

СПЕЦИФІКА БЕЗПЕЧНОЇ РОБОТИ З ПІРОФОРНИМИ МЕТАЛООРГАНІЧНИМИ ТА НЕОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ В ЛАБОРАТОРІЇ СИНТЕЗУ

*Єремєєв Є. Г., Кадлецов Д. А., Ткаченко К. Є., Кустовський А. І., студ.
(гр. ХО-91, ХТФ КПІ ім. Ігоря Сікорського)*

Анотація. Розглянуто питання безпеки працівників, що працюють з легкозаймистими реагентами, на прикладі гідридів металів та металоорганічних сполук магнію і літію в лабораторії органічного синтезу. Наведено способи безпечного використання цих реагентів та комплекс необхідних працезохоронних заходів і засобів при роботі з подібними сполуками.

Ключові слова: органічний синтез, безпека, легкозаймисті речовини, правила роботи.

Abstract. The issue of safety of workers working with flammable reagents is considered, using the example of metal hydrides and organometallic compounds of magnesium and lithium in the laboratory of organic synthesis. Methods of safe use of these reagents and a set of necessary occupational safety measures and tools when working with similar compounds are given.

Keywords: organic synthesis, safety, flammable substances, work rules.

Вступ. На даний момент органічний синтез використовує велику кількість сучасних методів синтезу. Застарілі реакції, які не знаходили свого практичного застосування протягом десятиліть, наразі, у комбінації з новими реагентами отримують нове життя. Хіміки ще на початку 20-го століття займались вивченням питання застосування металів та їх користі для органічного синтезу, згодом ця тема отримала окрему ланку органічної хімії, яка отримує розширення теоретичної та практичної бази на сьогоднішній день.

Аналіз стану питання. Разом зі швидким розвитком металоорганічної хімії та хімії гідридів, з'явилась потреба в розробці методів безпечної праці з цими реагентами. На жаль, в лабораторіях й досі нерідко трапляються випадки пожеж та вибухів, насамперед, через надзвичайну хімічну активність деяких сполук, порушення регламентів роботи та людський чинник.

Мета роботи. Розглянути теоретичне застосування та практичні методи безпечної роботи з пірофорними сполуками (підбір обладнання, умови проведення реакцій) з огляду на практичний досвід авторів публікації.

Методики, матеріали і результати досліджень.

Магній та літійорганічні сполуки знаходять найбільше застосування серед сполук цього роду. Зокрема, це:

- н-Бутил літій, втор-бутил літій, трет-бутил літій (найнебезпечніший), літій діізопропіл амід (LDA), феніл літій тощо;
- метилмагнійбромід, ізопропіл магній хлорид, винил магній бромід.

Літійорганічні сполуки застосовуються як сильні основи в органічному синтезі, тоді як магнійорганічні сполуки застосовуються в якості нуклеофілів у

реакціях заміщення. Всі реагенти комерційно доступні у вигляді 1-2-молярних розчинів у парафінах чи етерах [1].

Проведення реакцій з даними сполуками потребує специфічного обладнання та умов. Наприклад, реакції треба проводити в реакторах з двома або трьома горлами, посуд має повністю сухим, при мінімальних залишках розчинника або води, є обов'язковим додаткове сушіння у витяжній шафі. В якості розчинників, зазвичай, використовують етери, які не взаємодіють з металоорганічними сполуками. Реакційна суміш має завжди проводитись в інертному середовищі (аргону чи азоту) та постійно охолоджуватись до низьких температур (від -78° до 0° C) для запобігання перебігу побічних реакцій. Додавання цих реагентів до реакційної суміші потребує повільного прикапування через крапельні воронки. Категорично забороняється відкривати банки з цими реагентами на повітрі та переносити їх простим переливанням до крапельної воронки, оскільки це може призвести до спалахування розчинів цих реагентів на повітрі. Перенесення цих реагентів відбувається за допомогою спеціальних сталевих чи пластмасових канул. Після проведення реакції реакційну суміш слід обережно прикапати водним розчином мінеральної солі (зазвичай, амоній хлоридом), для того щоб погасити надлишок активного легкозаймистого реагенту [2].

Надамо стислу характеристику деяким сполукам.

Сьогодні існує велика кількість гідридів різної відновлювальної здатності та селективності. Найбільш широке застосування знайшли наступні реагенти:

- гідрид натрію – дуже активна неорганічна основа (комерційно доступний у вигляді суміші з мінеральною олією, яка знижує його активність для безпечного зберігання);

- борогідрид натрію, борогідрид Літію – активні відновники;

- ціаноборгідрид натрію, триацетоксиборгідрид натрію – селективні гідриди, відносно слабкі, мають обмежене використання;

- алюмогідрид літію – сильний відновник.

