

skrypty

W SPRZEDAŻY:

- BARYCKA I., SKUDLARSKI K., *Podstawy chemii*, wyd. III popr., Wrocław 1978 36,—
- BULANIN M. O., *Wstęp do spektroskopii faz skondensowanych*, tłum. A. KOLL, J. STAROSTA, Wrocław 1974 36,—
- DEMICHOWICZ-PIGONIOWA J., *Obliczenia fizykochemiczne*, cz. II, Wrocław 1977 50,—
- GŁOWIŃSKI J., SŁONKA T., *Modele reaktorów chemicznych*, Wrocław 1979 24,—
- GREGORCZYK Z., *Systematyka związków nieorganicznych*, wyd. II, Wrocław 1979 20,—
- GRZECHOWIAK J., *Chemia i fizyka ropy naftowej*, Wrocław 1974 16,—
- KOCH R., *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*, wyd. II popr., Wrocław 1979 43,—
- KOZIOŁ A., *Kinetyka procesów mechanicznych, cieplnych i dyfuzyjnych*, Wrocław 1979 28,—
- MŁOCHOWSKI J., *Chemia ogólna*, Wrocław 1979 34,—
- PALEWSKI T., *Technologia materiałów czystych*, Wrocław 1976 25,—
- PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z., *Chemia fizyczna*, cz. I, Wrocław 1976 32,—
- PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z., *Chemia fizyczna*, cz. II, Wrocław 1975 33,—
- PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z., *Chemia fizyczna*, cz. III, Wrocław 1976 30,—
- PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z., *Chemia fizyczna*, cz. IV, Wrocław 1978 31,—
- Procesy dyfuzyjne i termodynamiczne*, cz. II. Praca zbiorowa pod red. Z. ZIOŁKOWSKIEGO, Wrocław 1978 51,—
- RABEK J. F., *Podstawy fizykochemii polimerów*, Wrocław 1977 47,—
- RESPONDEK J., *Podstawy inżynierii reakcji chemicznych*, Wrocław 1977 31,—
- ROHLEDER J., *Fizyka chemiczna*, Wrocław 1976 33,—
- ROPUSZYŃSKI S., *Chemia i technologia podstawowej syntezy organicznej*, wyd. II popr., Wrocław 1975 56,—
- RUTKOWSKI M., *Technologia chemiczna ropy naftowej i gazu*, Wrocław 1976 45,—
- SKROWACZEWSKA Z. i in., *Zbiór zadań z chemii organicznej*, wyd. II popr., Wrocław 1979 37,—
- SYNOWIEC J., *Projektowanie technologiczne dla inżynierów chemików*, Wrocław 1974 36,—
- SLIWA W., *Wybrane działy chemii dla studentów Wydziału Górniczego*, Wrocław 1977 28,—
- SWIĘCKI Z., *Chemia i materiałoznawstwo budowlane*, Wrocław 1976 23,—
- Wybrane metody badawcze w chemii nieorganicznej*. Praca zbiorowa pod red. A. BARTECKIEGO i J. SERKIESA, Wrocław 1974 20,—

Politechnika Wroclawska



Lucjan Achremowicz, Mirosław Soroka

Laboratorium chemii
organicznej

Wrocław 1980

Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej
Skrypt do przedmiotu *Chemia organiczna* – laboratorium
na studium podstawowym dla Wydziału Chemii, semestr IV – 7 h
Materiał uzupełniający dla specjalizacji *Chemia organiczna*,
semestr VII 4 h, semestr VIII 4 h

Opiniodawca
Bolesław BOCHWIC

Opracowanie redakcyjne
Urszula MAJRZAK

Korekta
Małgorzata KMIETOWICZ-SAJDAK

Skrypt wydano za zgodą Rektora

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Nakład 1000 + 75 egz. Ark. wyd. 39,5. Ark. druk. 307/a. Papier offset. kl. V, 70 g. B1.
Oddano do drukarni w lipcu 1980 r. Druk ukończono we wrześniu 1980 r.
Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 8361/80 – P-12 – Cena zł 59.–

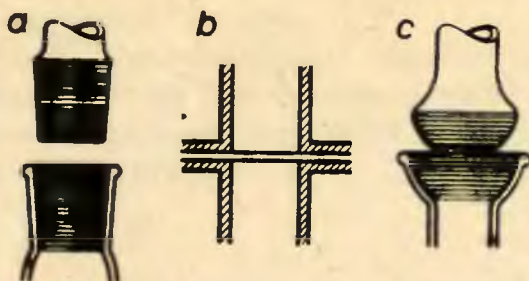
1. SPRZĘT I PODSTAWOWE CZYNNOŚCI LABORATORYJNE

