

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

**«МИРЭА – Российский технологический университет»**

# РТУ МИРЭА

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

**по дисциплине «Способы получения органических и кремнийорганических гетерокумуленов»**

**НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ 18.04.01 «Химическая технология»**

**ПРОФИЛЬ**  **«Химическая технология высокомолекулярных и элементоорганических соединений»**

**КВАЛИФИКАЦИЯ ВЫПУСКНИКА**

**МАГИСТР**

**Москва 2021**

## **Содержание**

Введение

1. Основные положения
   1. Цели и задачи лабораторной работы
   2. Выполнение лабораторной работы
   3. Руководство лабораторной работой
   4. Техника безопасности в лаборатории
2. Содержание лабораторных работ
3. Требования к оформлению лабораторной работы
4. Порядок защиты и критерии оценки лабораторной работы **ВВЕДЕНИЕ**

Выполнение лабораторных работ (ЛР) является одной из основных форм работы студентов. Настоящие методические указания посвящены вопросам методики выполнения и оформления лабораторных работ по дисциплине «Способы получения органических и кремнийорганических гетерокумуленов» и предназначены для студентов магистратуры, обучающихся по направлению 18.04.01 «Химическая технология».

Методические указания содержат следующие разделы: основные положения, содержание лабораторных работ, требования к оформлению работ, порядок защиты и критерии оценки лабораторной работы.

Методические указания необходимы студенту для понимания предназначения лабораторной работы и предъявляемых требований к ее структуре, содержанию, объему и оформлению. Лабораторная работа выполняется под руководством преподавателя, в процессе ее выполнения студент развивает навыки, необходимые для дальнейшей профессиональной деятельности, закрепляя и расширяя знания, полученные при освоении программы магистратуры. При выполнении лабораторной работы студент должен показать свое умение работать с химическими материалами и реактивами, специальными литературными источниками, анализировать и систематизировать фактический материал, самостоятельно и творчески его осмысливать.

Лабораторная работа, оформленная в соответствии с предъявляемыми к ней требованиям, дает возможность студенту приобрести полезные навыки, необходимые для дальнейшей профессиональной деятельности.

Методические указания были составлены в соответствии с Инструкцией по организации и проведению лабораторных работ, утвержденной решением Ученого Совета МИРЭА от 26.10. 2016 г., протокол №2 (Инструкция СМКО МИРЭА 7.5.1/04.И.05-16).

### 1. Основные положения

#### 1.1. Цели и задачи лабораторной работы

Основной целью выполнения ЛР в структуре ОП магистратуры является формирование и закрепление компетенций путѐм практического использования знаний, умений и навыков, полученных в рамках теоретического обучения, а также выработка самостоятельного творческого подхода к решению конкретных профессиональных задач.

ЛР по дисциплине «Способы получения органических и кремнийорганических гетерокумуленов» нацелена на подготовку магистров к самостоятельному выполнению исследовательской работы, овладение начальными навыками этой работы, развитие их творческого потенциала. Дисциплина «Способы получения органических и кремнийорганических гетерокумуленов» имеет своей целью способствовать формированию у обучающихся профессиональной компетенции ПК-3 в соответствии с ФГОС ВО 18.04.01 «Химическая технология». Вид деятельности – научноисследовательская. Дисциплина обеспечивает формирование и закрепление указанных компетенций.

В связи с вышесказанным, выполнение ЛР представляет собой практическую работу, целью которой является развитие творческих навыков, в том числе в области научно-исследовательской деятельности, а также детальное изучение вопросов, связанных с дисциплиной «Способы получения органических и кремнийорганических гетерокумуленов». ЛР имеет прикладной характер и затрагивает как частные, так и общие положения химической кинетики, связанные с избранным видом профессиональной деятельности.

Основными задачами лабораторной работы по дисциплине «Способы получения органических и кремнийорганических гетерокумуленов» являются:

* овладение магистра навыками выполнения лабораторных работ;
* развитие индивидуальных творческих способностей студента;
* усвоение методов практической аналитической работы: составление лабораторного практикума и отчета по работе.

