

Тема: Очищення органічних сполук

Методи очистки, виділення й аналізу органічних сполук

Після синтезу реакційна маса крім основного продукту містить залишки вихідних продуктів, каталізатор, розчинник і різного роду домішки. Останні можуть міститися як в розчині, так і в осаді. Через це перед експериментатором після синтезу виникає потреба у виділенні й очистці основного продукту, який разом з домішками може перебувати у розчині, суспензії або в осаді.

Інколи виникає потреба в очистці й вихідних продуктів.

Методи виділення або очистки органічних сполук залежать від фізичних і хімічних властивостей усіх сполук, наявних в кінцевій реакційній масі.

Органічні речовини, що утворюють осад, відділяють від рідини відстоюванням з наступним зливанням рідини (декантація). Фільтрацією, центрифугуванням. У лабораторії найчастіше використовують різні види фільтрації.

Головним методом виділення й очистки рідин є перегонка в різних варіантах.

Для того щоб вивчити органічну речовину, необхідно, насамперед, її одержати, а потім виділити в чистому виді. Виділення і очищення органічних сполук зв'язані зі складністю органічних реакцій, що часто протікають з утворенням суміші сполук. Труднощі при виділенні індивідуальної речовини із суміші і їхнє очищення зв'язані з розмаїтістю властивостей органічних сполук, що виявляються. Тому і методи їхнього виділення й очищення також різноманітні. У лабораторії органічної хімії найчастіше приходиться зіштовхуватися з рідкими і твердими речовинами. При виділенні з рідких сумішей компонентів, що не змішуються користуються ділильними лійками. Після того як суміш, налиту в ділильну лійку, відстоїться і добре позначиться границя між компонентами, відкривають кран і зливають нижній шар. Для рідин, що змішуються, **використовують** просту і **фракційну** перегонку (ректифікацію) при атмосферному тиску. Просту перегонку застосовують для поділу рідин, що киплять при температурах, що відрізняються не менш чим на 60–80°C, або якщо основна речовина необхідно відокремити від нелетучих домішок. Фракційну перегонку (ректифікацію) використовують для поділу рідин, що мають близькі температури кипіння. При цьому відбирають фракції, що киплять у визначених інтервалах температур. Окремі фракції переганяють кілька разів для одержання чистої речовини з необхідними вузькими межами температур кипіння (від часток градуса до декількох градусів). Якщо речовина має низьку термічну стійкість, то проводять **перегонку у вакуумі** (під зменшеним тиском), створюваним водоструминними або масляними насосами, причому чим більш знижується тиск при перегонці, тим нижче температура кипіння даної сполуки. Якщо речовина летуча з водяною парою, то користуються **перегонкою з водяною парою**. З пором можуть переганятися і деякі тверді речовини.

Сучасним методом поділу сумішей на індивідуальні сполуки є **хроматографія**. З наявних способів хроматографії найбільш поширена **адсорбційна (рідинна) Хроматографія**, заснована на різній адсорбційній здатності компонентів сумішей на сорбентах (звичайно оксид алюмінію, силікагель, крейда). Через стовпчик, наповнений сорбентом, пропускають розчин поділюваної суміші в розчиннику (ефір, бензол і ін.) або в суміші розчинників. При цьому компоненти суміші, що утримуються на сорбенті, будуть вимиватися зі стовпчика з різною швидкістю. При поділі сумішей і ідентифікації сполук, а також у контролі протікання реакцій часто використовують **тонкошарову хроматографію** (ТШХ). У цих випадках сорбентом покривають скляну пластинку, на яку наносять (біля краю пластини) розчин досліджуваної суміші в розчиннику, після чого на пластинку подається тим або іншому способом розчинник (елюент), що вільно піднімається від краю, де знаходиться введений розчин суміші, до визначеного рівня. Пластину висушують і виявляють (звичайно парами йоду), при цьому з'являються плями на різних відстанях (від крапки внесення розчиненої суміші), що

відповідають пробігові кожного з компонентів. Більш інформативна **газорідинна хроматографія** (ГРХ), що дозволяє розділяти суміші на складові компоненти, ідентифікувати сполуки, контролювати хід реакцій, вивчати кінетику процесів. Для проведення ГРХ мають спеціальні прилади, використовувані в наукових лабораторіях і на промислових підприємствах – хроматографи.

