

ОСНОВНЫЕ ОПЕРАЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ И ОЧИСТКЕ ВЕЩЕСТВ

1. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Все используемые нами вещества содержат примеси. Количество их зависит от способа синтеза и хранения данного соединения. Предельное содержание примесей в веществах регламентируется техническими условиями (ТУ) или государственными стандартами (ГОСТ). Выпускаемые для широкого использования в промышленности, сельском хозяйстве и в быту химические вещества называются техническими. Для использования в качестве химических реактивов они подвергаются дополнительной очистке. Химические реактивы по уменьшению содержания примесей (повышению степени чистоты) подразделяются на чистые (ч.), чистые для анализа (ч.д.а.) и химически чистые (х.ч.). Развитие новых отраслей техники (космическая радиоэлектроника, атомная энергетика, вычислительная техника и др.) сопровождается непрерывным повышением требований к чистоте применяемых веществ. Поэтому в дополнение к общепринятым категориям веществ прибавилась новая группа - вещества особо высокой чистоты (о.с.ч.). В таких веществах на миллион атомов основного вещества допускаются не более одного атома примесей; в некоторых случаях требования по чистоте еще выше.

В настоящее время существует несколько методов очистки веществ, основанные на различиях химических или физических свойств основного вещества и примесей, например, различие плотности, растворимости, агрегатного состояния, температур плавления и кипения, способности вступать в химические реакции с другими веществами и т.д. (**рис. 1**)



Рисунок 1. Основные методы разделения и очистки веществ

Для разделения смеси веществ «твёрдое вещество – жидкость» применяются следующие приемы:

- декантация
- фильтрование
- центрифугирование,
- разделение с помощью мембран или молекулярных сит,

Для отделения твердых частиц вещества от жидкости в простейшем случае можно использовать *декантацию* (**рис. 2**). Однако при этом невозможно достичь полного разделения, и, если необходимо получить чистое твердое вещество, следует проводить *фильтрование* или *центрифугирование*.

Фильтрование проводят через воронку с мягкой фильтровальной бумагой (складчатый фильтр) или стеклянный фильтр (**рис. 3**). Для грубодисперсных осадков при этом не возникает трудностей, однако, более высокодисперсные частицы часто не задерживаются на фильтре и в этом случае применяют *центрифугирование* (**рис. 4**).

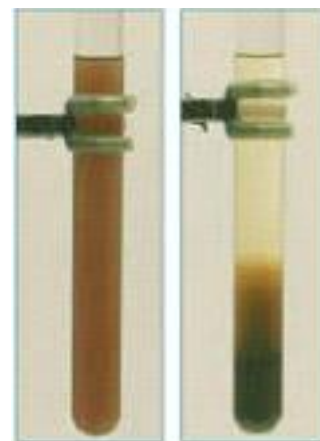


Рисунок 2. Выделение твердого вещества из раствора методом декантации

Фильтрование через складчатый фильтр



Фильтрование через стеклянный фильтр



Фильтрование под вакуумом



Рисунок 3. Различные виды фильтрования

Кроме механических примесей в веществе могут содержаться и химические примеси. В этом случае метод очистки определяется природой очищаемого вещества и удаляемой примеси. Способность компонентов смеси распределяться между двумя несмешивающимися фазами используется в следующих методах разделения и очистки:



Рисунок 4. Выделение твердого вещества из раствора методом центрифугирования

- *Возгонка и сублимация* (газ – твёрдое вещество). Метод основан на том, что некоторые вещества не имеют четко выраженной температуры плавления. При нагревании, не расплавляясь, они сразу превращаются в пар, который можно сконденсировать при охлаждении с образованием твердого вещества.
- *Перекристаллизация* (твёрдое вещество – жидкость) Метод основан на насыщении подходящего растворителя неочищенным веществом при нагревании, отделении горячего раствора от нерастворимых примесей и последующем его охлаждении для выкристаллизовывания вещества из раствора. Для этого метода важно, чтобы очищаемое вещество плохо растворялось «на холоду» в растворителе и хорошо растворялось в нем при нагревании. Примеси же должны обладать по возможности хорошей растворимостью и «на холоду» и при нагревании.
- *Экстракция* (жидкость – жидкость или твёрдое вещество – жидкость). Под экстракцией понимают перевод вещества из одной фазы, в которой оно растворено или суспензировано, в другую жидкую фазу.
- *Перегонка* (жидкость – газ)

– *Хроматография* (газ – жидкость, жидкость – жидкость, жидкость – твёрдое вещество, газ – твёрдое вещество)

1.1. 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 или перегонку с водяным паром.

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 **таблице 1**.

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.

Таблица 1

Растворители, применяемые для перекристаллизации

Растворитель	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Диэлектрическая проницаемость	Растворимость в воде, г/100 г
Гексан	69	1.9	Нерастворим
Петролейный эфир	60-80	2.0	Нерастворим
Циклогексан	81	2.0	Слабо растворим
Толуол	110	2.4	Слабо растворим
Диэтиловый эфир	35	4.3	7.5
Этилацетат	77	6.0	9.0
Дихлорметан	40	9.1	2.0
Пропанол-2	82	18	Растворим
Ацетон	56	21	Растворим
Этанол	78	25	Растворим
Диметилформамид	154	38	Растворим
Вода	100	80	-

1.2. Очистка органических веществ методом сублимации

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 может 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 фенол, бензойную кислоту, нафталин, антрацен, адамантан, йод).

