при температуре 262,5°C. ε-Капролактамы хорошо растворяются в метиловом спирте, воде, изобутаноле, хлороформе, бензоле, ацетоне. Растворимость в воде составляет 525 г на 100 г воды при комнатной температуре.

ε-Капролактамы известны с 19-ого столетия. С. Габриэль и Т. Маас синтезировали ε-капролактамы в 1899 году циклизацией ε-аминокапроновой кислоты. О. Уоллак синтезировал ε-капролактамы перегруппировкой Бекманна из циклогексаноноксима.

Особенностью строения молекулы ε-капролактама является наличие четырёх основных реакционных центров: атом азота, атомы кислорода и углерода карбонильной группы, атом углерода, находящийся в α положении к атому азота. Они обуславливают протекание двух основных типов реакций:

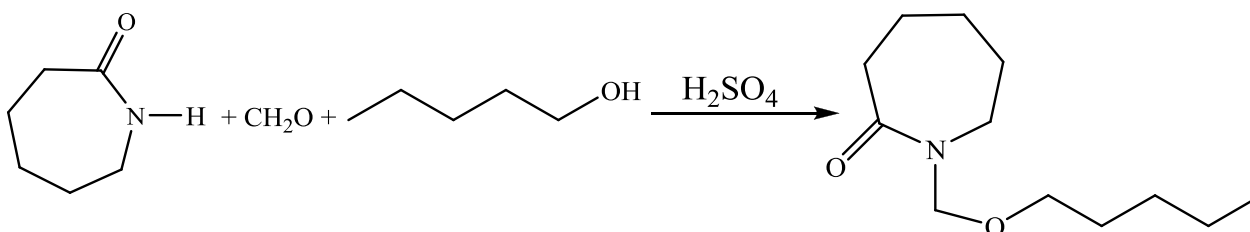
1. протекающие с сохранением ε-лактаманного цикла (замещение атома водорода в NH-группе, замещение атома кислорода в карбонильной группе)

2. протекающие с раскрытием ϵ -лактамого цикла (разрыв амидной связи).

Установлено, что атом водорода в амидах обладает слабыми кислотными свойствами и способен замещаться на металл. Не исключение и капролактамы. Это даёт большие возможности для синтеза N-производных ϵ -капролактама.

Лабораторная работа № 1

Синтез N-(пентилоксиметил)капролактама



Оборудование: трехгорлая круглодонная колба 250 см³, верхнеприводная лопастная мешалка, обратный холодильник, две капельные воронки 50 см³ и 500 см³, плоскодонная колба 250 см³, колба Бунзена, воронка Бюхнера, фильтры бумажные.

Реактивы: ϵ -капролактамы, параформ, пентанол-1, бензол, серная кислота (конц.), карбонат калия, сульфат натрия безводный, дистиллированная вода.

Название соединения	Мол. вес., г/моль	T _{пл} (T _{кип})	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
ϵ -Капролактамы						
Параформ						
Пентанол-1						
Бензол						
Серная кислота (конц.)						

Карбонат калия						
Сульфат натрия						
N-(пентилокси-метил)капро-лактам						Выход

Ход работы

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой с верхнеприводной лопастной мешалкой загружают 25 г (0.22 моль) ϵ -капролактама, 9.9 г (0.33 моль) параформа, 19.8 г (24.3 см³, 33 моль) пентанола-1 и 100 см³ бензола.

При перемешивании, медленно по каплям прибавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты в течение 3-5 мин. Смесь кипятят в течение 1 ч. Охлаждают до комнатной температуры и делят на делительной воронке.

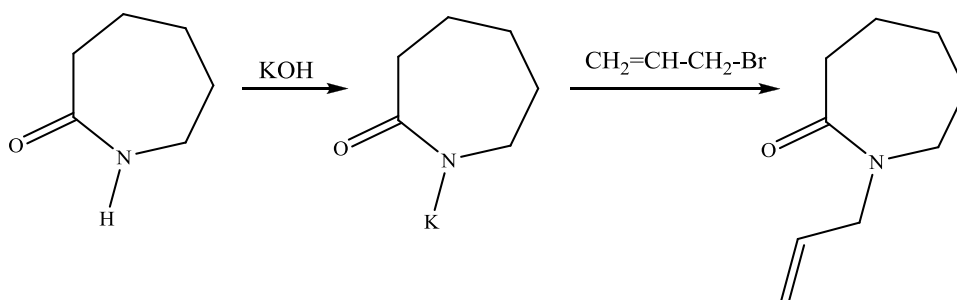
Органический слой промывают раствором поташа, дистиллированной водой. Сушат безводным сульфатом натрия. Смесь фильтруют. Бензол отгоняют, а кубовый остаток перегоняют в вакууме $T_{\text{кип}}=125-127^{\circ}\text{C} / 30 \text{ мм.рт.ст.}$

Получают бесцветную прозрачную жидкость массой 12 г (42%). $n_D^{20}=1.4675$.