Із суміші твердих речовин компоненти часто виділяють методом кристалізації, заснованим на різній розчинності в розчиннику компонентів суміші. Звичайно суміші нагрівають з розчинником (або сумішшю розчинників), що краще розчиняє цільові сполуки, чим інші компоненти. Після фільтрування й охолодження фільтрату шукана тверда речовина випадає в осад. Якщо необхідно, виділений продукт перекристалізують до одержання сполуки з необхідними межами температур плавлення (від 0,5 до декількох °С). Тверді речовини можна виділити й очистити випаровуванням (сублімацією).

Сублімація

У препаративній хімії сублімацією називають випаровування твердої речовини з наступною конденсацією пари в твердий стан, минувши рідкий; процес проходить за температури нижчої від температури плавлення.

Температурою сублімації називають температуру, при якій тиск пари над твердою речовиною дорівнює зовнішньому тиску.

Швидкість сублімації прямо пропорційна тиску пари речовини при давній температурі й обернено пропорційна зовнішньому тиску в приладі.

Сублімація - досить повільний процес. Чим менша різниця між зовнішнім тиском і тиском пари, тим більша швидкість сублімації.

При підвищенні температури збільшується тиск пари над речовиною, отже і швидкість сублімації. Але цей спосіб збільшення швидкості сублімації, щоб уникнути розкладу речовини, використовується обмежено.

Другим способом збільшення швидкості сублімації, який ґрунтується на видаленні пари від поверхні речовини, є застосування вакууму. Гарний результат можна одержати вже при тиску 12...15 мм рт. ст., тобто навіть при використанні водоступного насоса.

Швидкість сублімації, як при будь-якому випарюванні, прямо пропорційна поверхні випарюваної речовини, тому останню потрібно, якнайкраще подрібнювати.

Сублімація зручна тоді, коли випаровується лише основний продукт. Не всі речовини здатні сублімуватися. Сублімацію використовують для очистки хінонів, багатоядерних вуглеводнів, ароматичних кислот. Цей метод зручний тим, що можна очистити речовину майже без витрат (вихід чистого продукту - 98-99%), що дуже важливо при роботі з малими кількостями, наприклад, меншими від 0,1г.

Сублімацію можна здійснювати в фарфоровій чашці, яку накривають паперовим фільтром з невеликими отворами для того, щоб сублімат на падав назад на речовину. Потім чашку прикривають конічною лійкою (рис. 17). Кінчик лійки нещільно закривають ватою.

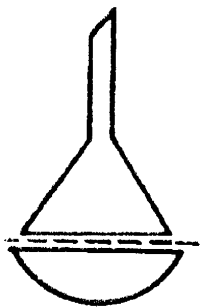


Рис. Прилад для сублімації при атмосферному тиску.

Лійку охолоджують мокрим фільтрувальним папером. Нагрівати чашку треба повільно і на невеликому полум'ї. Розбирати пристрій можна після його охолодження до кімнатної температури.

Сублимацію невеликої кількості речовини здійснюють на годинниковому склі, на яке кладуть фільтрувальний папір зворотом, і зверху накривають іншим склом. Скло вміщують у невелику пісчану баню. Верхнє скло охолоджують мокрим фільтрувальним папером.

Фільтрування - процес механічного розділення неоднорідних систем (у більшості випадків суспензій) з допомогою простих засобів (фільтрів). У лабораторних умовах найчастіше використовують такі фільтрувальні матеріали: папір, тканини, пористе скло та ін. Рідше для фільтрації застосовують сипучі матеріали - відмитий й очищений пісок, карборунд тощо.

Вибір фільтрувального матеріалу визначається його індиферентністю до певного середовища, а також розміром пор порівняно з частинками осаду. На швидкість і повноту виділення осаду впливають: розмір пор фільтра, співвідношення між розмірами пор і частинок осаду, характер осаду, температура суміші, в'язкість суспензії чи дисперсії, різниця тиску по обидва боки фільтра.

Перед фільтрацією доцільно відокремити рідину декантацією і цим способом декілька разів промити осад.

КРИСТАЛІЗАЦІЯ

Кристалізацією називається метод поділу й очищення твердих речовин, заснований на процесі утворення і росту кристалів з пересичених розчинів відповідних речовин.

