

Глава 8. ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ПРИЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Характеристика исходных веществ и продуктов синтеза

При выполнении лабораторных работ по органическому синтезу студент должен не только освоить экспериментальные методы и приемы получения и очистки веществ, но и иметь полное представление о физико-химических константах исходных веществ и продуктов синтеза. Для обеспечения безопасности эксперимента студент также обязан иметь информацию об особо опасных свойствах органических соединений, таких, как легкость воспламенения, токсичность, агрессивность, возможность поражения кожи и слизистой оболочки и т. д.

Для получения этой информации в полном объеме необходимо использовать справочную литературу, приведенную в библиографическом списке, а также такие фундаментальные издания, как справочник Бейльштейна (Beilsteins Handbuch der organischen Chemie), реферативные журналы «Химия» и «Chemical Abstracts», экспресс-указатели и, наконец, Интернет.

Для идентификации и оценки степени чистоты синтезированных веществ известного строения используются такие физические константы, как температуры кипения и плавления, показатель преломления, удельное вращение. Экспериментально полученные значения этих констант должны соответствовать литературным данным.

При выполнении задан учебно-исследовательского плана идентификацию продуктов синтеза осуществляют химическими методами и методами спектрального анализа, используя УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопию. Эти вопросы подробно рассмотрены в ранее изданном учебном пособии [20].

1.1. Определение степени чистоты жидкого вещества

Для жидких органических веществ в качестве критерия чистоты наиболее часто используют такие константы, как температура кипения и показатель преломления.

Определение температуры кипения. В большинстве случаев определение температуры кипения производится при перегонке вещества в процессе его очистки. Чистое вещество кипит и перегоняется при определенной, характерной для него температуре (обычно в интервале 1–2°C). Иногда полученное значение температуры кипения отличается от истинного (справочного). Это может быть обусловлено рядом причин: а) изменением атмосферного давления; б) превышением допустимой скорости перегонки; в) неправильной установкой термометра в колбе Вюрца.

Чем ниже атмосферное давление, тем ниже температура кипения перегоняемого вещества, и наоборот. В первом приближении понижение атмосферного давления на 10 мм рт. ст. вызывает понижение температуры кипения на 0,5°C по сравнению с температурой кипения при 760 мм рт. ст.

Для установления истинной температуры кипения **высококипящих** жидкостей следует ввести поправку и на выступающий столбик ртути. Выступающая над пробкой часть столбика ртути, которая не омывается горячими парами кипящего вещества, находится в более холодной зоне, и потому термометр показывает температуру **ниже** истинной. При температурах кипения до 100°C эта ошибка невелика, а для высококипящих жидкостей (~ 200°C и более) составляет 2–5°C. Следовательно, температуру, показываемую термометром в этом случае, надо увеличить на соответствующую величину.

Для идентификации вещества температуру кипения, экспериментально найденную и при необходимости откорректированную, сравнивают со значением, приведенным для этого вещества в справочной литературе.

Определение показателя преломления. Надежным критерием степени чистоты жидких веществ является показатель преломления, который представляет собой отношение скоростей монохроматического света на границе раздела двух сред – обычно в системе воздух – исследуемая жидкость. Определение показателя преломления осуществляют с помощью серийных рефрактометров марки ИРФ-22 и ИРФ-23. Согласно ГОСТ, этот показатель измеряется при 20°C для спектральной линии желтого натриевого пламени. Это так называемая *D*-линия с длиной волны 589 нм. Отсюда следует обозначение показателя преломления n_D^{20} . Для измерения нужно несколько капель жидкости; точность измерения 0,0001. Если температура, при которой

проводится определение, отличается от 20°C, необходимо сделать корректировку полученного значения показателя преломления. При этом следует воспользоваться правилом: повышение температуры на 1°C уменьшает значение показателя на 0,0005, соответственно, понижение температуры на 1°C увеличивает его на 0,0005. Только после этого можно сравнивать экспериментальное значение показателя преломления со справочными данными.

1.2. Определение степени чистоты твердого вещества

Степень чистоты твердых веществ обычно оценивают по температуре плавления.

Определение температуры плавления. Температурой плавления соединения называют температуру, при которой твердая фаза кристаллического вещества находится в равновесии с его расплавом. Большинство чистых веществ обладает четко выраженной температурой плавления: они плавятся в узком температурном интервале 0,5–1°C. Если температура плавления ниже указанной в прописи, значит: 1) вещество недостаточно высушено или 2) содержит примеси. Сильно понижать температуру плавления могут даже незначительные примеси, при этом увеличивается (более 1°C) и наблюдаемый интервал плавления вещества.

Обычно температуру плавления определяют нагреванием вещества в капилляре, что весьма удобно, так как при этом расходует несколько миллиграмм вещества.

Один из приборов для определения температуры плавления изображен на рис. 1.

Прибор представляет собой длинногорлую колбу, наполненную теплопроводящей средой (серная кислота или силиконовое масло). К пришлифованному горлу колбы присоединяется специальная пробирка с термометром, закрепленным при помощи резиновой пробки с продольным пазом (*внутренняя часть прибора должна сообщаться с атмосферой*). Кристаллическое вещество помещают в *стеклянный капилляр* диаметром 1 мм и длиной 4–5 см, запаянный с одного конца. Высота плотного слоя не должна превышать *3–4 мм*. Для этого небольшое количество хорошо *высушенного* вещества тонко *измельчают* на предметном стекле (можно в ступке) при помощи стеклянно-

го «гвоздика» или торцом другого предметного стекла. Открытый конец капилляра несколько раз погружают в порошок. Для уплотнения вещества бросают капилляр с веществом запаянным концом вниз в стеклянную трубку (длиной ~ 60 см), вертикально установленную на жесткой подставке, повторяя этот прием 10–16 раз.

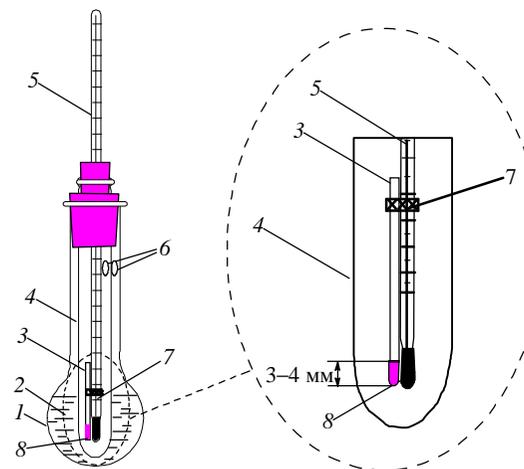


Рис. 1. Прибор для определения температуры плавления:
1 – внешняя колба; 2 – теплоноситель; 3 – капилляр; 4 – пробирка; 5 – термометр;
6 – отверстия для уравнивания с атмосферным давлением в пробирке и колбе; 7 – резиновое кольцо; 8 – вещество

Капилляр закрепляют на термометре при помощи резинового колечка, при этом столбик вещества должен находиться на уровне шарика ртутного термометра. Содержимое капилляра и шкала термометра должны просматриваться одновременно.

Прибор нагревают на асбестовой сетке или электроплитке с закрытой спиралью сначала сравнительно быстро до температуры на 15–20°C ниже предполагаемой точки плавления. Вблизи точки плавления нагревать следует *медленно* (1–2°C в мин), в процессе плавления еще медленнее (не более 0,5°C в минуту). Началом плавления считают размягчение вещества и появление пузырьков воздуха, а окончанием – превращение твердого слоя в прозрачную жидкость. В рабочем журнале следует всегда приводить полученный *интервал* температуры плавления синтезированного вещества.

1.3. Основные спектральные характеристики различных классов органических соединений

Современная органическая химия широко использует физические методы исследования для изучения строения органических соединений. Эти методы весьма разнообразны, но наиболее эффективными среди них являются методы спектрального анализа, такие, как ультрафиолетовая (УФ-) и инфракрасная (ИК-) спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и масс-спектрометрия. Детально эти методы рассмотрены в [21, 36].

Включение материала по спектроскопии в лекционные курсы и лабораторные практикумы является необходимой составной частью изучения общего курса органической химии. Использование спектральных характеристик для идентификации органических соединений должно происходить на начальных этапах работы студентов с веществом в лаборатории органического синтеза.

Так как ни один из спектральных методов, взятый в отдельности, не позволяет решить сложную проблему установления строения органических молекул, часто необходимо их комплексное применение.

УФ-спектроскопия позволяет установить наличие в органической молекуле сопряженных диеновых, полиеновых, ароматических и карбонилсодержащих структур.

С помощью ИК-спектроскопии можно надежно установить присутствие в исследуемом соединении полярных функциональных групп, дающих в области от 4000 до 600 см^{-1} характеристические полосы поглощения (ОН, NH, C=O и др.). Метод позволяет также идентифицировать синтезированное соединение по совпадению полос поглощения во всей области ИК-спектра.

Метод протонного магнитного резонанса (ПМР-) дает возможность определить: типы протонов в исследуемой молекуле, число протонов каждого типа, положение протонов в молекуле относительно непредельных группировок, ароматических колец и гетероатомов и т. д. Тем самым ПМР-спектроскопия позволяет изучить строение углеродного скелета молекулы, что невозможно осуществить другими спектральными методами.

Ниже приведены спектральные характеристики различных классов органических соединений, которые могут быть использованы студентами при идентификации синтезированных веществ.

Алканы.

УФ-спектры. Полосы поглощения, соответствующие $\sigma \rightarrow \sigma^*$ электронным переходам в алканах, находятся в дальней УФ-области, недоступной для технических измерений. Обычно говорят, что алканы «прозрачны» (т. е. не поглощают ультрафиолетовое излучение) в ближней УФ- и видимой областях спектра.

ИК-спектры алканов характеризуются наличием полос валентных колебаний связей C–H ($\nu_{\text{C-H}}$) в группах CH_3 , CH_2 , CH при 2990–2800 см^{-1} и деформационных колебаний ($\delta_{\text{C-H}}$) при 1460 и 1380 см^{-1} .

В ПМР-спектрах сигналы алифатических протонов расположены в области 0,8–2,0 м. д.

Непредельные соединения.

УФ-спектры.* Изолированные двойные и тройные связи имеют полосы поглощения ниже 200 нм, т. е. прозрачны в ближней ультрафиолетовой области. Сопряжение двойных и тройных связей приводит к смещению максимумов поглощения (λ_{max}) от 217 нм для бугадиена до 300 нм и более для полиенов.

В ИК-спектрах алкенов и алкинов проявляются полосы валентных колебаний связей $\text{Csp}^2\text{--Csp}^2$, $\text{Csp}^2\text{--H}$, Csp--Csp и Csp--H :

	C=C	=C–H	C≡C	≡C–H
ν , см^{-1}	1680–1640	3090–3060	2200	3300–3200

ПМР-спектры. Винильные протоны имеют сигналы при δ 4,5–7,5 м. д., а сигналы ацетиленовых протонов расположены в более сильном поле – δ 2,3–2,9 м. д.

Арены.

УФ-спектры. В спектре бензола наблюдаются две полосы поглощения. Наиболее характерна низкоинтенсивная «полоса бензольного поглощения» (ϵ 200) в области 230–260 нм с хорошо выраженной колебательной структурой с максимумом при 256 нм. Введение одной алкильной группы в кольцо приводит к смещению максимума поглощения на 5–6 нм.

ИК-спектры. Характеристические полосы поглощения аренов проявляются в трех спектральных областях: а) полосы валентных колебаний связей $\text{C}_{\text{ар}}\text{--C}_{\text{ар}}$ ($\nu_{\text{C}_{\text{ар}}\text{--C}_{\text{ар}}}$) при 1450, 1500, 1580 и 1600 см^{-1} ; б) полосы валентных колебаний $\text{C}_{\text{ар}}\text{--H}$ связей ($\nu_{\text{C}_{\text{ар}}\text{--H}}$) при 3100–3000 см^{-1} ; в) полосы деформационных колебаний связей $\text{C}_{\text{ар}}\text{--H}$ ($\delta_{\text{C}_{\text{ар}}\text{--H}}$);

*Данные для УФ-спектров приведены для растворов анализируемых соединений в этаноле.

в) полосы деформационных колебаний связей Сар–Н ($\delta_{\text{Сар-Н}}$), позволяющие определить характер замещения в бензольном кольце:

монозамещение – 750 и 700 см^{-1} ; 1,2 – замещение – 750 см^{-1} ;
1,3 – замещение – 700, 780 и 880 см^{-1} ; 1,4 – замещение – 830 см^{-1} .

ПМР-спектры. Сигналы ароматических протонов бензола и его производных проявляются при δ 6–8 м. д. В спектрах нафталина возможны два сигнала при 7,2 и 7,4 м. д.

Спирты, фенолы.

УФ-спектры. Насыщенные спирты не поглощают свет в УФ-области. У фенолов в результате сопряжения бензольного кольца с ОН-группой наблюдается bathochrome смещение всех полос поглощения и увеличение их интенсивности.

УФ-спектральные характеристики фенола: λ_{max} 210 нм (ϵ 6200); 270 нм (ϵ 1450). В спектре *n*-нитрофенола проявляется интенсивная полоса с λ_{max} 295 нм (ϵ 11300), называемая «пара-полосой».

ИК-спектры. Гидроксильная группа спиртов и фенолов идентифицируется по полосам поглощения валентных колебаний в области 3600–3000 см^{-1} . Положение и форма этих полос зависят от степени ассоциации, обусловленной наличием водородной связи. Для свободной (неассоциированной) группы ОН характерна узкая интенсивная полоса $\nu_{\text{О-Н}}$ при ~3550–3650 см^{-1} . Для ассоциированных спиртов и фенолов (концентрированные растворы, пленки, расплавы) наблюдается широкая полоса переменной интенсивности $\nu_{\text{О-Н}}$ в области 3500–3200 см^{-1} .

ПМР-спектры. Химический сдвиг протонов ОН-группы наблюдается в определенном интервале в виде уширенного синглета или мультиплета: 0,5–4,5 м. д. для спиртов и 4,0–7,5 м. д. для фенолов.

