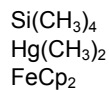


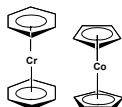
A fémorganikus vegyületek stabilitása

---- termikus stabilitás, oxidálószerrel (levegő) szemben, vízzel szemben

---- stabilitás széles határok között változik (pl.):



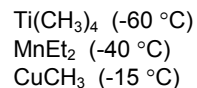
termikusan stabil
stabil vízzel szemben
stabil levegőben (O₂)



termikusan stabil
stabil vízre
oxidálódik levegőn



termikusan stabil
hevesen hidrolizál
meggyullad levegőben



termikusan instabil
bomlik vízben
elbomlik levegőn

Oxigénnel és vízzel szemben mutatott kinetikai labilitás okai:

---- poláris fém-szén kötés

---- koordinatív telítetlenség

---- kis energiájú betöltetlen molekulapályák

---- szabad elektronpár, "túl sok" elektron a fémen



Tisztaság alapkérdése: mennyire ??????????

Szintézishez használt kiindulási anyagaink „bizonyos mértékig” szennyezettek.

- előállításuk során
- csomagolás során
- tárolás alatt

Alapvető kérdés: az adott anyag elegendően tiszta-e ahhoz, hogy az adott célra felhasználjuk !!!!!

Szennyezés forrása

1. Levegő ----- víz, oxigén

2. Oldószer ---- stabilizátorok, szennyezők

3. Használt eszközök

legtöbbször üveg
műanyag --- lágyítók kioldódnak (0,1 – 5 ppm)
fém tartályok
csapzsír

Használt eszközök tisztítása

Üveg és teflon eszközök

--- nátrium-dikromát + cc kénsav

--- 1:1 cc. salétromsav + cc kénsav

--- NaOH + etanol

KOH + i-propanol

--- szárítás

szárítószekrény

aceton – petroléter, vagy éter – vákuum, vagy lefuvarítás nitrogénnel

Tisztítás alapkérdései

- **Milyen fokú tisztaság kell ?**
zárt reakcióedény < folyamatos „inert” gáz bevezetés < manipulációk kontakt katalizátorral
- **Milyen szennyezők várhatók ?**
forrás ismerete
- **A szennyezők mennyire zavarhatnak a felhasználás során ?**
katalitikus vagy sztöchiometrikus reakció várható
- **Milyen halmazállapotú a tisztítandó anyag ?**
gázmosó – desztilláció – átkristályosítás
- **Milyen mennyiségű anyagot kell megtisztítani ?**
VRK – preparatív GC – átkristályosítás

A tisztítási eljárásokkal (tisztítószerekkel) szembeni elvárások:

- **terhelhetőség, kapacitás**
- **hatékonyság** (maradék szennyezők mennyisége)
- **regenerálhatóság**
- **indikálhatóság** (jelezzze, amikor elszennyeződött)

I. Gázok tisztítása

Inert gázok:

legfontosabbak: **N₂** (ált. jó, de Li!)

Ar (kényelmes)

He (drága, speciális felhasználások)

ritkábban használt: CO₂

Forrás: palack (különb. tisztasági fok)

Fontosabb szennyezők: O₂, CO₂, H₂O

Általános tisztítási eljárás: 1. gázt átvezetjük egy abszorbenst vagy reagenst tartalmazó csövön, vagy oszlopon 2. kifagyasztás

I.a. Szárítás

Módszerek:

- szárítószer
- hűtés (esetleg töltettel kombinálva)
- kompresszió (szárítószerrel kombinálva, két oszlopos)

Problémák:

- kompetitív kötődés más anyagokkal
- kibocsátott gázok (H_2 , PH_3), cseppek (H_2SO_4)
- robbanásveszély ($Mg(ClO_4)_2$ redukálószer jelenlétében)
- felületi passziválódás

Szárítószer csoportosítása

- vizet reverzibilisen kötik meg
- vízzel reagálnak (irreverzibilisen)
- molekulasziták
nátrium-, kalcium-aluminoszilikátok

Szárítószer

vízgőz nyomás 25 °C-on (torr)