Уся процедура кристалізації містить у собі шість етапів:

- вибір розчинника для проведення кристалізації;
- отримання нагрітого пересиченого розчину речовини в підходящому розчиннику;
- фільтрування гарячого розчину від зважених нерозчинних часток;
- повільне охолодження розчину до кімнатної температури і нижче (сніг, лід, що проохолоджують суміші);
- відділення кристалів від маткового розчину і їхнє промивання;
- сушка кристалів.

ВИБІР РОЗЧИННИКА ДЛЯ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Для процесу кристалізації велике значення має правильний вибір розчинника. При виборі розчинника необхідно враховувати наступні вимоги:

1. Хімічна інертність стосовно речовини, що очищається;
2. Сполука повинна добре розчинятися при нагріванні і погано при охолодженні;
3. Температура кипіння розчину повинна бути не менш чим на 30°C нижче температури плавлення речовини, що кристалізується;
4. Розчинність основної речовини повинна різко відрізнятися від розчинності забруднюючих домішок;
5. Розчинник повинний легко віддалятися з поверхні кристалів.

При виборі розчинника часто керуються правилом «подібне розчиняється в подібному». Так, наприклад, феноли, нижчі карбонові кислоти і спирти, а також інші речовини, що містять гідроксильну групу, легко розчиняються у воді; вищі ефіри – у нижчих, вищі спирти – у нижчих спиртах і т.д. Однак це правило вірне тільки для речовин простої будівлі, для складних сполук воно не завжди дотримується. Для добре вивчених речовин розчинник можна підбирати за даними розчинності, що знаходяться в довідниках.

Остаточний вибір розчинника для невідомої речовини можна установити лише дослідним шляхом у пробірках з малими кількостями речовини, що піддається очищенню. Для цього беруть невеликі (0.1 г) рівні кількості речовини в окремі пробірки і доливають до них рівні обсяги досліджуваних розчинників (0.5–1 мл). Якщо речовина розчиняється вже при кімнатній температурі, то даний розчинник не придатний для кристалізації. Розчинник, у якому речовина не розчиняється і при кипінні, також не придатний для кристалізації.

Якщо після охолодження з розчину випадуть кристали, то розчинник придатний для проведення кристалізації.

Ознакою придатності розчинника для кристалізації речовини, температура плавлення якого невідома, є сталість його температури плавлення при повторних кристалізаціях. Як розчинники при кристалізації застосовують воду, етанол, бензол, толуол, ацетон, діетиловий ефір, крижану оцтову кислоту, хлороформ, етилацетат і ін. Леткі розчинники незручні у вживанні, тому що вони занадто легко випаровуються з поверхні розчину або кристалів. При утрудненні у виборі чистих розчинників звичайно використовують наступні комбінації: діетиловий ефір–*n*-гексан, хлороформ–*n*-гексан, діхлорметан–*n*-гексан, бензол–петролейний ефір, ацетон–діетиловий ефір, ацетон–вода, етанол–вода. Застосовуючи легкозаймісті розчинники (діетиловий ефір, петролейний ефір, етанол, ацетон і ін.), розчинення варто вести дуже обережно в колбі зі зворотним водяним холодильником, застосовуючи водяну лазню. Спиртівки, що поблизу знаходяться, і електронагрівальні прилади з відкритим обігрівом повинні бути виключені.

У робочому журналі оформляють даний етап роботи у виді таблиці. Знаками «+» або «-» відзначають розчинність.

Таблиця. Підбір розчинника для проведення кристалізації

Розчинник	Розчинність речовини	
	на холодові	при нагріванні

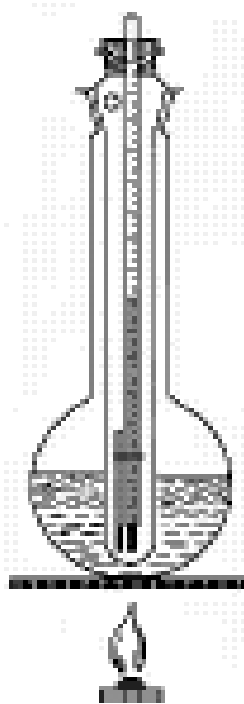
ПРОВЕДЕННЯ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Після підбору розчинника необхідного для проведення кристалізації кількість речовини зважують і поміщають у круглодонну колбу (або склянку, якщо як розчинник обрана вода). Через зворотний холодильник додають розчинник у кількості 30–50 мл на 1–3 г речовини. При цьому речовина не повинна розчинитися цілком. Нагрівають розчин до кипіння. Якщо речовина не розчинилася, то через холодильник додають невеликими порціями розчинник щораз, підігрівуючи розчин до кипіння. Цю операцію проводять до тих пір, поки вся речовина цілком не розчиниться в киплячому розчиннику (при цьому можуть залишитися нерозчинні домішки).