Альдегиды и кетоны.

УФ-спектры. Насыщенные и несопряженные альдегиды и кетоны имеют в УФ-спектре малоинтенсивную полосу поглощения $n \rightarrow \pi^*$ -перехода: 270–290 нм (ϵ 10–20). Для ароматических и α, β -непредельных альдегидов и кетонов «полоса бензольного поглощения» смещается bathochrome до λ_{max} 280 нм (ϵ 1400).

ИК-спектры. Насыщенные альдегиды и кетоны различного строения идентифицируются по интенсивным полосам валентных колебаний связи С=О при 1740–1725 (для альдегидов) и 1725–1700 см^{-1} (для кетонов). При наличии сопряженной системы максимум полосы поглощения $\nu_{\text{С=О}}$ смещается для альдегидов до 1680, для кетонов до 1660 см^{-1} . Альдегиды можно отличить от кетонов по наличию двух

полос слабой интенсивности в области ~ 2720 и ~ 2830 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям связи $\nu_{\text{С-Н}}$ альдегидной группы.

ПМР-спектры. Наиболее характеристичен сигнал альдегидного протона, аномально расположенный в слабом поле, например: δ 9,72 м. д. у ацетальдегида и δ 9,96 м. д. у бензальдегида.

Карбоновые кислоты.

УФ-спектры. Насыщенные карбоновые кислоты и их производные имеют слабоинтенсивные полосы поглощения, соответствующие $n \rightarrow \pi^*$ -переходам: λ_{max} 204–235 нм (ϵ 20–60). В сопряженных системах проявляются интенсивные полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, например: для акриловой кислоты λ_{max} 200 нм (ϵ 10000); для бензойной кислоты λ_{max} 230 нм (ϵ 10000) и 270 нм (ϵ 800).

ИК-спектры. Карбоновые кислоты идентифицируются по полосам валентных колебаний карбонильной ($\nu_{\text{С=О}}$ 1720–1680 см^{-1}) и гидроксильной групп ($\nu_{\text{О-Н}}$ 3000–2500 см^{-1}). Дополнительными признаками являются полосы валентных колебаний связи С–О ($\nu_{\text{С-О}}$ 1320–1280 см^{-1}) и деформационных колебаний связи О–Н ($\delta_{\text{О-Н}}$ 1440–1400 и 950–900 см^{-1}).

ПМР-спектры. Сигналы протонов карбоксильной группы, подобно сигналам альдегидных протонов, находятся в слабых полях при 10–20 м. д., что позволяет надежно идентифицировать эти классы органических соединений.

Сложные эфиры, ангидриды кислот.

В *ИК-спектрах* сложных эфиров полоса поглощения $\nu_{\text{С=О}}$ расположена в области 1750–1715 см^{-1} ; ангидриды дают две полосы $\nu_{\text{С=О}}$ при 1840–1780 см^{-1} и 1780–1715 см^{-1} . Характерной особенностью спектров сложных эфиров является наличие т. н. «эфирной полосы», обусловленной валентными колебаниями группировки С–О–С при 1300–1050 см^{-1} .

Амиды карбоновых кислот.

ИК-спектры. Полосы поглощения в ИК-спектрах имеют сложный характер и обозначаются как полоса «амид I» – валентные колебания связи С=О ($\nu_{\text{С=О}}$) при 1700–1650 см^{-1} , полоса «амид II» – деформационные колебания связи N–H ($\delta_{\text{N-H}}$) при 1650–1510 см^{-1} и полоса «амид III» – деформационные колебания связи N–H и валентные колебания связи С–N при 1420–1200 см^{-1} .

Две полосы валентных колебаний связей N–H в зависимости от типа амида и степени ассоциации молекул, обусловленной образованием водородных связей, расположены в области 3500–3400 см^{-1} и 3350–3300 см^{-1} .

Амины.

УФ-спектры. Алифатические амины прозрачны в УФ-области. Сопряжение аминогруппы с ароматическим кольцом приводит

к батохромному смещению максимума «полосы бензольного поглощения», соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Спектральные характеристики анилина: λ_{max} 230 нм (ϵ 8600); 280 нм (ϵ 1430).

ИК-спектры. Первичные и вторичные амины имеют в ИК-спектрах характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи N–H ($\nu_{\text{N-H}}$) в области 3500–3100 см^{-1} . И в разбавленных растворах, и в концентрированном состоянии первичные амины дают две полосы валентных колебаний, а вторичные – только одну, что позволяет различить эти соединения по ИК-спектрам.

Дополнительными признаками присутствия аминогруппы являются полосы поглощения деформационных колебаний связи N–H ($\delta_{\text{N-H}}$) в области 1650–1500 см^{-1} и 950–650 см^{-1} и валентных колебаний связи C–N ($\nu_{\text{C-N}}$) при 1250–1020 см^{-1} (для алифатических аминов) и 1340–1260 см^{-1} (для ароматических аминов).

В **солях аминов** валентные колебания связей N–H ($\nu_{\text{N-H}}$) в зависимости от степени замещения атомов водорода проявляются при $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ для RNH_3^+ и 2700–2250 см^{-1} для R_2NH_2^+ и R_3NH^+ .

ПМР-спектры. Сигналы протонов группы N–H в зависимости от участия в образовании водородных связей имеют уширенный контур и располагаются в интервале δ 1,0–2,2 м. д. (для алифатических аминов) и 3,0–5,0 м. д. (для ароматических аминов).

Нитросоединения.

УФ-спектры. Нитрогруппа в алифатических соединениях характеризуется интенсивным коротковолновым поглощением ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход) и низкоинтенсивным длинноволновым поглощением ($n \rightarrow \pi^*$ -переход). Сопряжение нитрогруппы с бензольным кольцом приводит к батохромному смещению обеих полос поглощения. Ниже приведены спектральные характеристики алифатических и ароматических соединений:

	нитроалканы	нитробензол
λ_{max} , нм (ϵ)	210 (15000)	259 (9500)
	275 (20)	285 (1000)

ИК-спектры. Нитросоединения характеризуются двумя интенсивными полосами поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний: $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{ас}} - 1565\text{--}1545$ и $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{с}} - 1385\text{--}1360 \text{ см}^{-1}$ (для алифатических нитросоединений) и $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{ас}} - 1550\text{--}1510$ и $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{с}} - 1360\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ (для ароматических нитросоединений). Для нитроаренов характерна также интенсивная полоса валентных колебаний связи $\text{C}_{\text{ар}}\text{--N}$ в интервале 870–840 см^{-1} .

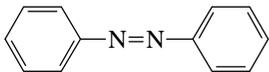
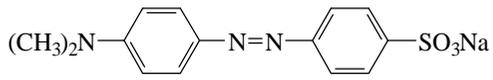
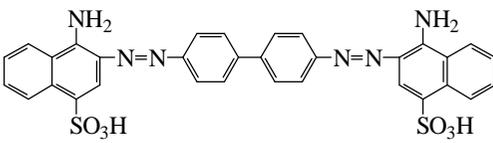
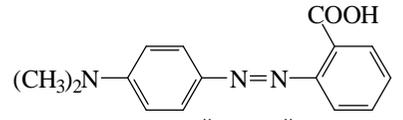
ПМР-спектры. Группа NO_2 , являясь сильным электроноакцептором, дезэкранирует ароматические протоны и смещает их сигналы в слабое поле. Эта закономерность проиллюстрирована ниже на примере спектральных характеристик протонов нитробензола, сигналы которых в *о*-, *м*- и *п*-положении смещены относительно сигнала бензольных протонов на 0,93; 0,21 и 0,33 м. д. соответственно:

	бензол	нитробензол		
		<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
δ , м. д.	7,27	8,20	7,48	7,60

Азосоединения.

ИК-спектры. Полосы валентных колебаний связи N=N ($\nu_{\text{N=N}}$) расположены при 1630–1575 см^{-1} .

УФ-спектры. Большинство азосоединений, содержащих сопряженные связи, окрашены, так как поглощают свет в видимой области спектра (400–800 нм). Ниже приведены структурные формулы и спектральные характеристики некоторых азосоединений, в том числе используемых в качестве кислотно-основных индикаторов:

Структурная формула	λ_{max} , нм	цвет
 азобензол	440	желтый
 метилоранж	464 (pH > 4,0) 522 (pH ≤ 4,0)	желтый красный
 конго красный	497 (pH > 5,2) 585 (pH < 5,2)	красный сине-фиолетовый
 метиловый красный	530 (pH < 4) 427 (pH 4–6)	красный желтый

2. Общие методы и приемы работы

2.1. Перемешивание

Это один из наиболее распространенных приемов лабораторной техники, который часто используется и на стадии подготовки к синтезу, и при проведении реакции. С этой целью применяют различного типа перемешивающие устройства.

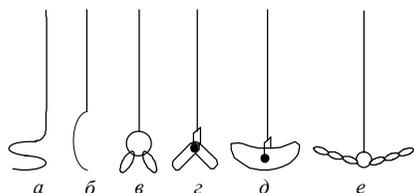


Рис. 2. Мешалки:

a, б – стеклянные (различной формы);
в – с двумя кольцами; *г* – лопастная;
д – якорная; *е* – проволочная (Хершберга)

Для перемешивания в открытых сосудах используют стеклянные или металлические мешалки различных конструкций (рис. 2). Стержень мешалки соединяют встык с валом электромотора с помощью короткого отрезка резинового шланга. Для придания мешалке фиксированного вертикального положения ее вставляют в резиновую пробку (или короткую металлическую трубку), закрепленную на штативе (рис. 3). Скорость перемешивания регулируют с помощью автотрансформатора (ЛАТР) или специального блока, к которому электромотор непосредственно подключается.

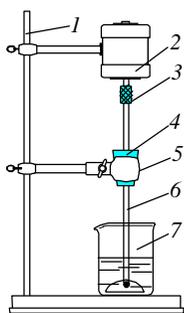


Рис. 3. Прибор для перемешивания:

1 – штатив; *2* – мотор; *3* – резиновый шланг, соединяющий вал моторчика с мешалкой; *4* – трубка или резиновая пробка с отверстием, фиксирующая положение мешалки; *5* – лапка, удерживающая фиксирующую пробку или трубку; *6* – мешалка; *7* – стакан или коническая колба

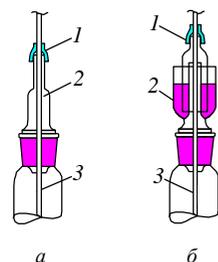


Рис. 4. Затворы для мешалок:

a – обычный: *1* – резиновый шланг; *2* – направляющая трубка; *3* – мешалка;
б – ртутный: *1* – резиновый шланг; *2* – запирающая жидкость; *3* – мешалка

Если необходимо предотвратить утечку летучих веществ из реакционной колбы, применяют герметизированные затворы для мешалок – обычные (рис. 4, *a*), ртутные или глицириновые (рис. 4, *б*).

Для перемешивания небольших количеств жидкости или суспензии удобно использовать магнитные мешалки. Магнитная мешалка – это небольшой железный стержень, помещенный в запаиваемую с двух концов тefлоновую или стеклянную трубочку. Вращение стержня обеспечивается магнитом, насаженным на вал электромотора (рис. 5).

Достоинство этого типа мешалок – возможность использования аппаратуры без специальной подготовки и помещения перемешивающего стержня в закрытый сосуд.

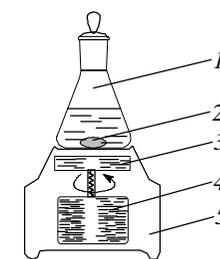


Рис. 5. Магнитная мешалка:
1 – колба коническая или стакан;
2 – железный стержень в полимерной капсуле;
3 – вращающийся магнит;
4 – электромотор; *5* – корпус

2.2. Нагревание и охлаждение

Нагревание реакционной смеси (или ее отдельных компонентов) осуществляют на различных стадиях синтеза: при подготовке к синтезу, в процессе осуществления реакции, при разделении и очистке органических смесей. Выбор нагревательного прибора зависит от условий и задач.

Наиболее доступный тип нагревательного прибора – газовые горелки. Существует два типа газовых горелок, весьма близких по конструкции, – горелки Бунзена и горелки Теклю (рис. 6). При зажигании горелки медленно открывают газовый кран и регулируют подачу воздуха таким образом, чтобы пламя не было коптящим.

Для обеспечения равномерного и безопасного нагревания, предохранения реакционной смеси от перегрева используют бани. Бани

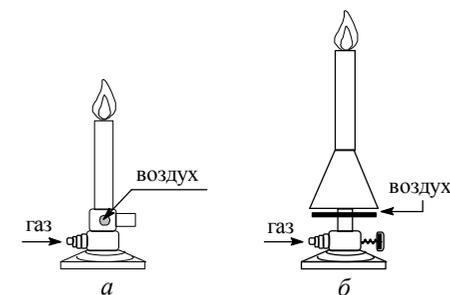


Рис. 6. Газовые горелки:
a – горелка Бунзена; *б* – горелка Теклю

бывают воздушные, водяные, песчаные и масляные (силиконовые). Водяные бани применяют при нагревании до 100°C, масляные – до 150–200°C, песчаные – до 300–400°C. Следует помнить, что водяные бани нельзя применять при работе с металлическим натрием.

Нагревание жидкостей с температурой кипения выше 100°C можно проводить на газовой горелке, используя при этом рассекающий пламени, например металлическую сетку, и оставляя воздушный зазор между рассекающим и дном нагреваемого сосуда. Более безопасным является нагревание на электроплитках с закрытой спиралью или в колбонагревателях (рис. 7).