CaH ₂	< 10 ⁻⁵	H ₂ keletkezik, nem regenerálható, bázikus
P ₄ O ₁₀	2 x 10 ⁻⁵	kapacitás korlátozott (felületi film), savas, nyomokban PH ₃ keletkezik
Mg(ClO ₄) ₂	5 x 10 ⁻⁴	jó kapacitás, vákumban regenerálható 250 °C-on, veszélyes redukálószerekkel
BaO	7 x 10 ⁻⁴	kis kapacitás, bázikus, reg. kényelmetlen szerves bázisok szárítására
m.s. 4A, 5A	1 x 10 ⁻³	jó kapacitás, regenerálható (400 °C, v.)
Al ₂ O ₃ aktív	1 x 10 ⁻³	közepes kapacitás, regenerálható (500 °C vákumban, vagy 700 °C levegőben)
szilika gél	2 x 10 ⁻³	közepes kapacitás, regenerálható (300 °C)
KOH	2 x 10 ⁻³	kis kapacitás (foly. film képz.), bázikus
CaO	3 x 10 ⁻³	limitált kapacitás (kül. CO ₂ jel.), bázikus
cc. H ₂ SO ₄	3 x 10 ⁻³	oxidálószer, savas
H ₃ PO ₄	3 x 10 ⁻³	szirupos, savas
CaSO ₄	5 x 10 ⁻³	Drierite (Co ²⁺ tart.), reg. 250 °C-on
CaCl ₂	0,2	jó kapacitás, savas, rel. lassú,

P₄O₁₀

- gyors, hatékony
előtte előszárítani kell az anyagot (pl. MgSO₄-el)
- kéreg képződik
- használható: anhidridek, alkil- és aril-halogenidek, éterek, észterek,
szénhidrogének, nitrilek esetén
alkalmazható exikátorban
- **nem használható:** savak, alkoholok, aminok, ketonok
szerves molekulák, ahonnan vizet vonhat el
- következő gázok száríthatók: H₂, O₂, N₂, CO₂, CO, SO₂, CH₄, etilén, stb.
- *Sicapent* (Merck-től) szilárd hordozón

vízmentes --- színtelen
kb. 20 % víz --- zöld
kb. 33 % w/w --- kék

I.b. Oxigénmentesítés

Hordozóra felvitt **szilárd anyagok**

Általános felhasználáshoz: **réztartalmú „katalizátorok”**

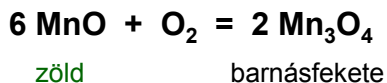
- szobahőmérsékleten használhatók
- kismértékben indikátorok
- egyszerűen regenerálhatók
(hígított H₂ áramban 150 °C körül)
- ! permanens mérgek (nem regen.): szerves halogenidek, elemi halogének, szulfidok
- átmeneti mérgek: aminok, ammónia
- elrendezés: szárító > oxigénmentesítő > szárító

I.b. Oxigénmentesítés

Réztartalmú „katalizátor”: BTS-katalizátor (BASF)

- hordozón rögzített 30%-nyi finomeloszlású Cu
- CuO-vá oxidálódva köti meg az oxigént
- regenerálható H₂-vel max. 200 °C-on
- kimerülése a fekete → zöld színváltozáson látszik

Ultrasztta körülményekhez (He-ban O₂<ppb):



II. Oldószerek (folyadékok) tisztítása

Leggyakoribb általános eljárás: desztilláció

Szárítás: **adszorbensek** (molekulaszita, Al_2O_3)
 szárítószer (krist.víz, kémiai reakció)

Oxigénmentesítés: **inert gáz átbuborékoltatás**
 kifagyasztás – evakuálás

Oldószer előkezelése:

- telített szénhidrogének mellől olefin elreag. cc H_2SO_4 -el
- éterek: peroxidra ellenőrzés (pl. NaI), eltávolítás: FeSO_4 , CuCl, v. LiAlH_4 (!robbanhat!)