Podczas pracy w laboratorium chemii organicznej student posługuje się wieloma urządzeniami i aparatami, które zwykle musi sam zestawić z typowych elementów, jakimi są: szkło laboratoryjne, sprzęt metalowy oraz materiały montażowe i pomocnicze. Dobra znajomość tych elementów oraz opanowanie podstawowych czynności laboratoryjnych, z których składa się każda działalność laboratoryjna, jest konieczna dla wydajnej i bezpiecznej pracy w laboratorium.

1.1. Szkło laboratoryjne

Dzięki korzystnym własnościom chemicznym, fizycznym i optycznym większość prac chemicznych jest prowadzona w naczyniach i aparatach szklanych. Najważniejszymi zaletami szkła jest jego przezroczystość, umożliwiająca bezpośrednią obserwację zachodzących zjawisk, oraz odporność chemiczna na niemal wszystkie związki chemiczne (do wyjątków należą HF , F_2 i alkalia w wyższych temperaturach). Szkło stosunkowo łatwo daje się obrabiać, wyginać i spawać.

W ostatnich czasach prawie wyłącznie używa się szkła szlifowego. Szlif to element szklany, który ma prawidłowo oszlifowane powierzchnie. Dwie odpowiadające sobie oszlifowane powierzchnie stanowią zestaw szlif (połączenie szlifowe). Połączenia szlifowe mają zwykle kształt ściętego stożka (rys. 1.1/1a) i są na ogół znormalizowane. Normalny szlif (NS) pozwala wymieniać i łączyć poszczególne części w do-



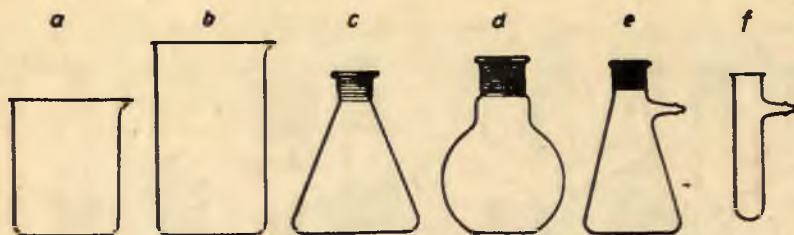
Rys. 1.1/1. Połączenia szlifowe: a - stożkowe, b - płaskie, c - kuliste

wolny sposób. Za podstawę kształtu znormalizowanych szlifów został wybrany stożek ścięty o nachyleniu 1:10. Rozmiar szlifów określa się za pomocą ułamka. Górna cyfra oznacza największą średnicę, dolna długość (w mm). 29/32, 29/42 oznaczają np. szlify o tej samej średnicy a różnej długości. Najczęściej spotykane szlify normalne mają średnice: 14, 19, 29, 45 i 55, rzadziej: 7, 10, 12, 24, 34 i 40. Stosuje się również szlify płaskie (rys. 1.1/1b) lub kuliste (rys. 1.1/1c). W porównaniu z połączeniami korkowymi złącza szlifowe mają wiele zalet, z których najważniejszymi są: odporność na działanie czynników chemicznych, szczelność, łatwość zestawiania aparatur. Dlatego też w dalszym tekście będą zamieszczone rysunki przyrządów szklanych i zestawów aparatury, oparte głównie na szkło szlifowym, które w zasadzie nie różni się od szkła zwykłego.

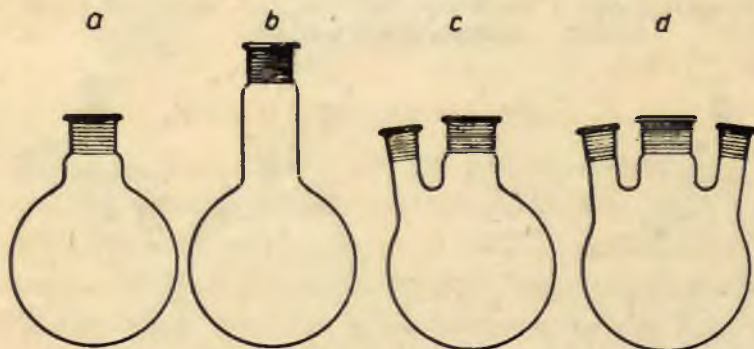
1.1.1. Najczęściej stosowany sprzęt szklany

Zlewki. Służą jako naczynia pomocnicze do pracy z roztworami wodnymi. Stosowane są zlewki niskie (rys. 1.1/2a) i wysokie (rys. 1.1/2b), o pojemności od 5 ml do 10 l. Używa się też zlewek porcelanowych.