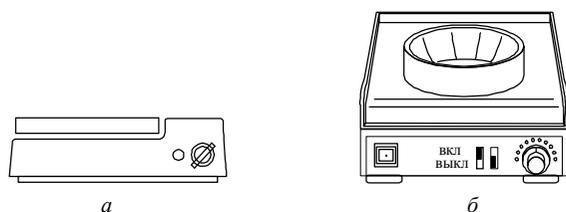


Рис. 7. Электронагревательные приборы: а – электроплитка; б – колбонагреватель

Охлаждение реакционной смеси применяют для снижения скорости экзотермических реакций, подавления нежелательных побочных реакций, инициирования кристаллизации и др. Небольшие по объему колбы и пробирки можно охлаждать под струей водопроводной воды. Более глубокое охлаждение сосудов проводят в банях с холодной водой или заполненных смесью измельченного льда и соли. Смесью, в которой содержание льда и соли составляет 6 : 1 или 3 : 1 позволяет охлаждать реакционную смесь до –10 и –18°C соответственно.

2.3. Фильтрация

Это метод отделения жидкости от находящихся в ней твердых частиц. Наиболее простым способом является декантация, т. е. сливание жидкости с отстоявшегося осадка без применения фильтрующих устройств. Существует два способа фильтрации: при нормальном и пониженном давлении.

Фильтрация при нормальном давлении осуществляют с использованием стеклянной воронки и бумажного фильтра (рис. 8). Бумажные фильтры могут быть двух видов: простые и складчатые. Последние имеют большую фильтрующую поверхность, что существенно ускоряет процесс фильтрации. Размер фильтра определяется массой осадка и размером стеклянной воронки. Отфильтрованный осадок должен занимать не более половины объема фильтра. Следует подбирать фильтр такой величины, чтобы он находился на 5–10 мм ниже края воронки. Перед началом работы фильтр смачивают тем растворителем, который предстоит отфильтровать.

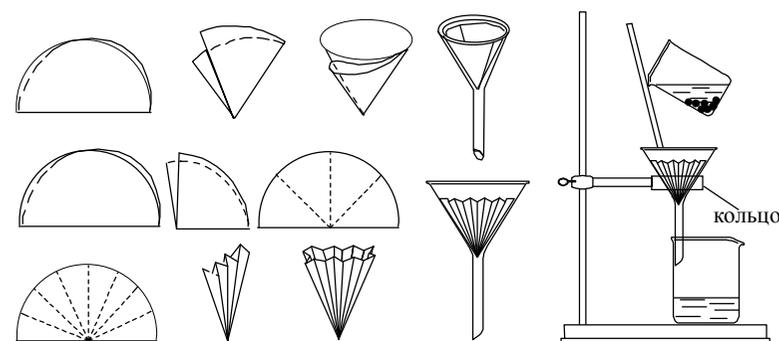


Рис. 8. Простое фильтрование

Фильтрация под пониженным давлением позволяет более полно отделить осадок от фильтрата. Иногда этот процесс называют отсасыванием. Обычный прибор для такого вида фильтрации (рис. 9) состоит из воронки Бюхнера, толстостенной конической колбы (колбы Бунзена), соединенной с водоструйным насосом, с помощью которого создается вакуум. Водоструйный насос при нормальном напоре воды может создавать вакуум до 8–15 мм рт. ст. При фильтрации небольших количеств веществ вместо воронки Бюхнера используют пористые стеклянные фильтры Шотта.

При фильтрации соблюдается определенная последовательность операций. На сетчатое дно воронки Бюхнера накладывают бумажный фильтр, размеры которого немного меньше внутреннего

диаметра воронки (отверстия воронки должны быть закрыты). Водоструйный насос подключают к системе (через предохранительную склянку или сразу к колбе Бунзена). Фильтр смачивают небольшим количеством растворителя и равномерно приливают фильтруемую жидкость так, чтобы осадок все время находился под слоем жидкости.

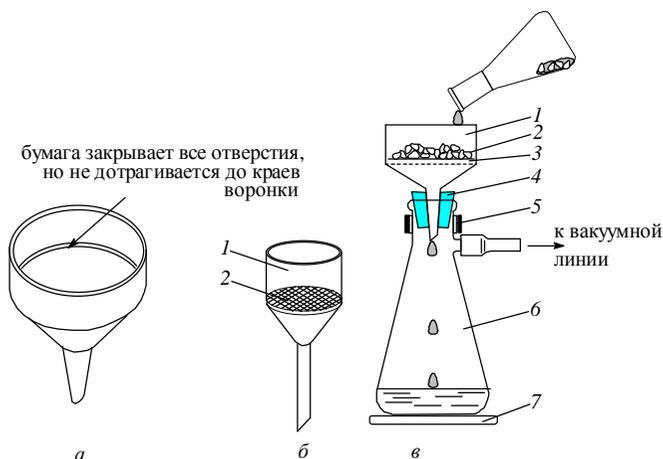


Рис. 9. Фильтрация при пониженном давлении:

a – воронка Бюхнера (вид сверху); *б* – фильтр Шотта:

1 – стеклянный фильтр; 2 – стеклянная пористая (фильтрующая) поверхность;

в – прибор для фильтрования: 1 – воронка Бюхнера; 2 – кристаллы (осадок);

3 – бумажный фильтр; 4 – резиновая пробка с отверстием;

5 – лапка с резиновыми прокладками для крепления колбы Бунзена;

6 – колба Бунзена; 7 – основание штатива

После окончания фильтрования осадок на фильтре отжимают стеклянной пробкой или шпателем до прекращения выделения капель фильтрата. При необходимости слой осадка дополнительно промывают либо водой, либо другим растворителем, в котором данное твердое вещество плохо растворимо для удаления остатков маточного раствора с содержащимися в нем примесями. Промывку производят небольшими порциями (при этом слой жидкости должен слегка закрывать осадок), тщательно отжимая кристаллы перед каждой новой порцией. Затем колбу Бунзена **отключают от вакуумной линии и лишь после этого выключают водоструйный насос.**

2.4. Высушивание

Исходные вещества и продукты реакций всегда содержат некоторое количество воды или органических растворителей – спирта, бензола, эфира и др. Эти примеси удаляют, используя физические или химические методы высушивания. Способ высушивания определяется агрегатным состоянием вещества, его физико-химическими свойствами и требуемой полнотой осушки.

Твердые вещества можно сушить на воздухе при комнатной температуре на чашках Петри, непористых фарфоровых или глиняных тарелках, на фильтровальной бумаге.

Скорость высушивания возрастает при увеличении температуры и уменьшении давления. Поэтому в обычном и, особенно, в вакуумном сушильном шкафу сушка протекает гораздо интенсивнее и глубже. Температура в шкафу должна быть значительно ниже температуры плавления вещества.

Сушку можно проводить в присутствии веществ, поглощающих пары удаляемого растворителя, таких, как фосфор(V)-оксида, безводного кальция-хлорида, серной кислоты, силикагеля, цеолитов и др. Для этой цели широко используют эксикаторы, и в частности вакуум-эксикатор (рис. 10).

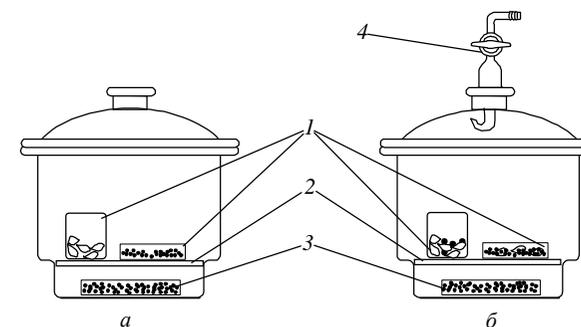


Рис. 10. Обычный (*a*) и вакуумный (*б*) эксикаторы:

1 – бюксы с высушиваемым веществом; 2 – фарфоровые перегородки;

3 – осушитель; 4 – кран

Для сушки при пониженном давлении и при повышенной температуре применяют более совершенный прибор – сушильный пистолет Фишера (рис. 11). В корпус сушилки (2) помещают лодочку (1)

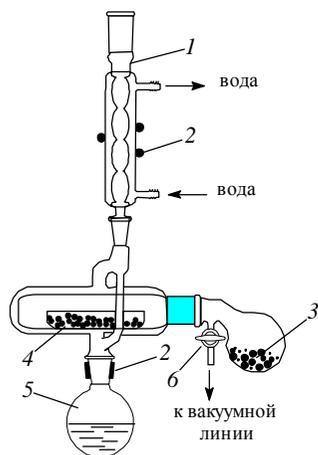


Рис. 11. Сушильный пистолет Фишера:

- 1 – обратный холодильник;
 2 – лапки; 3 – осушитель обратный холодильник;
 4 – лодочка с высушиваемым веществом;
 5 – колба с жидкостью; 6 – кран

с осушаемым веществом. В колбу (3) наливают жидкость, нагревают ее и парами жидкости обогревают корпус пистолета. Сушилку соединяют с ретортообразной колбой, в которой находится осушитель (адсорбент) и создают пониженное давление с помощью водоструйного насоса.

Жидкие вещества чаще всего высушивают с помощью твердых неорганических веществ, которые образуют с водой кристаллогидраты, но не взаимодействуют с осушаемым веществом и растворителем. Для различных классов органических соединений подобраны соответствующие осушители (табл. 15). Для осушки жидкость (или раствор) наливают в плоскодонную колбу, закрывают горло колбы пробкой, встряхивают с небольшим количеством осушителя (не более 3% от массы раствора) и

оставляют на несколько часов. После окончания сушки жидкость фильтруют или сливают декантацией (см. с. 204).

Для наиболее полного высушивания, так называемого **абсолютирования**, применяют осушители, необратимо реагирующие с водой. Так, для получения абсолютно безводного этанола его сначала кипятят со свежепрокаленным кальций-оксидом, а затем обрабатывают металлическим магнием или натрием и перегоняют.

3. Физические методы разделения и очистки органических веществ

Многие органические реакции протекают в среде растворителя или в присутствии катализатора через промежуточные стадии и часто по нескольким конкурирующим направлениям. Поэтому в органическом синтезе целевой продукт редко получают сразу в чистом виде. Обычно в смеси после реакции наряду с основным продуктом могут содержаться:

а) вещества, образующиеся вместе с целевым продуктом в ходе основной реакции; б) вещества, образующиеся на промежуточных стадиях; в) продукты побочных процессов; г) непрореагировавшие исходные вещества; д) катализаторы; е) растворители.

Поэтому химик-синтетик в процессе работы решает две задачи:

- синтез целевого соединения;
- выделение продукта из сложной реакционной смеси и его очистка от загрязняющих примесей.

Вторая задача зачастую оказывается не менее, а более сложной и трудоемкой, чем сам синтез.

Для выделения и очистки целевого продукта можно использовать методы, основанные на различии в физических или химических свойствах компонентов смеси. Ознакомление с методами, позволяющими получить максимально чистый целевой продукт, и экспериментальное освоение этих методов являются важной составной частью подготовки химика-синтетика для работы в лаборатории органического синтеза.

3.1. Перегонка

Перегонка является одним из наиболее часто используемых методов выделения органических веществ из жидкой смеси и их очистки. Перегонка представляет собой процесс, при котором вещества, входящие в состав смеси, при нагревании переходят в парообразное состояние. Пары отводятся в холодильник, где они конденсируются, а образующийся конденсат собирается в приемнике.

По условиям проведения различают несколько типов перегонки: а) при атмосферном давлении; б) с водяным паром; в) при пониженном давлении.

3.1.1. Простая перегонка при атмосферном давлении. Простая перегонка используется для веществ, не разлагающихся при температуре кипения. Она основана на существенном различии температур кипения соединений, входящих в состав перегоняемой смеси. **Температурой кипения** жидкости называется температура, при которой давление пара жидкости в каждой точке над ее поверхностью равно атмосферному. Для индивидуального вещества температура кипения является одной из важнейших констант, характеризующих его чистоту.

Простая перегонка при атмосферном давлении применяется для:

– отделения жидкости от растворенных в ней твердых или нелетучих веществ;

– разделения смесей жидких веществ, температуры кипения которых значительно отличаются друг от друга (удовлетворительное разделение возможно при условии, что разница в температурах кипения перегоняемых жидкостей составляет не менее 80°C);

– проверки чистоты синтезированного вещества и его идентификации.

Посуда для перегонки при атмосферном давлении. Простая перегонка проводится из колбы Вюрца (рис. 12) – круглодонной колбы, снабженной отводной трубкой для отвода паров кипящего вещества в холодильник. Колбу Вюрца следует подбирать в зависимости от температуры кипения жидкости и ее количества. При перегонке **низкокипящих** легколетучих веществ пользуются колбами с **высоким отводом**; в случае перегонки **высокикипящих** веществ ($T_{\text{кип.}} > 150^\circ\text{C}$) – с **низким отводом**. Важен также правильный выбор объема колбы Вюрца: жидкость должна занимать от 1/2 до 2/3 объема ее шарообразной части. Использование колб большого объема для перегонки малых количеств жидкости неизбежно ведет к значительным потерям вещества: после перегонки в колбе остается определенное количество жидкости в результате конденсации заполняющих ее паров. Кроме того, вследствие перегрева возможно также разложение части вещества.

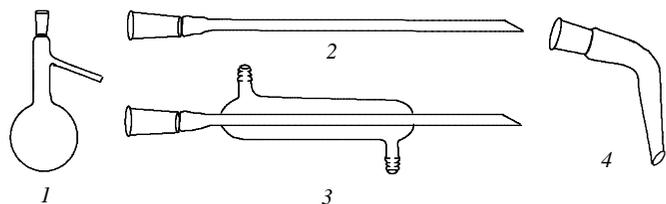


Рис. 12. Посуда для перегонки при атмосферном давлении:
1 – колба Вюрца; 2 – воздушный холодильник; 3 – холодильник Либиха;
4 – алонж

В настоящее время вместо колб Вюрца используют сборные варианты – круглодонные колбы и различные насадки.

Конденсация паров жидкости при перегонке осуществляется в холодильниках (рис. 12). **Холодильник**, из которого конденсат направляется

в приемник, называется **прямым** или **нисходящим**. Ниже приведены типы нисходящих холодильников, температурные условия их применения и виды охлаждающих агентов:

холодильник Либиха	до 120°C	проточная вода
холодильник Либиха	120°C–150°C	непроточная вода
воздушный холодильник	выше 150°C	окружающий воздух

Жидкости, кипящие выше 300°C, перегоняют без холодильника, его функцию выполняет отводная трубка колбы Вюрца.