Вывод

Лабораторная работа №2

Синтез N-аллилкапролактама



Оборудование: трехгорлая круглодонная колба 250 см³, верхнеприводная лопастная мешалка, обратный холодильник, капельная воронка 50 см³, посуда для перегонки и фильтрования.

Реактивы: ε-капролактама, аллил бромистый, гидроксид калия, толуол.

Название соединения	Мол. вес., г/моль	T _{пл} (T _{кип})	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
ε-Капролактама						
Аллил бромистый						
Гидроксид калия						
Толуол						
N-аллилкапролактама						Выход

Ход работы

К 5 г (0.89 моль) порошкообразного гидроксида калия, предварительно тщательно растертого в ступке, добавляют 10 г (0.89 моль) ε-капролактама в 60 см³ абсолютного толуола.

Аллилбромистый перед синтезом перегоняют под вакуумом.

Реакцию проводят в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, при 80-90°С и перемешивании. Через 45 мин получается однородная масса, которую вакуумируют для отделения выделившейся воды, а затем добавляют при 80-90°С 10.7 г (7.6 см³, 0.88 моль) аллилбромида в 25 см³ абсолютного толуола в течение 30 мин.

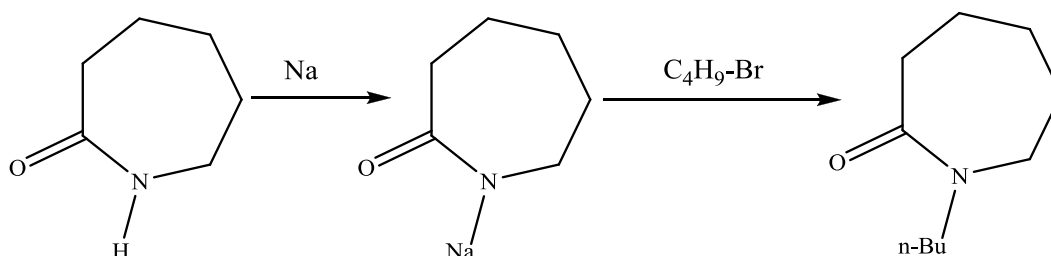
Полученную массу фильтруют, полностью отгоняют растворитель и фракционируют в вакууме T_{кип} = 85.5 °С /1.5 мм.рт.ст.

Получают 11.59 г (85%) N-аллилкапролактама.

Вывод

Лабораторная работа №3

Синтез N-бутилкапролактама



Оборудование: трехгорлая круглодонная колба 500 см³, верхнеприводная лопастная мешалка, обратный холодильник, капельная воронка 50 см³, посуда для перегонки и фильтрования.

Реактивы: ε-капролактама, бутил бромистый, натрий, ксилол.

Название соединения	Мол. вес., г/моль	T _{пл} (T _{кип})	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
ε-Капролактама						
Бутил бромистый						
Натрий						
Ксилол						
N-бутилкапролактама						Выход

Ход работы

В колбу с механической мешалкой, обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, и капельной воронкой, помещают 200 см³ сухого ксилола, 2.3 г (0.10 моль) натрия (натрий добавляют небольшими кусочками при перемешивании) и 11.3 г (0.10 моль) ε-капролактама. Смесь нагревают с обратным холодильником при перемешивании в течение 4 ч.

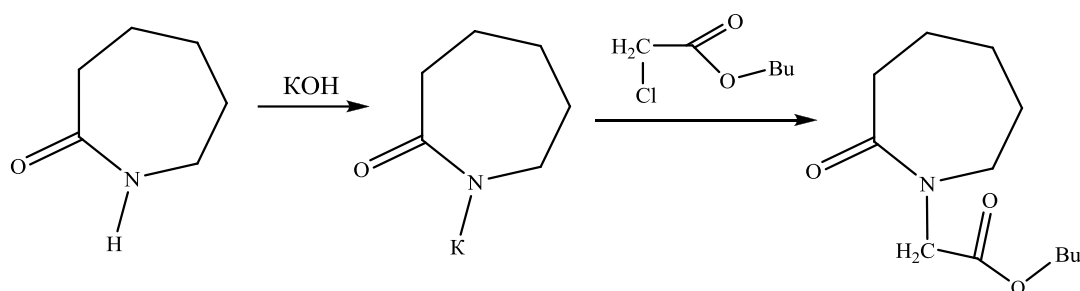
Охлаждают и добавляют 20.6 г (0.15 моль) *n*-бутилбромида по каплям. Затем смесь кипятят с обратным холодильником при перемешивании в течение 8 ч, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют для удаления бромида натрия. Осадок промывают несколько раз сухим ксилолом, фильтрат упаривают. Перегонка остаточной жидкости дала 13.2 г. (78.1%).