Kolby. Jako naczynia pomocnicze służą również kolby stożkowe (rys. 1.1/2e) i płaskodenne (rys. 1.1/2d). Kolby stożkowe, ze względu na swój kształt zapewniający dużą powierzchnię ogrzewania a małą powierzchnię parowania, są używane przede wszystkim do krystalizacji, płaskodenne natomiast do sporządzania oraz przechowywania roztworów. Zarówno kolby stożkowe, jak i płaskodenne nie nadają się do pracy pod zmniejszonym ciśnieniem i w wysokich temperaturach. Kolby ssawkowe



Rys. 1.1/2. Naczynia laboratoryjne: a, b - zlewka niska i wysoka, c - kolba stożkowa, d - kolba płaskodenna, e - kolba ssawkowa, f - probówka ssawkowa

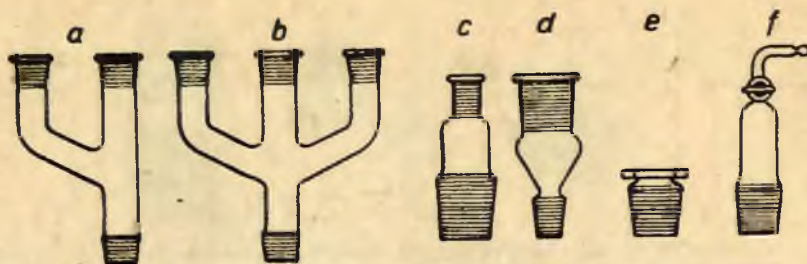


Rys. 1.1/3. Kolby kuliste: a, b - kolba z krótką i długą szyją, c - dwuszyjna, d - trójszyjna

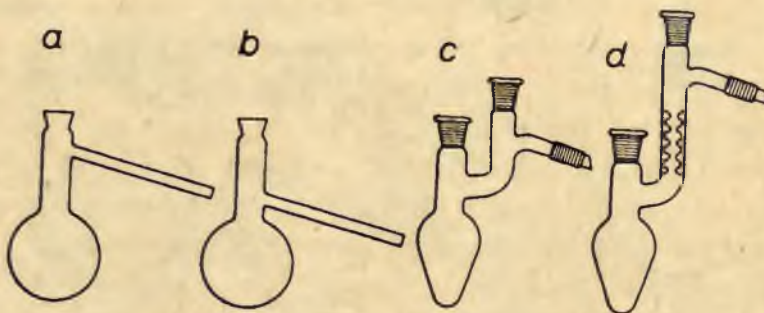
(rys. 1.1/2b) oraz probówki ssawkowe (rys. 1.1/2f), używane do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem, są wykonane ze szkła grubościennego wytrzymałego na ciśnienie atmosferyczne. Kolby kuliste są przeznaczone do prac w wyższych temperaturach lub pod zmniejszonym ciśnieniem. Mogą mieć krótką (rys. 1.1/3a) lub długą (rys. 1.1/3b) szyję oraz dwie (rys. 1.1/3c) lub trzy (rys. 1.1/3d) szyje umożliwiające zestawienie złożonych aparatur.

Nasadki, reduktory i zamknięcia. Zamiast kolb z wieloma szyjami lub w przypadku konieczności zmontowania bardziej skomplikowanych aparatur stosuje się nasadki dwu- lub trójszyjne (rys. 1.1/4a, b), a w celu połączenia części aparatury mających różne średnice szlifów - reduktory szlifów (rys. 1.1/4c, d). Do zamykania kolb służą korki szlifowe (rys. 1.1/4e) i zamknięcia z kranem (rys. 1.1/4f).