Для уменьшения потери вещества за счет испарения к холодильнику Либиха присоединяется алонж (рис. 12), через который конденсат поступает в приемник. В случае применения воздушного холодильника алонжем не пользуются.

Перед перегонкой часто с целью очистки целевого продукта проводят его промывку водой, водными растворами кислот, оснований и др. При этом образуются два несмешивающихся слоя жидкости (см. с. 227). Для их разделения используют **делительные воронки**: цилиндрические, шарообразные или грушевидные (рис. 13) вместимостью 100, 250, 500 или 1000 мл.

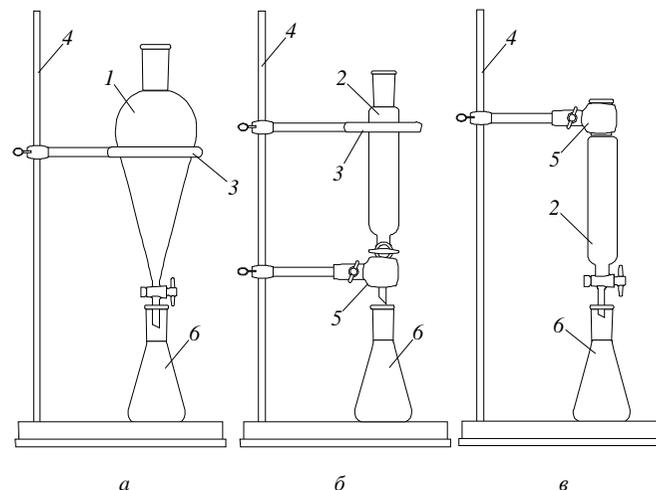


Рис. 13. Делительные воронки и способы их крепления:
1 – грушевидная делительная воронка; 2 – цилиндрическая делительная воронка;
3 – кольцо; 4 – штатив; 5 – малая лапка; 6 – коническая колба (приемник)

Осушители, используемые для различных классов органических соединений

Высушиваемые соединения	Рекомендуемые осушители
1. Алканы, арены; простые эфиры	Кальций-хлорид, натрий-сульфат, магний-сульфат, натрий металлический, фосфор(V)-оксид
2. Галогеналканы, галогенарены	Кальций-хлорид, натрий-сульфат, магний-сульфат, фосфор(V)-оксид
3. Спирты	Калий-карбонат, натрий-сульфат, магний-сульфат, кальций-оксид
4. Альдегиды и кетоны	Натрий-сульфат, магний-сульфат
5. Амины и другие органические основания	Калия-гидроксид, натрий-гидроксид, кальций-оксид, калий-карбонат
6. Карбоновые кислоты	Натрий-сульфат, магний-сульфат
7. Сложные эфиры	Натрий-сульфат, магний-сульфат
8. Простые эфиры	Кальций-хлорид, натрий-сульфат, магний-сульфат, натрий металлический, фосфор(V)-оксид
9. Нитросоединения	Кальций-хлорид, натрий-сульфат, магний-сульфат

При выборе размера делительной воронки следует исходить из того, что она должна быть заполнена не более чем на 2/3. Нижний конец цилиндрической делительной воронки при креплении ее в штативе вставляется в стационарно зафиксированную лапку, зажатую до упора, а верхняя часть удерживается металлическим кольцом (рис. 13, б). Диаметр кольца должен быть больше диаметра воронки, чтобы она свободно вынималась из крепления. Под кран подставляется коническая колба соответствующей вместимости. Если используется делительная воронка небольшого размера – вместимостью 250 мл и менее, то ее можно закрепить малой лапкой за горлышко (рис. 13, в).

Делительные воронки часто используются как капельные для медленного внесения жидких веществ при проведении химических реакций. Соответствующие способы крепления таких воронок в собранном приборе показаны на рис. 22–25.

Высушивание перегоняемых жидкостей. Перед перегонкой органические жидкости, содержащие влагу, должны быть тщательно высушены. Вода со многими органическими соединениями образует азеотропные смеси, которые отгоняются при более низкой температуре, чем чистое вещество. В этом случае потери основного продукта могут быть значительными, так как большая часть его может отогнаться с водой в виде *предгона*. Для обезвоживания часто используют неорганические соли, которые способны поглощать воду за счет образования кристаллогидратов или благодаря химическому взаимодействию с водой. Применяются обычно такие осушители, которые химически не взаимодействуют с высушиваемым веществом и удаляют воду, по возможности, быстро и полностью. Наиболее часто используемые осушители для определенных классов органических соединений приведены в табл. 15.

Осушители применяются в виде плавленных и прокаленных гранул диаметром 3–10 мм. Высушивание проводится в плоскодонных колбах, плотно закрытых пробками, при периодическом перемешивании. Осушитель следует применять в небольшом количестве (до 3% от массы раствора), чтобы *уменьшить потери вещества за счет его адсорбции*.

Если при высушивании в колбе появляется водный слой, органическую жидкость отделяют с помощью делительной воронки, переливают в сухую колбу и добавляют свежий осушитель.

Высушивание вещества можно считать законченным, если через 30–40 мин гранулы осушителя будут свободно перекатываться по дну колбы. Иногда рекомендуется жидкость с осушителем оставлять на ночь. При необходимости ускорения высушивания можно провести смену осушителя: жидкость сливают с отработанного осушителя в другую сухую колбу со свежим осушителем и повторяют процедуру.

Перед перегонкой жидкость следует отделить от осушителя либо *декантацией* (сливанием с осадка), либо *фильтрованием* через складчатый бумажный фильтр (см. рис. 8). Это необходимо, так как при нагревании большинство кристаллогидратов выделяет кристаллизационную воду, которая вновь окажется в органическом веществе.

Порядок сборки приборов. Для простой перегонки жидкостей при атмосферном давлении применяют приборы, изображенные на рис. 14–15.

При сборке прибора с помощью резиновых пробок следует помнить, что, соединяя части прибора, необходимо держать руки возможно ближе к месту соединения.

Сборку прибора удобнее производить в следующем порядке:

– с помощью малой лапки закрепляют на штативе над нагревательным прибором колбу Вюрца, зажимая ее горло выше отводной трубки. Следует помнить, что при нагревании стекло расширяется, поэтому

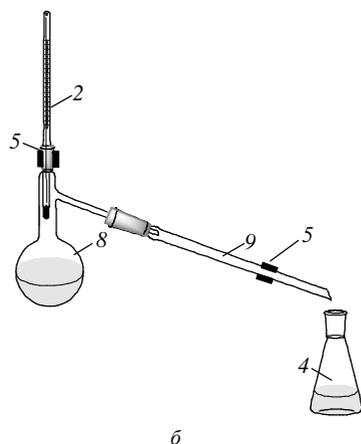
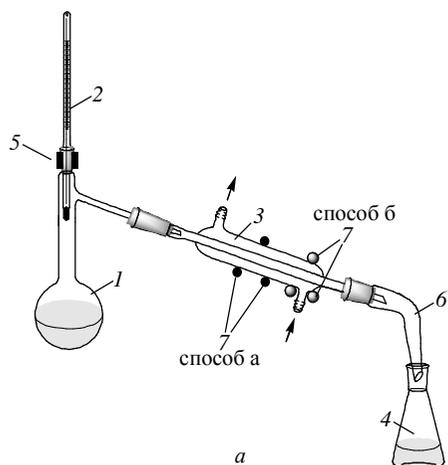


Рис. 14. Прибор для простой перегонки низкокипящих (а) и высококипящих (б) жидкостей:

- 1 – колба Вюрца с высоким отводом;
- 2 – термометр; 3 – холодильник Либиха;
- 4 – колба коническая; 5 – малая лапка;
- 6 – алонж; 7 – большая лапка (●● – способ крепления а; ○○ – способ крепления б);
- 8 – колба Вюрца с низким отводом;
- 9 – холодильник воздушный

не следует зажимать лапку слишком сильно. Между дном колбы Вюрца и нагревательным прибором должен быть воздушный зазор;

- заливают в колбу высушенную жидкость, предварительно отделив ее от осушителя;

- в жидкость вносят центры кипения – «кипяильники» – 2–3 кусочка пористого фарфора или глиняной тарелки. В процессе кипения жидкости из «кипяильников» мельчайшими пузырьками выходит воздух, обеспечивая спокойное и равномерное кипение. **Центры кипения следует вносить только в холодную, а не в уже нагретую до кипения жидкость**, так как это может привести к выбросу жидкости из колбы. Если перегонка прервана, следует добавить новые центры кипения;

- закрепляют в штативе холодильник параллельно отводной трубке колбы Вюрца, используя большую лапку (на рис. 14, а приведены два способа крепления холодильника с помощью большой лапки); резиновый шланг холодильника Либиха присоединяется к крану подачи воды. Вода в рубашку

холодильника должна поступать всегда через нижний отвод, т. е. двигаться **навстречу конденсируемому парам**. В противном случае вода не заполнит весь холодильник и поступающие пары полностью не конденсируются;

- ослабив лапку, надвигают холодильник на отводную трубку с пробкой, затем фиксируют холодильник, вновь зажав лапку. Конец отводной трубки должен войти в растроб холодильника. В этом случае загрязнение продукта за счет контакта паров с пробкой будет минимальным;

- соединяют алонж с холодильником с помощью пробки;

- устанавливают колбу-приемник на нужную высоту с помощью кольца или специальной подставки, конец алонжа должен свободно опускаться в приемник; **соединять алонж с приемником с помощью пробки запрещено, прибор должен иметь сообщение с атмосферой**;

- вставляют термометр; верхний обрез ртутного шарика должен находиться **на 0,5 см ниже** отводной трубки колбы Вюрца, чтобы шарик термометра полностью омывался парами перегоняемой жидкости;
- подают воду в холодильник, затем включают нагреватель (**только с разрешения преподавателя**).

Для перегонки высококипящих жидкостей собирают прибор, показанный на рис. 14, б. Для сохранения тепла колбу Вюрца целесообразно прикрыть стеклотканью.

При перегонке малых количеств веществ используют модифицированный прибор (рис. 15).

Процесс перегонки. Прежде чем начинать перегонку, следует убедиться, что внутреннее пространство прибора соединяется с атмосферой. Перед началом перегонки готовят два сухих стеклянных приемника для предгона и целевого продукта, последний взвешивают.

Предгон – это примеси, имеющие более низкую температуру кипения, чем основное вещество, и отгоняющиеся в самом начале перегонки вместе с небольшим количеством основного вещества. В практике предгон называют низкокипящей фракцией.

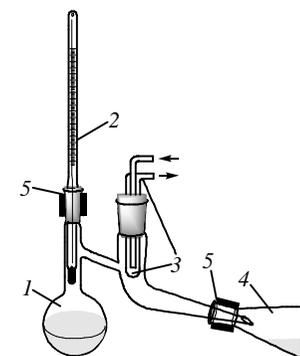


Рис. 15. Прибор для перегонки полумикроколичеств веществ: 1 – перегонная колба с алонжем; 2 – термометр; 3 – «пальчиковый» холодильник; 4 – колба коническая; 5 – малая лапка

В зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости колбу нагревают либо на водяной бане (температура кипения ниже 80°C), либо на закрытой электрической плитке, колбонагревателе или с помощью газовой горелки через рассекатель пламени.

За ходом перегонки наблюдают по термометру, показывающему температуру уходящих паров (но не температуру жидкости!). Если перегоняется чистое вещество, то температура паров должна оставаться постоянной. Для поддержания такого режима скорость перегонки должна быть строго фиксирована: **в приемник не должно поступать более 1–2 капель дистиллята в секунду**. В начальный период перегонки температура обычно бывает ниже ожидаемой, так как отгоняется низкокипящая фракция. После того как температура перегонки установится, приемник для предгона заменяют приемником для основного вещества. Допустимо отклонение в показаниях термометра от справочных данных на 1–3°C. Это может быть обусловлено колебаниями атмосферного давления, присутствием воды (при недостаточно эффективном высушивании) и других примесей.

При резком и значительном повышении температуры перегонку прекращают. **Не следует отгонять досуха – в колбе должно оставаться 1–2 мл жидкости.**

По окончании перегонки выключают нагреватель, воду; после остывания перегонной колбы прибор разбирают в порядке, обратном сборке. Приемник с целевым веществом взвешивают, определяют показатель преломления (см. с. 185), приемник снабжают этикеткой и сдают преподавателю.

На этикетке следует указать название вещества, его массу, полученные константы, а также фамилию, группу и дату выполнения работы. Ниже приведен образец оформления этикетки для синтезированного препарата:

БУТИЛБРОМИД
 Масса 10 г
 $T_{\text{кип.}}$ 98–101°C
 n_D^{20} 1,4398
 Иванов С. Н., 2 гр., ТОВ
 12.04.2006

Перегонка с дефлегматором.

Для разделения смеси низкокипящих веществ, температуры которых близки, применяют фракционную перегонку, для чего в обычном приборе для простой перегонки заменяют колбу Вюрца на круглодонную колбу без отвода, в которую устанавливают дефлегматор (рис. 16).

В дефлегматоре за счет охлаждения наружным воздухом и большого количества стеклянных выступов-контактов часть паров перегоняемой смеси конденсируется, причем конденсат содержит преимущественно менее летучее вещество, пары же обогащены более летучим компонентом. Когда стекающий вниз конденсат (флегма) соприкасается с поднимающимися парами, происходит абсорбция и дополнительная конденсация высококипящего вещества. В результате в холодильник поступают пары, обогащенные низкокипящим компонентом, а конденсирующиеся менее летучие компоненты (флегма) стекают обратно в перегонную колбу. Отсюда и возникло название дефлегматора.

Для разделения смеси на компоненты в процессе перегонки необходимо по мере изменения температуры кипения менять приемники, т. е. **делит конденсат на фракции**. Повторные перегонки каждой фракции в отдельности дадут возможность дальнейшего более четкого разделения компонентов смеси.