$T_{\text{кип}} = 130\text{-}137\text{ }^{\circ}\text{C} / 15\text{ мм.рт. ст.}$

Вывод

Лабораторная работа № 4

Синтез бутил(2-оксоазепан-1-ил)ацетата



Оборудование: трехгорлая круглодонная колба 250 см³, верхнеприводная лопастная мешалка, обратный холодильник, капельная воронка 50 см³, посуда для перегонки и фильтрования, стакан 800 см³.

Реактивы: ϵ -капролактам, гидроксид калия, бутилхлорацетат, ДМСО, хлороформ, дистиллированная вода.

Название соединения	Мол. вес., г/моль	$T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{кип}}$)	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
ϵ -Капролактам						
Гидроксид калия						
Бутилхлор-ацетат						
ДМСО						
Хлороформ						

Дистиллированная вода						
Бутил(2-оксоазепан-1-ил)ацетат						Выход

Ход работы

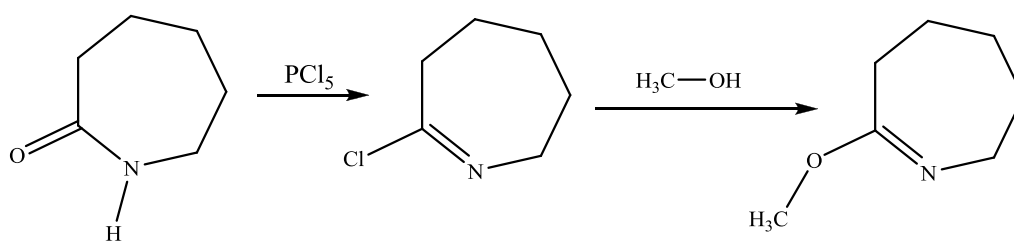
Смесь 33.9 г (0.3 моль) ϵ -капролактама, 33.6 г (0.6 моль) гидроксида калия (измельченного в ступке), 100 см³ ДМСО перемешивают при нагревании до 100°C до полного диспергирования щелочи, затем в смесь добавляют по каплям 0.6 моль бутилхлорацетата и оставляют при комнатной температуре на несколько часов. Смесь разбавляют 400 см³ воды и экстрагируют хлороформом (3 x 100).

Растворитель удаляют, а кубовый остаток фракционируют в вакууме $T_{\text{кип}} = 210\text{-}213^\circ\text{C} / 12 \text{ мм.рт. ст.}$ $T_{\text{пл}} = 33.5 - 35^\circ\text{C}$. (диэтиловый эфир). Выход 49 г (72 %).

Вывод

Лабораторная работа № 5

Получение О-алкильных эфиров капролактама



Оборудование: трехгорлая круглодонная колба 250 см³, верхнеприводная лопастная мешалка, обратный холодильник, капельная воронка 50 см³, посуда для перегонки и фильтрования, стакан 800 см³, баня со льдом.

Реактивы: ϵ -капролактама, пятихлористый фосфор, натрий гидрокарбонат, метанол, хлороформ, бензол, натрий сульфат безводный.

Название соединения	Мол. вес., г/моль	T _{пл} (T _{кип})	п, моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
ε-Капролактам						
Пятихлористый фосфор						
Натрий гидрокарбонат						
Метанол						
Хлороформ						
Бензол						
Натрий сульфат безводный						
О-алкильные эфиры капролактама						Выход

Ход работы

К суспензии 62.6 г (0.3 моль) пятихлористого фосфора в 50 см³ сухого хлороформа при перемешивании и температуре от -5 до -8°C в течение 30 мин по каплям прибавляют раствор, содержащий 22.6 г (0.2 моль) ε-капролактама в 40 см³ хлороформа. Выдерживают 10 мин и к реакционной смеси при той же температуре в течение 45 мин по каплям прибавляют 60 см³ метанола; смесь перемешивают при температуре от -3 до 0°C в течение 15 мин.

Упаривают в небольшом вакууме, остаток выливают на лед и нейтрализуют насыщенным раствором соды до pH=7.5.

Раствор экстрагируют бензолом, экстракт сушат сульфатом натрия и упаривают в вакууме.

При перегонке получают 15.2 г (60 %) бесцветной жидкости с T_{кип} = 63-65°C / 25 мм.рт. ст.

Вывод

Список литературы:

1. Josef Ritz, Hugo Fuchs, Heinz Kieczka, William C. Moran "Caprolactam" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. - Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 1173.
2. Вепхишвили Н. Г. и др. Синтез и бактерицидные свойства N-аллилкапролактамов // Химико-фармацевтический журнал.- 1991. - № 3.- С. 35-36
3. Гетероциклические соединения т. 4 / Эльдерфилд Р. – М.: Издательство иностранной литературы, 1955. – 536.
4. Химическая энциклопедия т. 5 / Зефилов Н. С. – М.: Большая российская энциклопедия, 1998. – 783.
5. Дж.Джоуль, К. Миллс. Химия гетероциклических соединений (Пер. с англ). М.: Мир, 2009. – 728с.
6. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений: Учебное издание / Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.- 560с.