Molekulaszíták

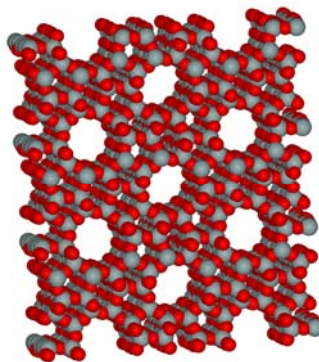
Szintetikus zeolitok

gázok és folyadékok szárítására
haszn.

szelektív adszorberek

pórusátmérő (Å) alapján számozzák és használják

gázok és folyadékok szárítására: 3A és 4A



Tisztítás: vízzel forraljuk, vizet elválasztjuk

szárítószekrényben szárítjuk 200-250 °C-on
vákuumban 300-400 °C-on súlyállandóságig

Molekulaszita 3A. Kristályos kálium-aluminoszilikát. Pórusméret kb. 3 Å.
folyadékok szárítására, pl. acetón, acetonitril, metanol, etanol
gázok szárítására, pl. acetilén, ammónia, propilén, butadién, CO₂.

Molekulaszita 4A. Kristályos nátrium-aluminoszilikát. Pórusméret kb. 4 Å.
a vízén kívül az etán is (de bután nem) adszorbeálódik
folyadékok szárítására, pl.
kloroform, diklórometán, dietil-éter, DMF, etil-acetát, benzol

Molekulaszita 5A. Kristályos kalcium-aluminoszilikát. Pórusméret kb. 5 Å.
a fentiekén kívül adszorbeálják: propán, bután, hexán, butén,
n-olefinek, n-alkoholok, ciklopropán,
de nem: elágazó láncú C₆ szénhidrogének, gyűrűs szénhidrogének
(pl. benzol, ciklohexán), sec.- és tert.-alkoholok, CCl₄.
Általában gázok szárítására.
Folyadékok pl. THF, dioxán.

Molekulaszita 13X. Kristályos nátrium-aluminoszilikát. Pórusméret kb. 10 Å.
sok elágazó láncú és gyűrűs vegyületet is adszorbeál

Molekulaszíták fő alkalmazási területei tisztítás során:

- 1. Gázok és folyadékok szárítása (víznyomok eltávolítása)**
- 2. Gázok szárítása magasabb hőmérsékleten**
- 3. Szennyezők (víznek is) szelektív eltávolítása gázáramokból**
 - pl.: CO₂ levegőből, vagy etilénből
nitrogén oxidok nitrogénből
metanol dietil-éterből
pl. 5A: n-butanol elágazó láncú izomerjei mellől
--- gázkeverékekből a polárisabb jobban adszorbeálódik

Telített szénhidrogének:

Pentán, hexán, petroléter, ligroin

Pentán: fp.: 36 °C,

Hexán: fp.: 68,7 °C

Tisztítás és szárítás:

- rázogatás kis részletekben óleummal (olefinek eltáv.)
- mosás tömény kénsavval, vízzel, 2%-os NaOH oldattal és ismét vízzel
- szárítás KOH-n
- desztillálás
- szárítás: nátrium, kalcium-hidrid, vagy 4A molekulaszita
- oxigénmentesítés: átbuborékolatással

Acetonitril

Fp.: 81,5 °C

Vízzel, etanollal és éterrel korlátlanul elegyedik.

Acetonitril – víz azeotróp: fp. 76,7 °C (84,1% acetonitril)

Tisztítás és szárítás: (szennyezés: ecetsav, ammónia)

- annyiszor refluxáltatjuk P_4O_{10} -el, míg szintelen lesz
- ledesztilláljuk, desztilláljuk kálium-karbonátról, ismét desztilláljuk kolonnán
- tiszta acetonitril szárítása 3A molekulaszitán

- víz eltávolítása történhet CaH_2 -vel

Aromás szénhidrogének

Szennyezők:

tiofén

eltávolítás: kénsavas mosás

Benzol

Fp.: 80 °C

20 °C-on a benzol 0,06 % vizet old; a víz 0,07% benzolt

Benzol – víz azeotróp: fp. 69,25 °C (91,17% benzol)

Szennyezők: nyers benzol kb. 0,15% tiofént tartalmaz

Tiofén eltávolítása: tömény kénsavval keverjük, ismétlés,
míg a sav csak halványan színeződik; desztilláljuk