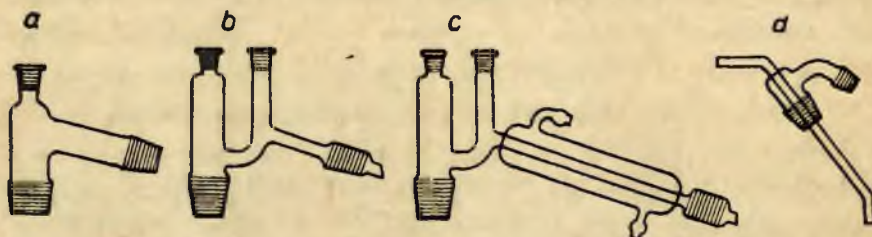
Kolby destylacyjne. Mogą być ze szlifami lub bez szlifów. Do destylacji substancji niskowrzących stosuje się kolby z wysoko osadzoną



Rys. 1.1/4. Nasadki, reduktory i zamknięcia: a, b - nasadka dwu i trójzszyjna, c, d - reduktory szlifów, e - korek szlifowy f - zamknięcie z kranem



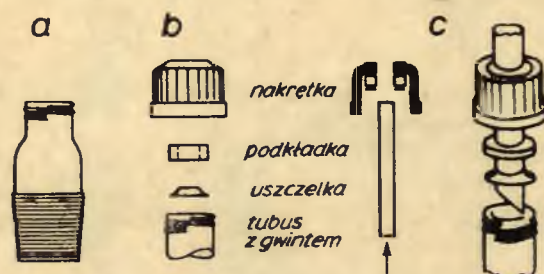
Rys. 1.1/5. Kolby destylacyjne



Rys. 1.1/6. Nasadki destylacyjne: a - zwykła, b - Claisena, c - chłodnica Claisena, d - nasadka do destylacji z parą wodną

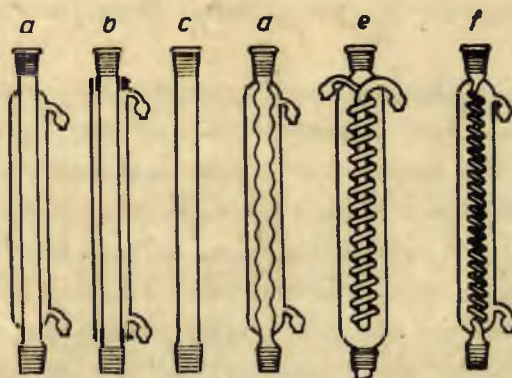
ruką odpływową (rys. 1.1/5a) - wysokowrzących z nisko osadzoną (rys. 1.1/5b). Do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem oraz cieczy pieniających się i łatwo ulegających przegrzaniu używa się kolb Claisena (rys. 1.1/5c), które również mogą mieć kolumnę destylacyjną w bocznej szyi (rys. 1.1/5d). W zestawach szlifowych do destylacji nie jest konieczne posługiwanie się kolbami destylacyjnymi. Zwykłe kolby kuliste można

zaopatrzyć w nasadki destylacyjne: zwykłą (rys. 1.1/6a), Claisena (rys. 1.1/6b), chłodnice Claisena (rys. 1.1/6c) lub nasadkę do destylacji z parą wodną (rys. 1.1/6d).



Rys. 1.1/7. Połączenia gwintowe

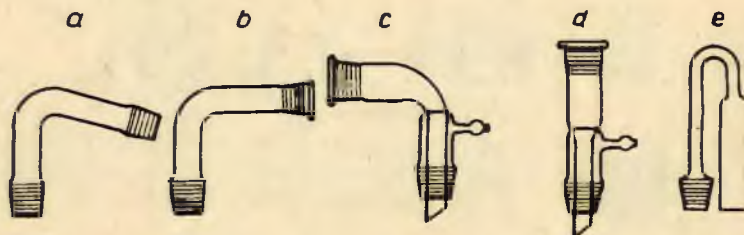
Połączenia gwintowe. Jeżeli dowolny element szklany jest zaopatrzony w tubus ze szklanym gwintem (np. szlif stożkowy, rys. 1.1/7a), to można go połączyć z rurką lub prętem za pomocą uszczelnionej nakrętki z otworem (rys. 1.1/7b). Nakrętki mogą mieć otwory o różnej średnicy. Sposób montowania rurki (lub prętu) jest pokazany na rys. 1.1/7c. Połączenia gwintowe ogromnie zwiększają możliwości montowania aparatury.