В процессе выполнения ЛР магистр должен приобретать умение вести исследование – подбирать, анализировать, обобщать материал, системно излагать его научным стилем, обосновывать выводы, оформлять работу. Лабораторные работы последовательно готовят выпускника, наращивая владение элементами исследовательской работы.

В соответствии с целью и задачами назначение лабораторной работы по дисциплине «Способы получения органических и кремнийорганических гетерокумуленов» в учебном процессе конкретизируются в процессе приобретения студентами следующих знаний, умений и навыков:

* работы с литературными источниками: использование научно-технической и справочной литературы, материалов нормативных документов;
* разработки плана отчета ЛР;
* понимания структуры лабораторной работы
* научного и делового стиля изложения материалов работы;
* редакторского оформления работы в соответствии с установленными требованиями;

В ходе работы студент не только должен выполнить предложенную работу, но и показать своѐ отношение к ней, продемонстрировать осознанность выбора своей будущей профессиональной деятельности.

#### 1.2. Выполнение лабораторной работы

ЛР выполняется под руководством преподавателя подгруппами студентов, состоящими из 2-3 человек каждая. Распределение студентов по подгруппам, выбор тематики лабораторной работы, условия проведения эксперимента, особенности составления отчета по лабораторной определяется преподавателем.

#### 1.3. Руководство лабораторной работой

Руководителем ЛР, как правило, является преподаватель, ведущий данную дисциплину. Руководителем также может быть преподаватель, ведущий практические занятия или иной преподаватель соответствующей кафедры.

В обязанности руководителя ЛР входит:

* инструктаж техники безопасности в лаборатории;
* разработка задания на ЛР;
* конкретика требований к содержанию и объему ЛР на основе методических указаний, разработанных на кафедре и доведение их до сведения студентов при выдаче заданий на лабораторную работу;
* определение основных направления деятельности студентов по выполнению ЛР в соответствии с заданиями;
* осуществление контроля за процессом выполнения и консультирование студента по вопросам выполнения ЛР.

#### 1.4. Техника безопасности в лаборатории

1. При работе с химическими веществами студент должен иметь халат.
2. Каждый студент работает только на закрепленном за ним рабочем месте. Переход на другое место без разрешения преподавателя не допускается.
3. К выполнению каждой работы студенты могут приступать только после получения инструктажа по технике безопасности и с разрешения преподавателя.
4. Рабочее место содержится в чистоте и порядке.
5. Приборы, не задействованные в данной работе, располагаются в стороне от экспериментального пространства.
6. Запрещается:

* работа в лаборатории в отсутствие официального сотрудника кафедры, преподавателя или лаборанта;
* загромождение рабочего места посторонними предметами;
* загромождение рабочих мест склянками с реактивами, не используемыми приборами, посудой и посторонними предметами;
* выполнение в учебной лаборатории экспериментальных работы, не связанных с учебным практикумом;
* оставление действующего прибора или установки без надзора.

7. Приступая к работе, необходимо:

* внимательно изучить методику работы и правила ее безопасного выполнения;
* проверить правильность сборки прибора или установки;
* проверить наличие необходимых для эксперимента веществ.

1. Вещества, полученные в ходе эксперимента, следует хранить в соответствующей посуде с этикетками или четкими надписями, нанесѐнные стеклографом или иным фиксируемым способом.
2. Пролитые или рассыпанные на пол или на стол химические вещества следует обезвредить и удалить под руководством сотрудника кафедры или лаборатории - лаборанта или преподавателя в соответствии с имеющимися правилами.
3. Работы с опасными токсическими или канцерогенными химическими веществами выполняются только в порядке исключения и только с применением соответствующих средств защиты, исключительно с позволения преподавателя.
4. Выполнение любых работ без позволения и допуска преподавателя запрещается.

### 2. Требования к структуре и содержанию лабораторной работы

#### 2.1. Структура лабораторной работы

ЛР может выполняться как в отдельной тетради, так и на листах формата А4.

ЛР как письменная теоретическая работа должна иметь следующую структуру: - наименование ЛР;

* краткое описание цели, задачи, основного содержания ЛР, графиков и таблиц;
* задание на выполнение ЛР;
* представление результатов расчета параметров, необходимых для защиты ЛР.
* выводы по работе.