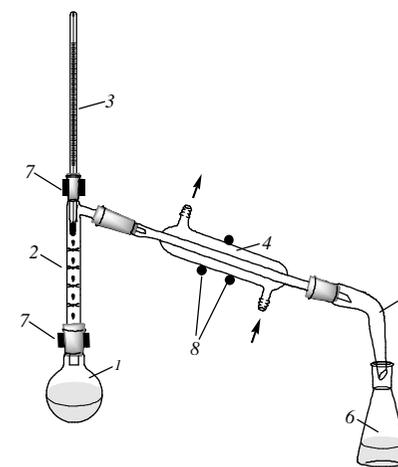


Рис. 16. Прибор для перегонки с дефлегматором:
 1 – колба круглодонная; 2 – дефлегматор;
 3 – термометр; 4 – холодильник Либиха;
 5 – алонж; 6 – колба коническая;
 7 – малая лапка; 8 – большая лапка

Контрольные вопросы

1. На различии в каких свойствах соединений основана перегонка как метод разделения и очистки веществ? 2. По каким признакам можно отличить перегонку смеси от перегонки индивидуального вещества? 3. В каких колбах обычно перегоняют высококипящие жидкости и в каких – низкокипящие? 4. Почему перед перегонкой необходимо

высушивание органического вещества? Каким образом это можно сделать? 5. Как отделить перегоняемое вещество от осушителя? 6. В каких случаях при перегонке жидкостей используется холодильник Либиха, а в каких – воздушный холодильник? 7. Каково назначение «кипяильников»? Когда их следует вносить в жидкость? 8. Каков оптимальный начальный объем жидкости в перегонной колбе и почему? 9. Как установить термометр при перегонке? 10. На какую длину вставляется отводная трубка колбы Вюрца в холодильник? 11. Зачем при перегонке на конец холодильника надевают алонж? Всегда ли он необходим? 12. Что представляет собой «предгон»? 13. С какой скоростью проводится перегонка? Когда следует ее заканчивать? 14. В каком случае при перегонке используется дефлегматор? 15. По каким критериям судят о степени чистоты полученного препарата (см. с. 184)?

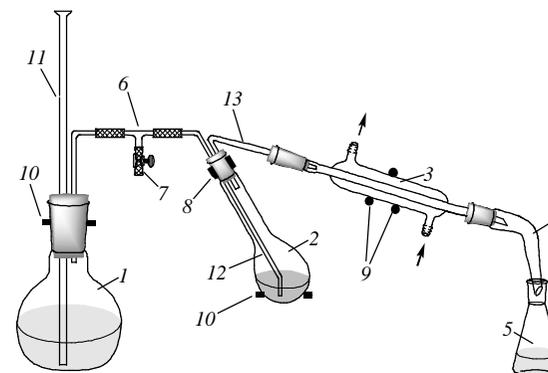


Рис. 17. Прибор для перегонки с водяным паром:
 1 – парообразователь; 2 – колба для перегонки с водяным паром (колба Кьельдаля);
 3 – холодильник Либиха; 4 – алонж; 5 – приемник; 6 – тройник; 7 – зажим;
 8 – малая лапка; 9 – большая лапка; 10 – кольцо; 11 – предохранительная трубка;
 12 – трубка для подачи пара; 13 – отвод пара

3.1.2. Перегонка с водяным паром. Перегонка с водяным паром применяется для: 1) выделения из смеси высококипящих веществ, которые разлагаются при температуре кипения; 2) очистки веществ, загрязненных большим количеством смолообразных примесей; 3) разделения неионных и ионных соединений, из которых последние обычно с паром не перегоняются. Основное условие этого процесса – отгоняемые с водяным паром вещества не должны смешиваться с водой или химически с ней взаимодействовать.

Температура кипения смеси двух несмешивающихся жидкостей всегда ниже температуры кипения каждого из компонентов, так как суммарное давление насыщенных паров смеси больше давления насыщенных паров отдельного компонента. Значит, высококипящее вещество, разлагающееся при температуре кипения, с водяным паром будет перегоняться при температуре ниже 100°C.

Порядок сборки прибора. Перегонка с водяным паром проводится в приборе, схема которого приведена на рис. 17.

а) Пар получают в парообразователе, снабженном предохранительной трубкой для выравнивания давления и доходящей почти до дна. Количество воды не должно превышать 2/3 объема парообразователя;

б) перегоняемое вещество наливают в большую круглодонную длинногорлую колбу (0,5–1 л) не более чем на 1/3 ее объема. **Стеклоанальная трубка, через которую подводится пар, должна доходить почти до дна колбы, но не упираться в дно.** Колбу располагают наклонно (угол 60° к плоскости стола), чтобы летящие при перегонке вверх брызги не попали на отводящую пар трубку. Эта трубка должна входить в холодильник на 3–4 см;

в) между парообразователем и перегонной колбой вставляют стеклянный тройник, на боковой отвод которого надевают резиновую трубку с зажимом для регулирования подачи пара. Перед началом работы зажим открывают. Расстояние от парообразователя до колбы должно быть минимальным;

г) для перегонки с водяным паром следует применять только эффективные длинные холодильники, так как теплота конденсации водяного пара очень велика. Холодильник должен обеспечивать не только конденсацию пара, но и охлаждение конденсата до комнатной температуры;

д) **в случае перегонки с водяным паром кристаллизующегося в холодильнике вещества алонжем не пользуются** и конденсат собирают в стакан.

Проведение перегонки. Воду в парообразователе нагревают до кипения и появления сильной струи пара, затем зажим закрывают и направляют пар в перегонную колбу. **Если в процессе перегонки конденсат не успевает охладиться (установка «парит»), следует открыть зажим на тройнике и часть пара отвести «на сброс» или уменьшить пламя горелки.**

При перегонке больших объемов жидкостей перегонную колбу целесообразно предварительно подогреть. Это позволяет избежать чрезмерного увеличения в ней объема жидкости за счет конденсации водяных паров.

Если с водяным паром перегоняется твердое вещество, которое кристаллизуется в холодильнике, то периодически выключают на короткое время подачу воды в холодильник, чтобы сильной струей пара расплавить образовавшиеся кристаллы. При этом нельзя допускать, чтобы установка «парила».

Признаком окончания перегонки служит появление прозрачного дистиллята (чистой воды). Если перегоняемое вещество имеет заметную растворимость в воде (например, анилин), следует собрать еще небольшое количество прозрачного дистиллята (около 100 мл).

После окончания перегонки прежде всего открывают зажим и лишь после этого гасят горелки, тем самым устраняя опасность втягивания жидкости из перегонной колбы в парообразователь.

В приемнике после перегонки обычно получают два слоя: воду и органическое вещество. Последнее отделяют от воды в делительной воронке, сушат и перегоняют для окончательной очистки. Иногда для уменьшения потерь вещества за счет его частичной растворимости в воде применяют высаливание (см. с. 224) и экстракцию (см. с. 223).

Контрольные вопросы

1. В каких случаях применяется перегонка с водяным паром?
2. Поясните назначение предохранительной трубки.
3. Как правильно установить колбу для перегонки?
4. В каких случаях и почему необходимо подогревать перегонную колбу во время перегонки?
5. Когда и как следует заканчивать перегонку?
6. Какие необходимо принять меры, если установка «парит»?
7. В чем особенности сборки прибора и проведения перегонки с водяным паром кристаллизующихся веществ?

3.1.3. Перегонка при пониженном давлении. Органические вещества, имеющие высокую температуру кипения ($> 150^{\circ}\text{C}$) и разлагающиеся при этой температуре полностью или частично, перегоняют при пониженном давлении. В условиях вакуума температура кипения понижается, и разложения вещества удается избежать. Известно, что уменьшение внешнего давления вдвое понижает температуру кипения на $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$, а понижение давления до 20 мм рт. ст. снижает температуру кипения вещества на $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$. Однако при этом снижается эффективность разделения.

Температуру кипения перегоняемого вещества при любом остаточном давлении определяют по номограмме (см. рис. 18).

Так, например, если вещество имеет температуру кипения 270°C при атмосферном давлении, то при остаточном давлении 20 мм рт. ст. (пониженное давление, которое достигается с помощью водоструйного насоса) температура кипения его составит $\sim 195^{\circ}\text{C}$

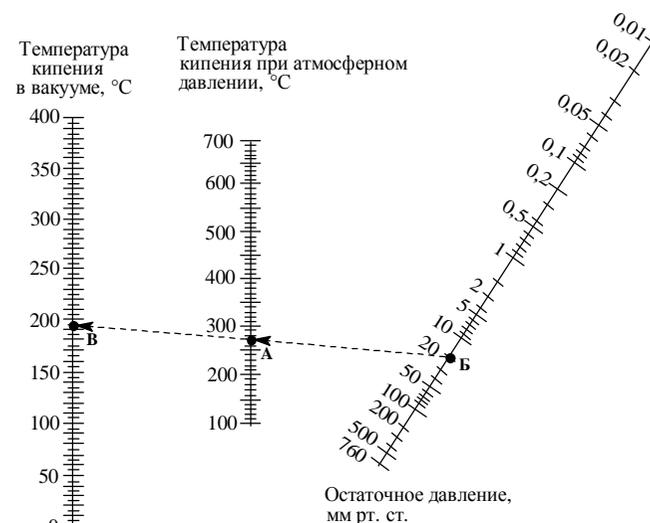


Рис. 18. Номограмма для определения температуры кипения веществ при различном давлении

Пониженное давление в установках создается вакуум-насосами: водоструйным или масляным ротационным. Простейшим из насосов является водоструйный, эффективность которого определяется скоростью тока воды в насосе и температурой воды. В зависимости от температуры воды водоструйный насос создает остаточное давление до $6\text{--}15$ мм рт. ст., а ротационные масляные насосы дают разрежение до $0,05\text{--}0,01$ мм рт. ст.

Для перегонки при пониженном давлении используют специальные цельнопаянные шаровидные или грушевидные перегонные колбы с насадкой или припаянным к ним дефлегматором.

В любую из применяемых при перегонке колб вставляют стеклянную трубку с оттянутым на конце капилляром, доходящим до дна. Проходящие через капилляр пузырьки воздуха или специально подаваемого

инертного газа создают равномерное перемешивание и кипение жидкости без перегрева и переброса. Если капилляр недостаточно тонок, на широкую часть капиллярной трубки надевают небольшой кусочек резиновой трубки с винтовым зажимом, с помощью которого регулируется подача воздуха в прибор.

Прибор для перегонки при пониженном давлении изображен на рис. 19.

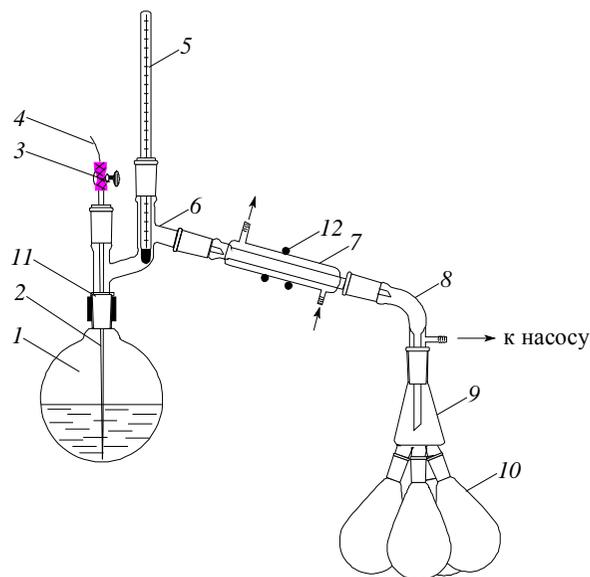


Рис. 19. Прибор для перегонки при пониженном давлении:

- 1 – перегонная колба; 2 – капилляр; 3, 4 – клапан Бунзена (приспособление для контролируемой подачи воздуха); 5 – термометр; 6 – насадка Кляйзена; 7 – холодильник Либиха; 8 – алонж; 9 – «паук»; 10 – приемники; 11 – малая лапка; 12 – большая лапка

В качестве приемников служат маленькие круглодонные колбы, соединенные с холодильником при помощи специального алонжа – «паука». Алонж – «паук» имеет несколько отводов: один – для соединения с вакуум-насосом, остальные – для соединения с приемниками. Использование «паука» позволяет собирать отдельные фракции, не прерывая процесса перегонки для смены приемника.

Для соединения всех частей прибора используют **толстостенные** резиновые шланги (толщина стенок 4–6 мм) и резиновые пробки. Лучше применять прибор на шлифах, так как в этом случае исключается загрязнение дистиллята за счет соприкосновения его с резиной. Пробки и трубки перед сборкой прибора должны быть **слегка** смазаны глицерином или вазелином и очень плотно прилегать к стеклу, иначе при работе насоса не будет создаваться требуемое остаточное давление.

Между прибором и насосом включают укороченный ртутный манометр (вакуумметр), предназначенный для измерения остаточного давления, и трехходовой стеклянный кран, обеспечивающий по желанию соединение прибора либо с насосом, либо с атмосферой. Между прибором и водоструйным насосом необходимо поставить также предохранительную склянку, чтобы в случае изменения давления в водопроводе избежать переброса воды из насоса в прибор и манометр.

Перегонку при пониженном давлении нужно проводить только в защитных очках или защитной маске, не снимая их до полного окончания перегонки и соединения прибора с атмосферой.

Проведение перегонки. Перед началом работы проверяют герметичность системы с помощью манометра. Для этого отвод «паука» соединяют с насосом и включают насос. Затем поворотом трехходового крана перекрывают сообщение прибора с атмосферой, закрывают зажимом подачу воздуха через капилляр и открывают кран на манометре. Если прибор не дает нужного разряжения, т. е. где-то происходит подсос воздуха в систему, необходимо проверить герметичность всех узлов прибора по отдельности (смазать пробки или шлифы, плотнее соединить каждую часть и т. д.). Выравнивание давления в приборе с атмосферным происходит в обратном порядке по сравнению с включением. Сначала закрывают кран у манометра, затем **постепенно открывают** зажим на капиллярной трубке и трехходовой кран для впуска воздуха в систему. После этого выключают насос.