Rys. 1.1/8. Chłodnice: a, b - Liebiga, c - powietrzna, d - kulkowe, e - Dimrotha, f - spiralna

Chłodnice. Do kondensowania par podczas destylacji substancji wrzących do 150°C stosuje się chłodnice Liebiga chłodzone wodą (rys. 1.1/8a, b), a do cieczy wrzących powyżej 150°C - chłodnice powietrzne (rys. 1.1/8c). Chłodnice powietrzne stosuje się również jako chłodnice zwrotne dla substancji wysokowrzących, dla cieczy niskowrzących natomiast stosuje się

chłodnice kulkowe (rys. 1.1/8d), i chłodnice Dimrotha (rys. 1.1/8e). Chłodnice spiralne (rys. 1.1/8f) używane są do destylacji w zestawieniu pionowym. Do tego celu mogą być również zastosowane wszystkie chłodnice wymienione poprzednio.



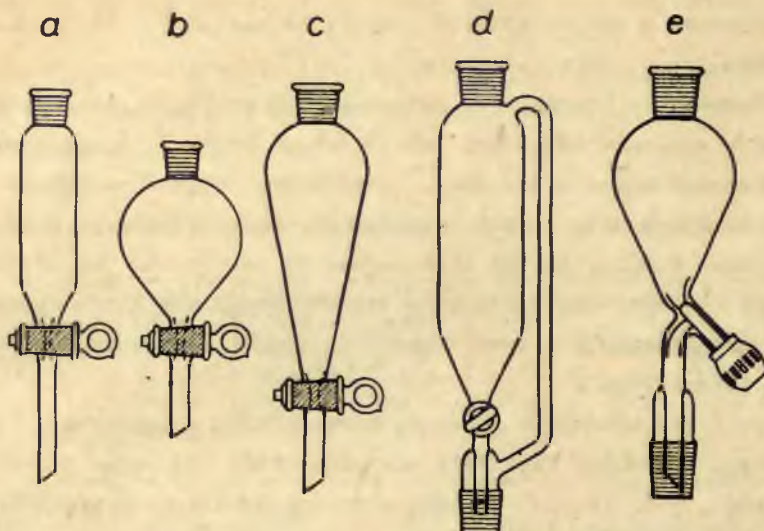
Rys. 1.1/9. Nasadki ze szlifami: a, b - rurki-kolanka, c, d - przedłużacze destylacyjne, e - rurka zabezpieczająca

Rurki-kolanka. Za pomocą rurek-kolanek (rys. 1.1/9a, b) można łączyć poszczególne części aparatury w różnych płaszczyznach.

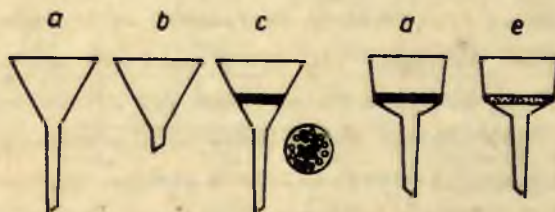
Przedłużacze destylacyjne i rurki zabezpieczające. Przedłużacze destylacyjne (rys. 1.1/9c, d) służą do odprowadzenia destylatu z chłodnicy do odbieralnika. Rurki zabezpieczające (rys. 1.1/9e) po wypełnieniu środkiem osuszającym (np. bezw. CaCl_2) zabezpieczają aparaturę przed wilgocią.

Rozdzielacze i wkraplacze. Rozdzielacze cylindryczne (rys. 1.1/10a), kuliste (rys. 1.1/10b) i gruszkowate (rys. 1.1/10c) są stosowane do rozdzielania cieczy nie mieszających się ze sobą. Często są wykonywane z grubego szkła. Wkraplacze służące do wkrapiania cieczy do mieszaniny reakcyjnej różnią się od rozdzielaczy tym, że mają dłuższą i cieńszą nóżkę. Nóżki wkraplaczy mają zazwyczaj szlif stożkowy w okolicy kranika. Rurka boczna wyrównuje ciśnienie między wkrapłaczem a naczyniem reakcyjnym, gdy wkrapłacz jest zamknięty np. korkiem (rys. 1.1/10d). Wkraplacze mogą też być kalibrowane i zamiast kranu szlifowego mieć zamknięcie typu "Rotaflo" (rys. 1.1/10e).

Lejki. Sączenie pod normalnym ciśnieniem wykonuje się za pomocą lejków zwykłych (rys. 1.1/11a, b). Do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem służą lejki zwykle zaopatrzone we wkładkę sitową (płytkę Witta - - rys. 1.1/11c), lejki sitowe szklane lub porcelanowe (Büchnera - rys. 1.1/11d) oraz lejki ze szklaną płytką porowatą wykonaną ze szkła spiekanego (rys. 1.1/11e).