В ЛР по усмотрению руководителя могут быть включены и другие разделы:

* дополнительные ответы на вопросы по ЛР.

Общий подбор литературы по тематике ЛР осуществляется студентом самостоятельно. В обязанности руководителя входит определение наиболее важных источников, которые обязательно должны быть использованы при выполнении ЛР. Студенту должно быть рекомендовано использовать все источники информации: научно-технические библиотеки, электроннобиблиотечные системы и Интернет. Студент обязательно должен использовать в том числе и источники, изданные за последние пять лет.

#### 2.2. Содержание лабораторных работ

ЛР должна соответствовать следующим требованиям:

* соответствовать по форме установленной структуре, а по содержанию - заданию на ее выполнение;
* быть выполненной на достаточном теоретическом уровне;
* основываться на результатах самостоятельной работы;
* иметь обязательные самостоятельные выводы в заключении.

## Л А Б О Р А Т О Р Н А Я Р А Б О Т А №1

**СИНТЕЗ ТРИМЕТИЛСИЛИЛИЗОЦИАНАТА**

Химия кремнийорганических изоцианатов уже на протяжении более пяти десятилетий является динамично развивающейся областью.

Это обусловлено исключительно высокой реакционной способностью и непрерывно возрастающим прикладным значением этого класса соединений.

Одним из наиболее изученных методов синтеза кремнийорганических изоцианатов является способ, использующий обменную реакцию галогенсиланов с циановокислыми солями металлов.

RnSiCl4-n + (4-n) MeOCN RnSi(NCO)4-n + (4-n) Me Cl

n= 0-3; R= H, Alk, Ar, AlkO, Cl; Me= Ag, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn

Замена циановокислых солей металлов на изоциановую кислоту в данной реакции и использование акцепторов выделяющегося хлористого водорода и небольшого избытка исходного хлорсилана, сделали этот процесс весьма перспективным в прикладном плане.

RnSiCl4-n + (4-n) HNCO + (4-n)R'3N RnSi(NCO)4-n + (4-n) R'3N . HCl

В качестве второго компонента органохлорсилана можно с успехом применять хлорцианат или три(н-бутил)изоцианат олова.

+ ClNCO

R3SiNCO + Cl2

+

n

-

B

u

3

S

n

N

C

O

R3SiCl

R3SiNCO + (n-Bu)3SnCl

Заслуживает внимания еще одна реакция - реация карбоксилирования гексаметилдисилазана.

Сначала В.Ф. Миронов с сотрудниками пропуская гексаметилдисилазан через кварцевую трубку при 500°C получил триметилсилилизоцианат.

t0

HN(SiMe3)2 + CO2  Me3SiNCO

Затем, чуть позже, было установлено, что эту реакцию можно проводить и при комнатной температуре, используя в качестве катализатора FeCl3.

Достаточно большое количество публикаций посвящено использованию в данном процессе дешевой и доступной мочевины.

Сначала H.Gilman удалось получить трифенилсилилизоцианат, путем сплавления мочевины с трифенилхлорсиланом.

O

kt

H2NCNH2 + Ph3SiCl Ph3SiNCO + NH4Cl

Затем, Y.Goubeau синтезировал при 240-320°C с невысоким выходом алкилизоцианатосиланы типа Me3SiNCO и Me2Si(NCO)2.

Д.Я. Жинкин с сотрудниками показал так же что в случае использования четыреххлористого кремния и органохлорсиланов процесс протекает через образование аддуктов типа:

O

RnSiCl4-n. XH2NCNH2 n= 0,1; X= 5,6

И, наконец, установлено, что взаимодействие дифенилмочевины и гексаметилдисилазана, так же позволяет легко получать триметилсилилизоцианат.

O

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| H2NCNH2 (PhNH)2CO | + HN(SiMe)3 | Me3SiNCO |

Применение в данной реакции фенилизоцианата приводит не только к образованию триметилсилилизоцианата, но и N-триметилсилил-мочевины.