Затем перегонную колбу наполняют жидкостью не более чем на 1/2 ее объема через воронку, вставленную в «боковое» горло насадки Кляйзена ниже ее отвода. «Боковое» горло закрывают пробкой с термометром и включают насос. Трехходовым краном перекрывают сообщение прибора с атмосферой, закрывают зажим на капиллярной трубке так, чтобы **через капилляр воздух проходил со скоростью 5–6 пузырьков в секунду**, и открывают кран у манометра. После того как установится постоянный вакуум в системе, можно начинать нагрев колбы (кран у манометра закрывают).

Нагревание колбы следует вести в *бане (водяной, масляной, песчаной)*, температуру которой измеряют закрепленным на штативе и опущенным в баню термометром. Колба должна быть погружена ниже уровня жидкости в бане. Не следует нагревать колбу на асбестовой сетке, так как при этом происходит местный перегрев жидкости, вызывающий толчки и подбрасывание перегоняемой жидкости в колбе.

Скорость перегонки *не должна превышать 1–2 капли в секунду*. В процессе перегонки при достижении нужных температур собирают отдельные фракции, меняя приемники поворотом «паука» (при отборе каждой фракции проверяют манометром остаточное давление).

Нельзя перегонять вещество досуха.

После окончания перегонки прекращают нагревание, *дают колбе охладиться*, закрывают кран манометра и *осторожно* впускают воздух в прибор через капилляр. Затем медленно открывают трехходовой кран, соединяющий прибор с атмосферой, и осторожно открывают кран манометра, наблюдая за тем, чтобы ртуть в запаянном колене манометра поднималась также *медленно*. После впуска воздуха выключают насос. *Нельзя выключать насос до впуска в прибор воздуха*. При работе с водоструйными насосами преждевременное отключение насоса приводит к затягиванию воды в предохранительную склянку и в перегонную систему.

Когда давление в приборе уравнилось с атмосферным, закрывают кран манометра и разбирают прибор в следующем порядке: 1) отсоединяют приемники; 2) отсоединяют перегонную колбу, из которой *сначала* вынимают термометр, затем капилляр.

Особое правило: нельзя создавать пониженное давление в перегонной колбе, содержащей горячую жидкость. Например, после отгонки растворителя необходимо сначала *охладить* оставшееся вещество и лишь после этого можно включать насос.

3.2. Перекристаллизация

Перекристаллизация – важнейший метод очистки твердых веществ, который основан на *различной растворимости* в подходящем растворителе основного вещества и загрязняющих его примесей при одной и той же температуре.

При выборе растворителя для перекристаллизации необходимо пользоваться следующими правилами:

1) растворитель должен хорошо растворять примеси на холоду и при нагревании;

2) растворимость очищаемого вещества на холоду должна быть небольшой и резко возрастать с повышением температуры;

3) растворитель не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом;

4) растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов при высушивании;

5) температура кипения растворителя должна быть ниже температуры плавления очищаемого веществ не менее чем на 10–15°C.

Следует однако отметить, что в лабораторном практикуме студент обычно не проводит эксперимент по подбору растворителя для перекристаллизации. Подходящий растворитель указывается в прописи соответствующего синтеза.

Суть процесса перекристаллизации как метода очистки состоит в следующем: а) вначале готовят насыщенный раствор очищаемого вещества в кипящем растворителе, при этом переходят в раствор и загрязняющие его примеси; б) затем проводят кристаллизацию вещества путем охлаждения раствора, в результате очищаемое вещество вследствие плохой растворимости в данном растворителе при низкой температуре выпадает в осадок, а примеси остаются в растворе; в) выпавшие кристаллы отделяют от раствора, содержащего примеси, путем фильтрования; г) очищенное вещество высушивают и определяют степень его чистоты.

Следует также добавить, что перекристаллизация более эффективна как метод очистки, чем простая промывка вещества тем же растворителем на воронке Бюхнера или фильтра Шотта. При промывке примеси удаляются только с поверхности кристаллов, а при перекристаллизации вследствие растворения кристаллов они полностью переходят в раствор и удаляются при последующем фильтровании охлажденной смеси.

Проведение перекристаллизации.

Приготовление насыщенного раствора. Это самая ответственная операция при перекристаллизации, которую следует проводить очень внимательно, *не допуская избытка растворителя*. Использование избыточного количества растворителя приведет к получению разбавленного раствора, что обусловит относительно большие потери очищаемого вещества, которое при кристаллизации останется в фильтрате (маточном растворе).

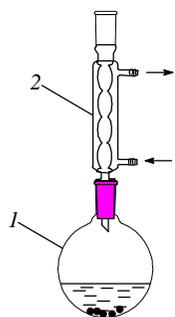


Рис. 20. Прибор для приготовления насыщенного раствора в кипящем органическом растворителе при перекристаллизации: 1 – круглодонная колба; 2 – обратный холодильник

а) **Приготовление насыщенного раствора в кипящем органическом растворителе** проводят в приборе, состоящем из круглодонной колбы соответствующей вместимости и обратного холодильника (рис. 20).

Если в процессе работы жидкость нагревают, то с целью исключения ее потерь за счет испарения реакционный сосуд снабжают **обратным** холодильником. Нагретые пары в нем охлаждаются, а конденсат возвращается в колбу. Наиболее эффективными являются шариковые холодильники. При перекристаллизации нагревание ведется, как правило, на водяной бане. Если в качестве растворителя, используется органический растворитель, кипящий выше 80 °С, нагревание проводят на металлической сетке с помощью газовой горелки или на электрической плитке с закрытой спиралью.

Очищаемое вещество помещают в круглодонную колбу и добавляют растворитель **в небольшом**

количестве, явно недостаточном для полного растворения (растворитель должен только покрыть кристаллическую массу). Бросив в смесь «кипяильники» (3–4 кусочка), нагревают ее **до кипения**. Если вещество при кипении в течение 1 мин не растворилось, через химическую воронку, вставленную в обратный холодильник, периодически добавляют растворитель малыми порциями (2–5 мл) до полного растворения вещества, **каждый раз доводя смесь до кипения**. При этом необходимо избегать длительного кипячения, так как некоторые органические вещества при нагревании разлагаются. Содержимое колбы периодически перемешивают, взбалтывая круговыми движениями.

Если полученный раствор окрашен в темный цвет из-за присутствия смолистых веществ или окрашенных примесей, его следует обработать порошком активированного угля, который адсорбирует эти примеси. Для этого раствор охлаждают до 40–50 °С, поднимают обратный холодильник, вносят в колбу небольшое количество (на кончике шпателя) активированного угля и смесь кипятят 15–20 мин. Следует брать очень малые количества угля, так как он может адсорбировать и очищаемое вещество. Нельзя добавлять активированный уголь к на-

гретому раствору, так как это вызывает бурное вскипание жидкости, что может привести к ее выбросу.

б) **Приготовление насыщенного раствора в кипящей воде**. Очищаемое вещество помещают в стакан, приливают воду в небольшом количестве (недостаточном для полного растворения), вносят центры кипения и, перемешивая стеклянной палочкой, нагревают **до кипения** на металлической сетке. Если вещество при кипении в течение 1 мин не растворилось, **продолжая перемешивание**, небольшими порциями добавляют предварительно нагретую во втором стакане **горячую воду** до полного растворения вещества.

Фильтрация с обогревом. Если в горячем насыщенном растворе присутствуют нерастворимые примеси или активированный уголь, раствор необходимо как можно быстрее профильтровать для их удаления. Фильтрацию проводят через складчатый фильтр (см. рис. 8), помещенный в воронку с коротким кончиком и с обогревом (так называемая воронка для горячего фильтрования) или через предварительно нагретую воронку Бюхнера.

В случае использования органических растворителей во время фильтрования следует погасить все газовые горелки, находящиеся поблизости.

Кристаллизация. Кристаллизацию вещества проводят путем охлаждения насыщенного раствора. При использовании органического растворителя горячий раствор лучше сразу же **перелить в химический стакан**, из которого кристаллы легче перенести на фильтр. Охлаждать раствор следует медленно, так как при быстром охлаждении образуются мелкие кристаллы, обладающие большой удельной поверхностью и способные адсорбировать из раствора большое количество примесей. Для полноты выпадения кристаллов сосуд помещают в холодную воду или охлаждающую смесь на 20–40 мин.

У органических веществ велика склонность к образованию перенасыщенных некристаллизующихся растворов. В этом случае кристаллизацию можно вызвать внесением «затравки» (нескольких кристаллов того же вещества) или трением оплавленной стеклянной палочки о внутреннюю стенку сосуда, а также добавляя осадитель.

Отделение кристаллов от маточного раствора. Выпавшие кристаллы целевого вещества отфильтровывают от маточного раствора на воронке Бюхнера или стеклянном фильтре Шотта, вставленных в колбу Бунзена (рис. 9), с помощью водоструйного насоса при пониженном

давлении. На дно воронки Бюхнера помещают бумажный фильтр, вырезанный по размеру дна воронки. Фильтр должен быть на 1–2 мм меньше внутреннего диаметра воронки и закрывать все отверстия дна, но не прилегать к стенкам воронки. **Размер воронки должен соответствовать количеству осадка:** кристаллы должны полностью покрывать поверхность фильтра.

При фильтровании на воронке Бюхнера необходимо соблюдать следующую последовательность операций:

– подключить водоструйный насос с помощью резинового шланга к колбе Бунзена;

– смочить растворителем бумажный фильтр, помещенный в воронку;

– включить водоструйный насос и плотно присосать к воронке бумажный фильтр;

– постепенно выливая фильтруемую смесь в воронку, отфильтровать осадок от маточного раствора; в конце фильтрования осадок отжать на фильтре стеклянным «гвоздиком» или плоской стороной стеклянной пробки до тех пор, пока не перестанут стекать капли маточного раствора;

– если требуется промывка кристаллов растворителем, то, отсоединив вакуумный шланг, осадок нужно **пропитать**, перемешивая его с небольшим количеством **охлажденного** растворителя (2–5 мл), затем, снова подсоединив к насосу, отфильтровать растворитель и отжать осадок;

– отсоединить насос от колбы Бунзена и закрыть воду.

Высушивание перекристаллизованного вещества. Отжатые кристаллы переносят в чашку Петри, прикрывают сверху листом фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе в течение нескольких часов или оставляют до следующего занятия. Термически устойчивые вещества можно высушивать в сушильном шкафу при температуре более низкой (на 40–50°C), чем температура плавления высушиваемого вещества.

Контрольные вопросы

1. Различие в каких свойствах твердых веществ лежит в основе перекристаллизации как метода очистки? 2. Какие стадии включает процесс перекристаллизации? На какой из них разделяются примеси и основное вещество? 3. Какая посуда используется для проведения перекристаллизации из воды, а какая – из органических

растворителей? 4. Почему и каким образом готовят насыщенный раствор вещества при температуре кипения растворителя? 5. Каким образом удаляются нерастворимые примеси из насыщенного раствора? 6. С какой целью вносят активированный уголь в раствор? 7. Каким образом осуществляется кристаллизация насыщенного раствора? 8. Как отделяют кристаллы от маточного раствора и проводят промывание осадка на фильтре? 9. По какому критерию можно оценить степень чистоты полученного вещества (см. с. 186)?

3.3. Возгонка

Возгонка (сублимация) – это процесс испарения твердого вещества с последующей конденсацией пара в твердое состояние, минуя жидкую фазу. Этим методом пользуются для очистки твердых веществ, которые имеют достаточно большое давление пара при температуре ниже температуры их плавления. Возгонка как метод очистки используется прежде всего в тех случаях, когда вещество, подлежащее очистке, загрязнено смолистыми или трудноотделимыми примесями или когда трудно подобрать подходящий растворитель для перекристаллизации.

Основное преимущество этого метода заключается в снижении потери очищаемого вещества и в более полной степени очистки. Кроме того, метод возгонки позволяет очищать очень малые количества вещества.

Для возгонки часто используют простейший прибор, который состоит из фарфоровой чашки и поставленной на нее стеклянной воронки (рис. 21). Диаметр воронки должен быть немного меньше диаметра чашки. Носик воронки неплотно закрывают ватным тампоном. Для нагревания используют слабое пламя

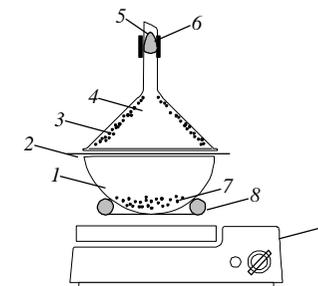


Рис. 21. Прибор для возгонки твердых веществ:
1 – фарфоровая чашка; 2 – лист фильтровальной бумаги;
3 – химическая воронка;
4 – возгоняемое вещество;
5 – ватный тампон; 6 – малая лапка для крепления воронки; 7 – возгоняемое вещество; 8 – кольцо для установки чашки; 9 – электроплитка

газовой горелки (высота 3–5 см) или маленькую плитку с закрытой спиралью.

Чтобы сублимат при возгонке не попал обратно в чашку, ее покрывают круглым бумажным фильтром, в котором проделывают 20–30 отверстий (1–1,5 мм). Диаметр фильтра должен быть на 1–2 см больше диаметра фарфоровой чашки.

Возгонку обычно проводят под тягой!

Прибор собирают в следующем порядке: а) на штатив ставится нагреватель (плитка или горелка); б) чашка с предварительно **высушенным и измельченным** возгоняемым веществом (обычно 1–2 г) устанавливается на кольцо, закрепленное в штативе таким образом, чтобы дно чашки находилось на расстоянии **2–5 см** от поверхности плитки или верхнего конца пламени горелки; в) на чашку кладут подготовленный заранее бумажный фильтр и плотно надевают опрокинутую воронку, которую фиксируют с помощью лапки. При возгонке стеклянную воронку охлаждают листочками фильтровальной бумаги, смоченными в холодной воде.