Гарячий розчин швидко фільтрують через складчастий фільтр, щоб при охолодженні не випали кристали. (Найкраще фільтрування проводити через лійку для гарячого фільтрування). Потім розчинові дають повільно охолонути. Найчастіше кристалізація не є мимовільною. Її ініціюють шляхом внесення кристала як затравки (тієї ж самої речовини, що очищається,) або

потиранням скляною паличкою об стінку посудини. У результаті з пересиченого розчину звичайно викристалізовується більш чиста речовина. Температура ефективного утворення центрів кристалізації повинна бути приблизно на 100°C, а температура оптимального росту кристалів – приблизно на 50°C нижче температури плавлення. Фільтруванням під вакуумом (лійка Бюхнера і колба Бунзена) відокремлюють кристали від маткового розчину, промивають їх невеликою кількістю розчинника і сушать на фільтрі на повітрі або у вакуумексикаторі. Визначають вихід чистої речовини по різниці вихідної порції і кінцевої маси.

Повторна кристалізація (перекристалізація) дозволяє збільшити ступінь очищення, але при цьому відбувається втрата речовини в матковому розчині. З маткових розчинів і промивних рідин можна витягти додаткова кількість речовини, якщо відігнати з них частину розчинника, остудити розчин і зробити кристалізацію. Отримані при цьому кристали звичайно бувають менш чистими, чим перша порція, їх варто перекристалізувати ще раз. Якщо перекристалізація речовини



велася з води, то матковий розчин можна уварювати до половини у порцеляновій чашці, а потім остудити для кристалізації.

Рис. 1. Прилад для визначення температури плавлення.

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ

Кожна індивідуальна сполука характеризується набором фізико-хімічних констант. Найбільш розповсюдженими з них є температура кипіння і плавлення, показник переломлення, щільність. Про ступінь очищення речовини судять по збігу отриманих значень констант із відомими довідковими величинами (часто цього вдається досягти тільки багаторазовою кристалізацією). Як доказ чистоти перекристалізованого термічно стійкої речовини варто визначити його температуру плавлення. Температурою плавлення вважають інтервал температур з моменту появи рідкої фази до моменту повного зникнення твердої фази. Чим речовина чистіше, тим менше інтервал температури плавлення (як правило, не більш $0,5^{\circ}\text{C}$). Незначні кількості домішки приводять до сильного зниження температури плавлення.

Розбіжність обумовленої температури плавлення і довідкової величини для чистого сполуки повинні збігатися. Температуру плавлення визначають у спеціальному приладі (мал. 1).

Капіляр (діаметр 1 мм, довжина 4–5 см) з одного кінця запаяють на спиртівці. Запаяний кінець не повинний містити кульки і просвіту при бічному перегляді. Досліджувана речовина ретельно розтирають у ступці.

Для заповнення капіляра його вводять відкритим кінцем у досліджувану речовину, набирають небагато і кидають запаяним кінцем униз у вертикально поставлену на стіл скляну трубку довжиною 80–90 см. Речовина при цьому переміщається на дно капіляра. Цю операцію повторюють кілька разів до одержання добре ущільненого стовпчика речовини висотою до 5 мм. Заповнений капіляр прикріплюють до термометра гумовим колечком так, щоб речовина в ньому знаходилася на рівні середини кульки термометра. Потім термометр із капіляром поміщають у суху пробірку малого діаметра. Пробірку з термометром вставляють у більшу судину з рідиною, що нагрівається, (гліцерин, парафінова олія, концентрована сірчана кислота, силіконова рідина), використовуювану як лазня. Нагрівання проводять на сітці спочатку швидко, але за $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$ до очікуваної температури плавлення (необхідно звернутися до інженера) нагрівання сповільнюють до $1\text{--}2^{\circ}\text{C}$ в хвилину. Якщо речовина чиста, то вона плавиться в межах $0,5\text{--}1^{\circ}\text{C}$.