PhNCO + (Me3Si)2NH Me3SiNCO

Алкоголиз органоизоцианатосиланов протекает через стадию образования кремнийорганических уретанов, которые в процессе реакции легко превращаются в алкоксисиланы и органические уретаны.

O

+ R'OH

R3SiNCO + R'OH [R3SiNHCOR']

O

R3SiOR' + R'OCNH2

Именно это свойство органоизоцианатосиланов часто используют в основном органическом синтезе, например, при получении антибиотиков.

Аммонолиз органоизоцианатосиланов протекает аналогично органическим изоцианатам, то есть имеет место присоединение по C=N-связи с образованием силилированных мочевин.

RnNH3-n + Men-2Si(NCO)4-m MemSi(NHCNH2-n)4-m

Получаемые таким образом силилмочевины легко гидролизуются, что позволяет использовать эту реакцию в синтезе и органических мочевин.

То есть органоизоцианатосиланы – это к перспективные продукты и в основном органическом синтезе.

В данной лабораторной работе триметилсилилизоцианат получают путем взаимодействия мочевины с гексаметилдисилазаном.

O

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 2 2 3 2 |  | 3 |
| ***Реактивы*** | - NH3 |  |

2 H NCNH + HN(SiMe ) H2SO4 2 Me SiNCO

1. Мочевина - 6,5 г.
2. Гексаметилдисилазан - 8,6 г.
3. Серная кислота - каталитические количества.
4. Растворитель - 17 г.

### *Проведение работы*

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с затвором, головкой полной конденсации и термометром загружают предварительно осушенную мочевину, гексаметилдисилазан и растворитель, затем добавляют каталитические количества серной кислоты.

Перемешивают реакционную массу при равномерном кипячении в течение 2-х часов. Затем отбирают пробу для определения полноты протекания процесса.

Процесс считают законченным, если в ИК-спектре образца присутствует интенсивная полоса поглощения в области 2275-2300 см-1, соответствующая колебаниям связей -N=C=O.

Затем при равномерном перемешивании и кипячении отбирают фракцию (Tп= 90-96°C) с помощью головки полной конденсации. Полученные фракции анализируют с помощью ИК-спектроскопии.

Триметилсилилизоцианат представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с температурой кипения 91°C и показателем преломления *nD*20= 1.3960.

### *Задание*

1. Провести реакцию получения триметилсилил-изоцианата.
2. Сделать ИК-спектр образца, если в области 2275-2300 см-1 есть интенсивная полоса поглощения, реакцию считать законченной.
3. Произвести отбор фракции с помощью головки полной конденсации при температуре Tп= 90-96 °C.
4. Полученную фракцию проанализировать методом ИК-спектроскопии.
5. Полученную фракцию проанализировать методом рефрактометрии.
6. Рассчитать выход продукта.

## Л А Б О Р А Т О Р Н А Я Р А Б О Т А №2

### СИНТЕЗ N,N'-БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)КАРБОДИИМИДА

N,N´-бис(триметилсилил)карбодиимид относится к уникальному классу кремнийорганических соединений, имеющих гетерокумуленовую структуру Me3Si-N=C=N-SiMe3.

Использование N,N´-бис(триметилсилил)карбодиимида в качестве мономера в реакциях полиприсоединения и конденсации не нашло пока широкого применения. Однако, в последние годы, в связи с необходимостью создания новых материалов для авиационной и космической техники в научной и патентной литературе появилось много сообщений об использовании его в качестве прекурсора при их получении.

Именно поэтому представлялось весьма актуальным продолжение изучения химии N,N´-бис(триметилсилил)карбодиимида и его производных, особенно в связи с возможностью их использования при получении Si/C/(N)-керамики, обладающей широким набором полезных свойств.

NHSiMe3

H kt

N

C

C

N

C

H2NC N CN + NH(SiMe3)2 - NH3 Me3SiN C NSiMe3 + (1)

NH I II III Me3SiHN N NHSiMe3

IV

#### *Реактивы*

1. дициан-диамид - 42,03 г.
2. Гексаметилдисилазан - 177.34 г. 3. Серная кислота - каталитические количества. 4. Растворитель - 17 г.