Всі гідриди мають спільну рису: у випадку взаємодії з водою чи навіть вологою повітря, відбувається реакція з дуже сильним екзотермічним ефектом, через що може трапитися вибух та займання. Тому зберігання цих реагентів проводиться виключно у сухому просторі в середовищі інертного газу.

Правила та умови роботи з гідридами є різними для всіх типів цих сполук, тому розглянемо кожен тип окремо. Спільною рисою для всіх речовин цього ряду полягає в тому, що переносити гідриди до реакційних сумішей необхідно в скляних стаканах, бажано, в середовищі інертного газу, та накритими чашкою Петрі.

Реакції з борогідридами проводять в повністю висушених колбах, в якості розчинника частіше використовують метанол. Реакція потребує повільного присипання гідриду до суміші, через екзотермічний ефект та інтенсивне виділення газу. Наявність інертного середовища не є необхідною, реакційну суміш охолоджують у льодяній бані.

У випадку ціаноборогідриду натрію, реакцію проводять також з додаванням оцтової кислоти для швидкого протікання реакції.

Алюмогідрид літію. Реакції проводять в безводних етерах (діетиловий етер, тетрагідрофуран, 1,4- діоксан), гідрид суспендують у цих розчинниках, доводять

розчин до кипіння, та при кипінні додають речовину, яка вступає в реакцію відновлення. В якості посуду застосовують трьохгорлі реактори з підключеним зворотнім холодильником та механічною мішалкою для ефективного перемішування суспензії. Після проходження реакції, гідрид гасять повільним прикапуванням води при 0°C.

Гідрид натрію. В багатьох випадках перед реакцією гідрид натрію відмивають від олії, додають парафін, перемішують скляною паличкою, очікуючи на повне осідання гідриду на дно стакану. Потім декантують парафін. Операції проводять кілька разів, надалі суспендують в етері та додають реагент до гідриду по крапельно (через бурхливе виділення газу).

Засоби індивідуального та колективного захисту працівників під час роботи з гідридами.

В обов'язковому порядку реакції проводять під витяжними шафами. Перед початком реакції необхідно переконатися в справності витяжки. Працівник повинен бути забезпечений наступними засобами індивідуального захисту:

- халат (ДСТУ EN 166:2017) [3];
- гумові або нітрилові рукавиці;
- окуляри (ДСТУ EN 14605:2017) [4].

Також в лабораторії мають бути в наявності наступні засоби:

- вогнегасник вуглекислий – 2 одиниці;
- азбестова ковдра – 1 одиниця;
- пісок;
- мінеральні солі та оксиди металів

При займанні пірофорних реагентів існують різні способи пожежогасіння.

Для магній та літійорганічних сполук гасіння здійснюють сухою кальцинованою содою та інертним газом. Категорично забороняється використовувати вуглекислий газ та пісок через бурхливу реакцію на зазначені реагенти. Гідриди гасять піском, інертним газом, порошковими вогнегасниками.

Висновок. В даній роботі було наведено основні властивості пірофорних реагентів та особливості практичного застосування цих сполук. Запропоновано шляхи підвищення безпеки при роботі з пірофорними сполуками в лабораторії синтезу. Наведено вимоги щодо необхідної комплектації засобів індивідуального і колективного захисту працівників, що працюють в подібних лабораторіях. Деталізовано способи пожежогасіння пірофорних сполук з урахуванням їхніх властивостей.

Науковий керівник: доц., к.т.н. Полукаров Ю. О. (каф. ОППЦБ КПІ ім. Ігоря Сікорського)

Література

1. Швед, О. М., Богза, С. Л., Бахалова, Є. А., & Ситник, Н. С. (2021). Практикум з органічної хімії. реакційна здатність органічних сполук.
2. Шевченко, О. В., Буренкова, К. В., Шевченко, О. В., & Буренкова, Е. В. (2021). Лабораторний практикум з органічної хімії.

3. ДСТУ 166:2017. Одяг захисний. Засоби захисту для очей. Технічні характеристики. [Чинний від 15.10.2021].

4. ДСТУ 14605:2017. Одяг захисний. Захист від рідких хімічних речовин. Вимоги до експлуатаційних характеристик одягу з непроникними до рідини (тип 3) або непроникними до спрею (тип 4) з'єднаннями та до предметів одягу для захисту частин тіла (типи РВ [3] та РВ [4]). [Чинний від 01.01.2019].