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 (рис. 5). Помещаемое на дно пробирки вещество при нагревании (обычно в вакууме) возгоняется и оседает на поверхности пальчикового холодильника.

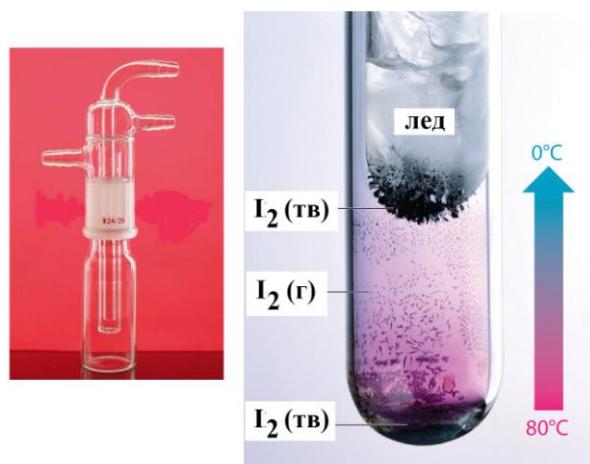


Рисунок 5. Очистка твердых веществ методом сублимации (возгонки)

1.3. Очистка органических веществ методом перегонки

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.

Простая перегонка при атмосферном давлении

Прибор для простой перегонки показан на рис. 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.

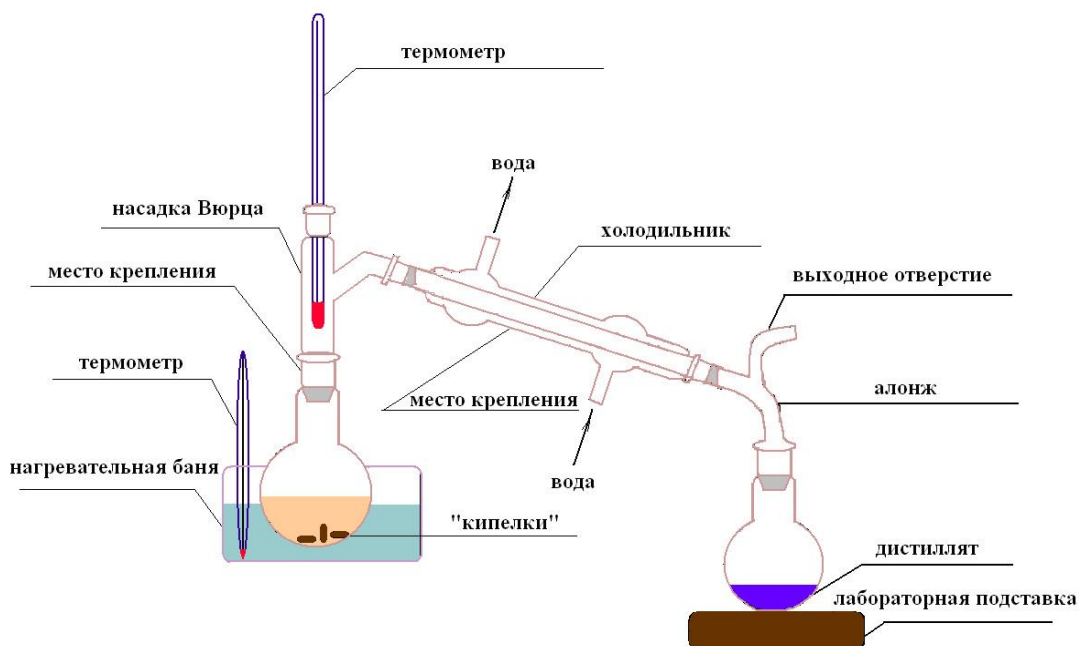


Рисунок 6. Прибор для простой перегонки при атмосферном давлении

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. 7а**). Другие виды колб, используемых при перегонке, показаны на **рис. 7**.

(а) (б) (в) (г)

Рисунок 7. Перегонные колбы: *а* – колба Вюрца, *б* – колба Кляйзена, *в* – колба Кляйзена с колонкой Вигре, *г* – колба Арбузова

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. 8б**) 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. 8е**).



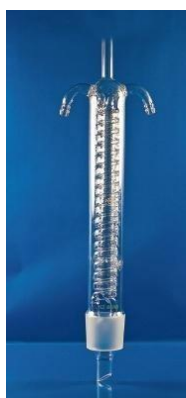
а

б

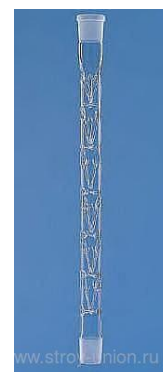
в



г



д



е

Рисунок 8. Холодильники: *а* – воздушный, *б* – Либиха, *в* – шариковый, *г* – змеевиковый, *д* – Димрота, *е* – елочный дефлегматор.

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 (**рис. 8а**), т.к. водяной холодильник в этих условиях может треснуть из-за высокого перепада температур. 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).

1.4. Очистка органических веществ методом экстракции

Чаще всего простую экстракцию выполняют в делительной воронке (рис. 9). 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).



Рисунок 9. Виды делительных воронок и пример разделения двух несмешивающихся жидкостей в делительной воронке.

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.