#### *Проведение работы*

В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным

холодильником, загружают 42,03 г (0,50 моль) дициандиамида и 177.34 г (1,09 моль) гексаметилдисилазана, добавяют каталитическое количество серной кислоты, перемешивают при температуре 125-160ºС в течение 19 часов. Фракционированием выделяют N,N`-

*бис*(триметилсилил)карбодиимид

Физико-химические свойства продукта

Ткип = 163-1647ºС, nD20 = 1,4351. ИК спектр, ν, см-1: 2200 (С=N).

##### Задание

1. Провести реакцию получения N,N´-бис(триметилсилил)карбодиимида
2. Сделать ИК-спектр образца, если в области 2275-2300 см-1 есть интенсивная полоса поглощения, реакцию считать законченной.

5. Полученную фракцию проанализировать методом рефрактометрии. 6. Рассчитать выход продукта.

## Л А Б О Р А Т О Р Н А Я Р А Б О Т А №3

### ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОЧЕВИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИМЕТИЛСИЛИЛИЗОЦИАНАТА

Химия изоцианатов уже на протяжении многих десятилетий является динамично развивающейся областью. Типичными для изоцианатов являются реакции с соединениями, содержащими подвижный водород. При этом известно, что высокой реакционной способностью по отношению к изоционатам обладают амины. Вовлечение аминов в подобное взаимодействие приводит к образованию мочевин.

Не менее активно изоцианаты реагируют с производными гидразина, что приводит к получению семикарбазидов.

Известны и реакции изоцианатов с кремнийзамещенными аминами и гидразинами, приводящие к образованию ценных в прикладном плане мочевин и семикарбазидов.

Триметилсилилизоцианат взаимодействует с N-

триметилсилилпроизводными диазолов при нагревании и использовании катализатора с образованием кремнийорганических мочевин.

+ Me3SiNCO SiMe3

N

N

k

t

N

C

O

N

H

N

SiMe3

N. Me

N

N

N

N

N

=

Me

,

#### *Реактивы*

1. 1-(триметилсилил)-1Н-имидазола - 15.00 г
2. триметилсилилизоцианата - 12.3 г
3. ди(2-этилгексаноата)олова- каталитические количества

#### *Проведение работы*

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром загружают 15.00 г (0.107 моля) 1-(триметилсилил)-1Нимидазола и 12.3 г (0.107 моля) триметилсилилизоцианата, выдерживают в течение 10 ч. при 80-850С в присутствии каталитических количеств ди(2этилгексаноата)олова. Фракционированием выделяют N-(триметилсилил)-

1Н-имидазол-1-карбоксамид

Физико-химические свойства продукта

Ткип = 67-690С (1 мм рт. ст.), *nD*20 1.4632. ИК спектр, , см-1: 3350 (NH),

1700 (C=О).

##### Задание

1. Провести реакцию получения N-(триметилсилил)-1Н-имидазол-1карбоксамид
2. Сделать ИК-спектр образца, если в области 1660-1700 см-1 есть интенсивная полоса поглощения, а полоса поглощения в области 2270-2300 см-1 отсутствует, реакцию считать законченной.

5. Полученную реакционную массу проанализировать методом рефрактометрии. 6. Рассчитать выход продукта.

## Л А Б О Р А Т О Р Н А Я Р А Б О Т А №4

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ N,N'-БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)КАРБОДИИМИДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Олигоорганосилилкарбодиимиды обычно получают с помощью поликонденсации N,N´ –бис(триметилсилил)карбодиимида с органохлорсиланами типа RnSiCl4-n.

RxSiCl4-x+ (4-x)/2 Me3SiN C NSiMe3 Me3SiCl +[RxSi(NCN)(4-x)/2]n (4)

VIII III IX

Поликонденсацию N,N’ –бис(триметилсилил)карбодиимида проводят с органохлорсиланами R2SiCl2 (R = Me, Ph, ClCH2) (VIII) cо строгим соблюдением стехиометрии исходных реагентов.