Szárítás: molekulaszita 4A

Na drót

Toluol

Fp.: 110,8 °C

20 °C-on a benzol 0,06 % vizet old; a víz 0,07% benzolt

toluol – víz azeotróp: fp. 84,1 °C (81,4% toluol)

Éterek

Szennyezők: alkoholok, ill. hidroxil vegyületek és ezek oxidációs termékei (pl. alhedidek)
peroxidok
víz

Tisztítás:

1. peroxidmentesítés
 - vas(II)-szulfát, alumínium-oxid (1 nap)
2. alkohol és aldehid eltávolítás
 - KOH
 - lúgos permanganát, víz, cc kénsav, víz
3. szárítás
 - CaCl_2 , CaH_2 , Na drót

Dietil-éter

Fp.: 34,6 °C

15 °C-on az éter 1,2 % vizet old; a víz 20 °C-on 6,5% étert

Éter - víz azeotróp: fp. 34,15 °C (1,26% víz)

Szennyezők: etanol és víz

Tisztítás: desztillálás

CaCl₂ több napig, majd Na drót

lehet molekulaszita 4A is

peroxid eltávolítás aktív alumínium-oxiddal

Alkoholok

Szennyezők: aldehydekek
ketonok
víz

Tisztítás:

1. aldehydekek, ketonok eltávolítása Na-val
2. víz: Na is jó, de Mg jobb (jóddal aktivált, víztartalom alacsony kell, hogy legyen)

Etanol

Fp.: 78,33 °C

Vízzel, éterrel, kloroformmal és benzollal minden arányban elegyedik.

Szennyezők: acetaldehid, aceton, víz

Tisztítás: Na + ethanol + ftálsavdiethylészter ... főzés
desztillálás kolonnán (< 0.05% víz)
molekulaszita 3A (< 0,003% víz)
Mg + CCl₄ reflux, végül desztillálás

DMF

Fp.: 153,0 °C

Legtöbb szerves oldószerrel és vízzel korlátlanul elegyedik.

Szennyezések: aminok, ammonia, formaldehid, víz

Tisztítás és szárítás:

1. frakcionált desztilláció benzollal és vízzel
először a benzol, víz, aminok, és ammónia desztillál
végén tiszta DMF
2. reflux CaH₂-vel (inert atmoszféra)

Tárolás: inert atmoszféra és sötét

Klórozott szénhidrogének

Szennyezők:

alifások: HCl, alkohol

aromások: aromas szénhidrogének, aminok, fenolok

Tisztítás:

-- tömény sósavval összerázás, mosás vízzel,
mosás 5% natrium-karbonáttal, mosás vízzel

-- szárítás CaCl_2 -n, desztillálás
molekulaszita

!!!!!! Szárítás sosem Na, NaK, vagy MH_x -en !!!!!!

Diklórmétán

Fp.: 40 °C

Azeotróp vízzel: fp.: 38,1 °C

„bolti” diklórmétán etanolt tartalmaz stabilizátorként
(a bomlás során keletk. foszgén megkötésére)

Tisztítás: savval, lúggal, majd vízzel mossuk
szárítás kálium-karbonáton
desztillálás
szárítás molekulaszita 4A

Kloroform

Fp.: 61,2 °C

Kloroform – víz – etanol azeotróp: 3,5% víz, 4% etanol, fp.: 55,5 °C

„bolti” kloroform etanolt tartalmaz stabilizátorként
(a bomlás során keletk. foszgén megkötésére)

Tisztítás: összerázás tömény kénsavval,
mosás vízzel
szárítás CaCl_2 -vel, majd molekulaszita 4A

Aceton

Fp.: 56,2 °C

Alkohollal, éterrel és vízzel minden arányban elegyedik.

Nem képez azeotrópot vízzel.

Szárítás:

- 3A molekulaszita
- vagy foszfor-pentoxid + desztilláció

- lúgos szárítószeres nem használhatók
(kondenzációs termékek keletkeznek)

III. Szilárd reagensek tisztítása

Alapvető módszerek:

--- átkristályosítás

--- szublimáció

--- op. feletti desztilláció

kisebb mennyiségnél

--- VRK

--- oszlop-kromatográfia