Чашку с веществом следует **нагревать медленно**, так как даже при небольшом перегревании происходит сильное обугливание вещества.

Через 10–15 мин после начала нагревания на стенках воронки должен появиться налет вещества. Прибор оставляют в покое примерно на 2 ч **при данной температуре**. За это время возгоняющееся вещество проникает через отверстия в фильтровальной бумаге, оседает на внутренних стенках воронки и на фильтре в виде крупных кристаллов. Если в течение 15 мин после начала нагревания налет на стенках воронки не образуется, надо **осторожно** увеличить степень нагревания.

По окончании возгонки нагревательный прибор отставляют, дают ему охладиться и осторожно при помощи скальпеля или ланцета переносят полученные кристаллы в чашку Петри.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества и в каких случаях можно очищать методом возгонки? 2. В чем преимущества возгонки как метода очистки перед перекристаллизацией? 3. На каком расстоянии от нагревателя должно находиться дно чашки при возгонке вещества? 4. Как следует правильно нагревать прибор при возгонке и почему?

3.4. Экстракция

Экстракция – это процесс перевода вещества из одной жидкой или твердой фазы в другую жидкую фазу. Метод основан на различной растворимости веществ в определенном растворителе или в двух несмешивающихся растворителях. Его применяют для выделения вещества из смеси твердых веществ или растворов каким-либо растворителем. В лабораторном практикуме наибольшее применение имеет экстракция вещества из водного раствора органическим растворителем, т. е. экстракция в системе «жидкость – жидкость». При смешивании водного раствора органического соединения с органическим растворителем вещество распределяется между двумя жидкими фазами в соответствии с растворимостью в этих жидкостях. Оно переходит в органический слой (экстрагируется) только в том случае, если его растворимость в органическом растворителе выше, чем в воде. Чем больше разница в растворимости, тем более эффективна экстракция. Растворитель, применяющийся для экстракции, принято называть экстрагентом, а раствор органического вещества в соответствующем растворителе, полученный при экстракции, – **экстрактом**.

Экстрагент должен отвечать следующим требованиям: а) растворять экстрагируемое вещество лучше, чем вода; б) практически не смешиваться с водой и в) легко удаляться перегонкой при последующем выделении чистого вещества.

Среди растворителей, применяемых в органическом синтезе для экстракции, можно отметить следующие (в скобках указаны температуры кипения): а) с плотностью больше единицы (более тяжелые, чем вода), неопасные – дихлорометан (40°C), хлороформ, (61,7°C); б) с плотностью меньше единицы (более легкие, чем вода), опасные – диэтиловый эфир (34°C), этилацетат (77°C). Эти растворители имеют низкие температуры кипения, и поэтому их удаление после экстракции не вызывает затруднений.

Наиболее распространенный способ выделения органического вещества из водных растворов или из продуктов реакции, содержащих воду, с помощью экстракции состоит из следующих стадий: 1) экстрагирование (получение экстракта); 2) высушивание экстракта; 3) отгонка растворителя и 4) окончательная очистка выделенного вещества. Другим вариантом экстракции является промывка (см. с. 233).

Проведение экстракции.

Экстракцию любым растворителем следует проводить в вытяжном шкафу. Если при этом используется диэтиловый эфир, то, принимая во внимание его чрезвычайную огнеопасность, при работе следует полностью исключить наличие под тягой открытого огня и нагревательных приборов.

Подготовка к экстракции. Экстрагирование и разделение образующихся слоев обычно проводят в делительной воронке. Перед проведением этих операций необходимо соответствующим образом подготовить экстрагируемый раствор и делительную воронку.

а) Подготовка раствора для экстракции. Вследствие высокой летучести экстрагента экстрагируемый раствор должен быть холодным. Поэтому в тех случаях, когда этот раствор в процессе синтеза получается теплым (например, после перегонки с водяным паром), *его охлаждают до комнатной температуры.*

В ряде синтезов возникает необходимость перед экстракцией уменьшить растворимость экстрагируемого вещества и органического растворителя в воде. С этой целью проводят **высаливание**: к водному раствору органического соединения добавляют до насыщения различные соли (натрий-хлорид, калий-карбонат и др.). В полученном концентрированном солевом растворе органические вещества практически нерастворимы, благодаря чему при экстракции можно использовать меньшие количества растворителя.

б) Подготовка делительной воронки. Экстракция осуществляется в делительных воронках. *При выборе размера делительной воронки следует исходить из того, что она должна быть заполнена не больше, чем на 2/3.*

Перед началом работы необходимо убедиться в **герметичности** крана воронки и верхней пробки, затем делительную воронку укрепить в штативе, как показано на рис. 13.

Техника экстрагирования. При осуществлении экстракции необходимо учитывать, что степень извлечения органического вещества из водного слоя будет значительно выше, если экстракцию проводить несколько раз небольшими порциями растворителя, нежели использовать однократную экстракцию всем количеством растворителя. Поэтому вещества, плохо растворимые в воде, экстрагируют двумя или тремя порциями растворителя, для хорошо растворимых в воде веществ экстракцию повторяют 4–5 раз.

В делительную воронку наливают через обычную химическую воронку экстрагируемую жидкость и прибавляют требуемое количество экстрагента. Воронку плотно закрывают пробкой, осторожно взбалтывают и переворачивают, прочно удерживая одной рукой пробку (ладонью левой руки), а другой – кран. В этом положении медленно открывают кран, выпуская образующиеся пары. Эту операцию повторяют 2–3 раза. Когда давление паров внутри воронки сравняется с внешним, переходят к энергичному встряхиванию в течение 1–2 мин. Чтобы поверхность раздела между растворителем и водным слоем была наибольшей, воронку держат в горизонтальном положении. Затем воронку укрепляют вертикально в штативе и после отстаивания и расслоения **открывают ее пробку**. Если для экстракции применялся растворитель более тяжелый, чем вода, например дихлорометан, хлороформ, **нижним** будет слой органического вещества. Его сливают в **сухой** приемник, а водный слой, оставшийся в делительной воронке, повторно экстрагируют новой порцией растворителя и экстракты объединяют. Если же в качестве экстрагента использовался растворитель более легкий, чем вода, органический слой будет верхним. В таком случае нижний (водный) слой выливают через кран, а органический – через верхнее отверстие воронки в **сухую** колбу. Затем водный слой снова переносят в делительную воронку и извлекают вещество новой порцией растворителя. В том случае, когда не ясно, какой из слоев водный, несколько капель любого слоя добавляют в стаканчик с водой: если капли не растворились, значит это органический слой.

Высушивание экстракта.

Как правило, экстракт содержит значительное количество воды, поэтому перед отгонкой растворителя его необходимо тщательно высушить (см. с. 204). Операцию высушивания со сменой осушителя повторяют до тех пор, пока осушитель не перестанет расплываться в течение 30–40 мин.

Отгонка растворителя.

Отгонку растворителя из экстракта проводят в приборе, изображенном на рис. 22.

Объем и тип колбы Вюрца должен соответствовать предполагаемому количеству синтезированного вещества и его температуре кипения, а не общему объему экстракта. Размер колбы Вюрца должен быть таким, чтобы оставшееся после отгонки растворителя вещество заполняло колбу **не менее** чем на 1/3. Это позволит во избежание потери вещества стадию окончательной очистки провести **из этой же колбы**.

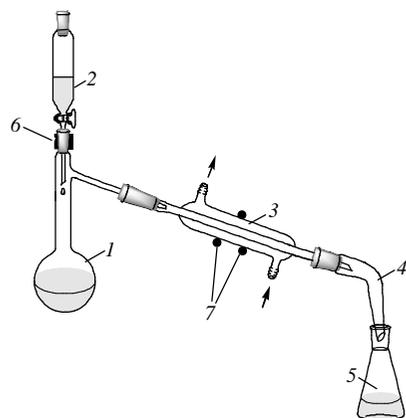


Рис. 22. Прибор для отгонки растворителя из экстракта:

- 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка;
3 – холодильник Либиха; 4 – алонж;
5 – коническая колба; 6 – малая лапка;
7 – большая лапка

Количество экстракта, наливаемого в колбу Вюрца, не должно превышать 2/3 ее объема. Если температура кипения растворителя не превышает 70°C, его отгоняют на водяной бане, предварительно нагретой до 60–70°C *вне тяги*. В случае растворителей, температура кипения которых выше 75°C, нагрев осуществляют на электроплитке с закрытой спиралью. Когда большая часть растворителя отгонится, *через капельную воронку* добавляют новую порцию экстракта. Отгонку ведут *до полного удаления растворителя*. При перегонке на водяной бане признаком полного удаления растворителя явля-

ется прекращение поступления капель растворителя в приемник. При отгонке растворителя на электроплитке полноту удаления растворителя контролируют по термометру, вставленному вместо капельной воронки. Отогнанный растворитель сразу же сдается лаборанту.

После отгонки растворителя вещество подвергается **окончательной очистке** либо методом перегонки, либо перекристаллизацией.

Контрольные вопросы

1. Для чего используется метод экстракции в органическом синтезе? На чем он основан?
2. Каким требованиям должен удовлетворять растворитель, применяемый для экстракции?
3. Как следует подготовить к работе делительную воронку и как правильно ее укрепить в штативе?
4. Какова техника безопасности при работе с диэтиловым эфиром?
5. Как следует при экстракции использовать имеющийся растворитель, чтобы наиболее полно извлечь вещество?
6. Как можно понизить растворимость в воде экстрагируемого вещества и растворителя?
7. Какие особенности высушивания экстракта?
8. Чем руководствуются при выборе объема и типа колбы Вюрца для отгонки растворителя из экстракта?

4. Химические методы разделения и очистки органических веществ

Нередко разделение смеси веществ производят, используя различия в химических свойствах компонентов смеси, например их кислотно-основной характер, способность одного из компонентов смеси образовывать кристаллическое производное и т. д. Химические методы очистки часто предпочтительны, так как позволяют быстрее и эффективнее разделить смесь.

4.1. Разделение и очистка веществ с использованием кислотно-основных свойств

В основе разделения или очистки органических соединений с использованием их кислотного или основного характера лежит перевод кислоты или основания в *солеобразное состояние*. При этом соли низкомолекулярных кислот и оснований как соединения ионного типа *хорошо растворяются в воде*. Исходные кислота или основание, являясь соединениями с ковалентными связями, как правило, лучше растворяются в органических растворителях. Используя *различную растворимость* в воде и органических растворителях кислот, оснований и их солей, можно успешно разделить смеси, состоящие из: а) кислоты и нейтрального соединения; б) основания и нейтрального соединения; в) кислоты и основания.

Разделение обычно производят следующим образом. Смесь органических веществ обрабатывают *водным* раствором натрий-гидроксида, водным раствором натрий-карбоната или минеральной кислоты, переводя компонент смеси, обладающий кислотным или основным характером, в соль. При этом образуются *два слоя*: а) органический, содержащий нейтральный компонент, и б) водный, содержащий ионное соединение – соль. Слои разделяют в делительной воронке. При необходимости получения кислоты или основания в свободном виде их можно выделить из водного раствора соли, подкисляя или подщелачивая его соответственно.

Иногда реакционная смесь, например, в синтезах с использованием солей диазония, содержит смолистые вещества и неорганические соли. В этом случае для разделения веществ, обладающих кислотным или основным характером, и нейтральных компонентов смеси

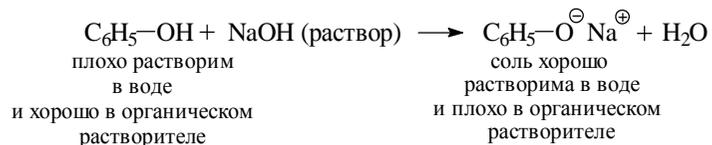
целесообразно применить *перегонку с водяным паром*. Известно, что с водяным паром перегоняются вещества, молекулы которых образованы ковалентными связями, в то время как ионные соединения с паром не перегоняются.

Разделение смесей ионных веществ и соединений нейтрального характера можно осуществить также методом экстракции, например, в синтезах некоторых простых и сложных эфиров.

Рассмотрим примеры практического использования этих приемов при осуществлении конкретных синтезов.

а) Разделение смесей нейтральное соединение – кислота.

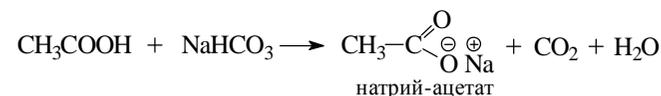
В синтезе «Анизол» возникает необходимость отделить анизол – метиловый эфир фенола (нейтральное соединение) от непрореагировавшего фенола (кислоты). Для этого проводят экстракцию из щелочной реакционной смеси. В щелочной среде фенол образует натрий-фенолят:



При экстракции в органический растворитель переходит только анизол, а фенол в виде соли останется в водном растворе. Таким образом, разделяя слои, отделяют эфир от непрореагировавшего фенола.

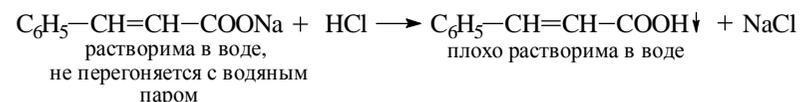
В синтезах алкилбензоатов («Этилбензоат») целевой продукт – сложный эфир (нейтральное соединение) оказывается загрязненным непрореагировавшей бензойной кислотой. Для очистки эфира используют кислый характер бензойной кислоты; а именно: действием натрий-карбоната бензойную кислоту переводят в соль, а затем из *щелочно* водного раствора проводят экстракцию сложного эфира органическим растворителем. При этом экстрагируется лишь алкилбензоат, а кислота в виде соли остается в водном слое.

В синтезах алкилацетатов («Бутилацетат», «Изоамилацетат» и др.) возникает необходимость отделить сложный эфир от примесей серной и уксусной кислот. Для этого применяют методы промывок. Вначале реакционную смесь промывают водой, удаляя из слоя эфира серную кислоту и частично уксусную (последняя хорошо растворима и в воде, и в эфире). Для окончательного удаления уксусной кислоты эфир промывают водным раствором натрий-гидрокарбоната до щелочной среды промывных вод:



Натрий-ацетат, будучи ионным соединением, полностью переходит в водный слой. Затем эфирный слой еще раз промывают водой для окончательного удаления солей.