Процесс осуществляют при температуре 20-2300С. При этом согласно литературным данным установлено, что данную поликонденсацию нельзя проводить очень быстро, особенно на начальных стадиях, а следует достаточно медленно осуществлять нагрев и отбор выделяющегося триметилхлорсилана.

Процесс заканчивался вакуумированием реакционной массы при 15- 20 мм.рт.ст. и температуре 1000С с целью удаления остаточных количеств триметилхлорсилана.

#### *Реактивы*

1. N,N`-*бис*(триметилсилил)карбодиимида - 39,04 г.
2. диметилдихлорсилан - 27,05г.
3. пиридин- каталитические количества.

***Проведение работы***

### Олигоорганосилиликарбодиимид

1. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и головкой полной конденсации, загружают N,N`-*бис*(триметилсилил)карбодиимид и (0,21 диметилдихлорсилан
2. Добавляют каталитическое количество пиридина
3. Перемешивают при нагревании до прекращения выделения триметилхлорсилана.
4. Вакууммированием (1,5 мм.рт.ст., Тmax = 120 ºС) выделяют олигоорганосилилкарбодиимид.

#### *Задание*

1. Провести реакцию получения **олигоорганосилиликарбодиимида**
2. Сделать ИК-спектр образца, если в области 2275-2300 см-1 есть интенсивная полоса поглощения, реакцию считать законченной.

3 Рассчитать выход продукта.

Для защиты лабораторной работы студент должен:

1. Написать в лабораторном журнале уравнения основной и побочных реакций, механизм реакции.
2. Заполнить таблицу загрузок исходных соединений. Она должна содержать количества взятых в реакцию веществ, выраженные в граммах, молях, миллилитрах, а также их основные физикохимические константы (молярная масса, показатель преломления, плотность, температуры плавления и кипения, и т.д.).
3. Рассчитать выход по стехиометрии и провести другие необходимые расчеты.
4. В лабораторном журнале должны присутствовать рисунки приборов, в которых будут выполняться отдельные этапы синтеза.
5. В лабораторном журнале должен быть оформлен план работы, содержащий краткий перечень и последовательность операций.
6. После выполнения синтеза, в лабораторном журнале должен быть оформлен ход работы.
7. Должны быть даны ответы на контрольные вопросы.

#### 3. Требования к оформлению лабораторной работы

ЛР представляется преподавателю в виде оформленного лабораторного журнала (в тетради или на скрепленных листах).

#### 4. Порядок защиты и критерии оценки лабораторной работы

Аттестация студентов по результатам выполнения ЛР должна быть проведена до начала экзаменационной сессии, как правило, в последнюю неделю семестра по расписанию.

Законченная ЛР, оформленная в соответствиями с методическими указаниями, представляется руководителю на проверку. Содержание проверки заключается в определении степени достижения поставленных целей, раскрытия темы ЛР и достоверности полученных результатов в соответствии с заданием.

*Процедура защиты ЛР*

Защита ЛР состоит в коротком докладе студента (как правило, 3-4 минут) по основным экспериментальным результатам ЛР и в ответах на вопросы по существу ЛР. Задаваемые вопросы могут относиться к ЛР, а также к курсу «Способы получения органических и кремнийорганических гетерокумуленов» с тематикой по конкретной ЛР.

При защите студент должен продемонстрировать уровень сформированности компетенций, предусмотренных для закрепления данной ЛР в соответствии с рабочей программой дисциплины, ответить на вопросы по теме ЛР. При оценке ЛР учитывается качество устного ответа студента, проработки темы, умение обосновать собственное мнение по вопросам ЛР, качество анализа фактического материала, полученные выводы по работе.

Оценка за ЛР выставляется в соответствии с показателями и критериями оценивания компетенции и используемыми шкалами оценивания, приведенными в соответствующем разделе дисциплины.

Студентам, получившим неудовлетворительную оценку за выполнение ЛР, определяется новый срок для ее выполнения и защиты. Студент, не представивший в установленный срок законченную ЛР или не защитивший ее, не допускается к сдаче зачета по дисциплине и считается имеющим академическую задолженность.