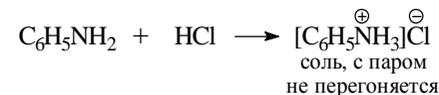
В синтезе «Коричная кислота» для выделения целевого продукта проводят перегонку с водяным паром из щелочного раствора. Непрореагировавший бензальдегид отгоняется, а коричная кислота, которая находится в виде соли (ионное соединение), остается в перегонной колбе. Из соли коричную кислоту выделяют подкислением:



В синтезах «Йодобензол», «4-Йодотолуол» и других в реакционной смеси всегда присутствует фенол, являющийся неизбежным побочным продуктом при разложении солей диазония в водной среде. Для очистки арилгалогенидов от примеси фенола используют перегонку с водяным паром, предварительно добавив в смесь после реакции натрий-гидроксид до щелочной среды. При этом фенол превращается в натрий-фенолят, который, будучи ионным соединением, не перегоняется с водяным паром.

б) Разделение смесей нейтральное соединение – основание.

В синтезе «Анилин» для отделения непрореагировавшего нитробензола применяют перегонку с водяным паром из кислой реакционной смеси после восстановления. Нитробензол как нейтральное соединение отгоняется с паром, а анилин (основание), который в кислой среде находится в виде соли, остается в перегонной колбе:

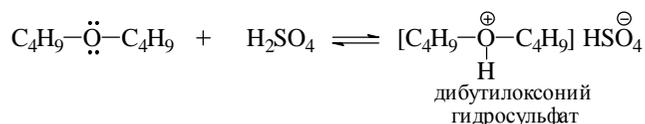
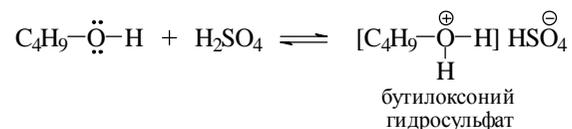


Для выделения анилина из соли реакционную смесь после отгонки нитробензола подщелачивают до сильнощелочной среды:



Затем выделившийся анилин экстрагируют или перегоняют с водяным паром для очистки от неорганических солей.

В синтезе «*n*-Бутилбромид» целевой продукт загрязнен бутиловым спиртом и дибутиловым эфиром. Для очистки бутилбромида (нейтральное соединение) от указанных веществ используют слабоосновной характер последних. Реакционную смесь обрабатывают в делительной воронке холодной концентрированной серной кислотой, в которой спирт и эфир растворяются с образованием оксониевых солей:



Затем нижний кислотный слой отделяют и отбрасывают. *n*-Бутилбромид, находящийся в верхнем органическом слое, оставляют в делительной воронке для последующих промывок от остатков серной кислоты.

Переосаждение.

Для очистки твердых органических кислот и оснований часто вместо перекристаллизации применяют переосаждение. Этот метод также основан на использовании кислотно-основных свойств.

Переосаждение кислот производят из содовых растворов, поскольку натриевые соли многих карбоновых кислот растворимы в воде значительно лучше, чем сами кислоты.

Техника переосаждения. К кислоте, находящейся в конической колбе или стакане, добавляют постепенно при перемешивании горячий 10%-ный раствор натрий-карбоната до полного растворения осадка (иногда остаются нерастворимые примеси). Для ускорения растворения в раствор можно пропустить через стеклянную трубку горячий пар из парообразователя. Не рекомендуется нагревать раствор на сетке, так как может произойти осмоление вещества.

Если раствор окрашен, в него осторожно (возможно вспенивание) вносят при перемешивании активированный уголь. После этого снова пропускают пар в течение 2–3 мин. Далее смесь фильтруют через воронку со складчатым фильтром в стакан большой вместимости. Прозрачный раствор охлаждают ледяной водой и при хорошем перемешивании подкисляют 10%-ным раствором соляной кислоты до кислой

реакции (рН 3–4). Добавление кислоты следует производить очень осторожно, так как происходит сильное вспенивание раствора вследствие выделения *углекислого газа*. При подкислении выпадает осадок исходной кислоты. (Иногда при быстром подкислении сначала образуется маслянистый осадок, который закристаллизовывается далее при перемешивании и охлаждении.) Осажденную кислоту хорошо охлаждают, отфильтровывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают водой.

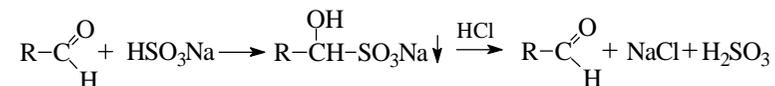
Переосаждение оснований производят, растворяя их в соляной кислоте. Полученный раствор соли отфильтровывают от примесей и осаждают основание подщелачиванием натрий-карбонатом или натрий-гидроксидом.

4.2. Разделение и очистка веществ через кристаллические производные

Этот метод разделения веществ основан на способности некоторых органических соединений легко образовывать кристаллические производные, из которых они легко регенерируются. Такие производные образуют альдегиды, кетоны, амины, карбоновые кислоты. Разделение обычно проводят следующим образом. Смесь жидких веществ обрабатывают реагентом, образующим с одним из компонентов смеси производное, выпадающее в виде осадка, который удаляют фильтрованием. При необходимости из него выделяют соответствующими методами исходное соединение.

Рассмотрим некоторые примеры.

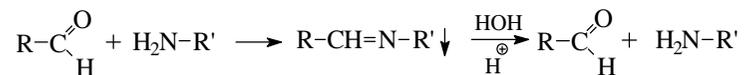
а) Альдегиды и некоторые кетоны образуют кристаллические производные (аддукты) с натрий-гидросульфитом. Гидросульфитные соединения не растворяются в избытке гидросульфита, в органических растворителях и поэтому легко отделяются от жидких веществ фильтрованием. При нагревании с кислотой или натрий-карбонатом они регенерируют исходное карбонильное соединение.



В синтезах «**Бензиловый спирт**», «**Бензойная кислота и бензиловый спирт**» эту реакцию используют для очистки бензинового спирта от примеси небольших количеств бензальдегида. Бензиловый спирт или его экстракт встряхивают с водным раствором натрий-бисульфита

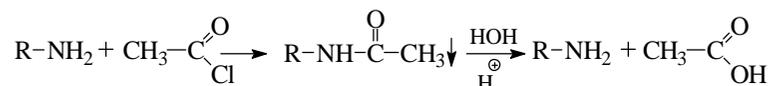
и затем водный слой отбрасывают. При этом нерастворимое в бензиловом спирте и в органическом растворителе бисульфитное производное бензальдегида удаляется с водой.

б) Альдегиды с первичными аминами образуют основания Шиффа, которые часто представляют собой кристаллические вещества:

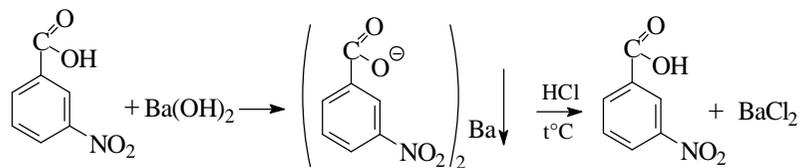


Эту реакцию можно использовать для выделения из смеси как альдегидов, так и аминов.

в) Первичные и вторичные амины образуют кристаллические производные с ангидридами и хлорангидридами кислот, которые гидролизуются в кислой или щелочной среде с выделением исходного амина:



г) Некоторые карбоновые кислоты с гидроксидами щелочно-земельных металлов образуют соли, плохо растворимые в холодной воде, но с увеличением температуры их растворимость заметно возрастает. Это свойство находит применение, например, в синтезе «**3-Нитробензойная кислота**», в котором возникает необходимость очистить целевой продукт реакции от примеси больших количеств серной кислоты. В этих целях используют различную растворимость бариевых солей разделяемых кислот. Вначале обе кислоты переводят в соли действием барий-гидроксида. При кипячении в воде бариевая соль 3-нитробензойной кислоты вследствие лучшей растворимости переходит в горячий раствор, а барий-сульфат остается в осадке, его удаляют горячим фильтрованием. Соль 3-нитробензойной кислоты выделяют из горячего раствора фильтрованием после хорошего охлаждения. Далее из соли регенерируют исходную кислоту кипячением с соляной кислотой.



4.3. Очистка веществ с помощью промывок

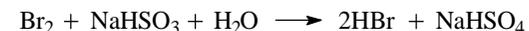
Промывка – широко используемый в органическом синтезе прием, когда из реакционной смеси или экстракта удаляют с помощью растворителя различные примеси. При промывке обычно очищают органическое вещество от примесей, хорошо растворимых в воде. С этой целью органический слой в делительной воронке промывают водой или водными растворами различных реагентов – кислот, гидроксидов, карбонатов и др. При этом один или несколько компонентов смеси образуют с реагентами водорастворимые соединения. В результате промывки возникают **два** слоя: органический и водный. В органическом слое содержится очищаемое вещество, а в водный слой переходят примеси в виде **хорошо** растворимых в воде соединений – оснований, минеральных кислот, органических кислот, солей. Отделение водного слоя от органического приводит к очистке основного вещества. Если трудно определить, какой из слоев органический, несколько капель одного слоя добавляют в стаканчик с водой: если **капли не растворились, значит, это органический слой**. При проведении промывок следует учитывать, что во избежание значительных потерь вещества **объем промывной жидкости для однократной промывки должен составлять 1/5–1/7 от объема промываемого слоя**. Кроме того, при использовании в качестве экстрагента водных растворов карбонатов промывку необходимо проводить осторожно, так как происходит выделение углекислого газа.

В случае промывки твердых веществ водный раствор примесей отделяют декантацией или фильтрованием.

Рассмотрим химическую сущность промывок на конкретных примерах.

Выше в синтезах алкилацетатов показано использование водных растворов натрий-гидрокарбоната для удаления из продуктов реакции уксусной кислоты (см. с. 228), в синтезе *n*-бутилбромида раскрыта сущность очистки при действии серной кислоты (см. с. 230).

В синтезах «**Бромобензол**», «***n*-Бутилбромид**», «**2,4,6-Триброманилин**», «**4-Бромоацетанилид**» и других для очистки от примеси брома реакционную смесь обрабатывают водным раствором натрий-гидросульфита:



Типы отходов и способы их утилизации

Продукты этого взаимодействия хорошо растворимы в воде и удаляются с водным слоем. Полноту очистки контролируют по исчезновению желтой окраски продукта реакции, обусловленной присутствием брома.

В синтезах эфиров, например «Дибутиловый эфир», «Этилацетат», «*n*-Бутилацетат», для очистки от примеси исходного спирта продукт реакции обрабатывают насыщенным водным раствором кальций-хлорида. Последний образует со спиртом кристаллогидрат $ROH \cdot nCaCl_2$, который удаляется с раствором соли.

5. Утилизация отходов, регенерация растворителей и других веществ

При проведении любого синтеза образуются либо накапливаются вещества (или их растворы), подлежащие регенерации или утилизации. К их числу относятся отходы кислотного или щелочного характера, растворители, используемые в синтезе (этиловый спирт, дихлорометан, бензол и др.), и токсичные органические вещества, обладающие негативным физиологическим воздействием на организм (см. гл. 7, табл. 14). Все перечисленные выше отходы нельзя сливать в канализационную систему или выбрасывать в мусоросборник, так как это может привести к выводу из строя лабораторных коммуникаций, созданию опасной ситуации в лаборатории (превышение уровня содержания токсичных веществ в воздухе, образование взрывчатых смесей органических веществ с воздухом и т. д.) и в конечном итоге к загрязнению окружающей среды.

В данном лабораторном практикуме с учетом возможных и доступных для студентов способов утилизации полученных в процессе выполнения синтеза отходов последние условно разделены на несколько типов. Это отходы кислотного или щелочного характера; отходы, содержащие токсичные органические вещества, водорастворимые соединения, органические растворители; твердые отходы. Для их обозначения введены пиктограммы, изображения которых свидетельствуют о типе образующегося отхода или подлежащего регенерации вещества. Каждая пиктограмма снабжена индексом (1, 2, 3 и т. д.), соответствующим определенному этапу синтеза, на котором это вещество или раствор образуется. Ниже в табл. 16 приведены расшифровка используемых пиктограмм и способы утилизации соответствующих отходов.

Пиктограмма	Возможные виды отходов	Способ утилизации	
	1	Кислотный слой, полученный после проведения реакции, или промывные воды кислотного характера	Слить в емкость для кислотных отходов (если раствор теплый, его необходимо предварительно охладить)
	2	Кислотосодержащий фильтрат, полученный при фильтровании и (или) промывке осадка	
	3	Остаток после перегонки в реакционной колбе; в колбе для перегонки с водяным паром и др.	
	4	Раствор галогеноводородной кислоты, образовавшийся в результате поглощения галогеноводорода водой	
	1	Щелочной слой, полученный после проведения реакции, или промывные воды щелочного характера	Слить в емкость для щелочных отходов (если раствор теплый, его необходимо предварительно охладить)
	2	Щелочной фильтрат, полученный при фильтровании и (или) промывке осадка	
	3	Остаток после перегонки в реакционной колбе; в колбе для перегонки с водяным паром и др.	
	1	Использованный осушитель ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и пр.), оставшийся в колбе для сушки после декантации жидкости в перегонную (или другую) колбу	Перенести, смывая остатки небольшим количеством воды, в емкость для водорастворимых отходов
	2	Фильтрат, полученный при фильтровании и промывке осадка или перекристаллизации продукта из воды	
	3	Растворы, образовавшиеся после промывки натрий-тиосульфатом или натрий-бикарбонатом используемой посуды (мерный цилиндр, капельная воронка и др.) от остатков брома	
	4	Водные растворы, оставшиеся после экстракции, разделения слоев, перегонки с паром	
	5	Остаток в колбе после перегонки с водяным паром	