Rys. 1.1/10. Rozdzielacze i wkraplacze: a - cylindryczny, b - kulisty, c - gruszkowaty, d - z wyrównanym ciśnieniem, e - z zamknięciem "Rotaflo"



Rys. 1.1/11. Lejki: a, b - zwykłe, c - z wkładką sitową, d - sitowe (Büchnera), e - z płytką ze szkła spiekanego

1.1.2. Mycie i suszenie szkła laboratoryjnego

Wszystkie czynności chemiczne należy wykonywać w czystych i suchych naczyniach. Brudne naczynia mogą spowodować niewłaściwy przebieg reakcji, zanieczyścić produkt reakcji lub spowodować zabarwienie mieszaniny reagującej, utrudniające lub wręcz uniemożliwiające obserwacje przebiegu reakcji. Najlepiej jest myć szkło laboratoryjne zaraz po użyciu. Przestrzeganie tej zasady pozwala na uniknięcie pośpiesznego mycia i suszenia potrzebnego pilnie naczynia do reakcji oraz na dobranie odpowiedniego środka do jego umycia (pamięć jest zawodna). Ponadto zanieczyszczenia pozostawione na czas dłuższy często ulegają przemia-

nom chemicznym, w wyniku których usunięcie zanieczyszczenia może być trudniejsze.

Substancje o charakterze zasadowym lub wrażliwe na działanie kwasów myje się rozcieńczonymi lub stężonymi kwasami. Zanieczyszczenia o charakterze kwaśnym - zasadami. Substancje obojętne rozpuszcza się odpowiednim rozpuszczalnikiem organicznym. Rozpuszczalniki organiczne są stosunkowo drogie, należy więc używać do tego celu jak najtańszych technicznych rozpuszczalników oraz zlewki rozpuszczalników (przedgony i pogony destylowanych rozpuszczalników, zlewki rozpuszczalników po płukaniu naczyń itp.).

Jeżeli nie wiadomo w jakim rozpuszczalniku rozpuszczają się zanieczyszczenia, należy myć kolejno: wodą zimną (używając szczotki do mycia szkła), wodą ciepłą i wodą z jakimś środkiem do mycia np. proszkiem do prania. Nie należy posługiwać się proszkiem do szorowania zawierającym piasek, gdyż rysuje on szkło powodując późniejsze pęknięcie naczyń. Następnie naczynie płucze się wodą i ponownie myje, jeżeli nie zostało dokładnie umyte. W większości przypadków szkło daje się w ten sposób umyć. Gdy jednak nie udało się usunąć zanieczyszczenia, próbuje się umyć kwasem solnym, roztworem alkoholowym wodorotlenku potasu, lub stosując mieszaninę technicznego kwasu octowego z bezwodnikiem octowym, pirydynę bądź jej homologi. Jeśli i to nie pomoże, myje się naczynie szczotką i wodą, a po możliwie dokładnym obcieknięciu wody, napełnia się je "mieszaniną chromową" (lub w niej zanurza) i pozostawia na dłuższy czas. Skuteczność działania mieszaniny chromowej można zwiększyć przez podgrzanie jej. Kwas azotowy doskonale nadaje się do mycia lejeków ze spiekami. Niezależnie od rodzaju zastosowanego do mycia środka, należy naczynie dokładnie wypłukać wodą i umieścić w pozycji umożliwiającej ściekanie wody aż do całkowitego wyschnięcia. W razie konieczności szybkiego wysuszenia szkła, suszy się je w suszarkach elektrycznych w temperaturze 100-110 °C, strumieniem ciepłego powietrza (np. posługując się suszarką do włosów) wprowadzonym do wnętrza naczynia lub przemywając lotnym rozpuszczalnikiem rozpuszczającym wodę (aceton, metanol, etanol), a następnie rozpuszczalnikiem stosowanym do reakcji, którą zamierzamy prowadzić w suchym naczyniu. Można też przemyć niewielką ilością suchego eteru.

1.1.3. Ogólne wskazówki dotyczące używania szkła laboratoryjnego

Zasady używania szkła laboratoryjnego wynikają z jego własności, które z kolei zależą od jego składu, tzn. zawartości krzemionki i innych składników.

Tabela 1.1/1

Właściwości niektórych rodzajów szkła laboratoryjnego

Rodzaj szkła	Współczynnik rozszerzalności $\alpha \cdot 10^{-6}$	Temperatura mięknięcia $^{\circ}\text{C}$	Odporność termiczna w $^{\circ}\text{C}$	Właściwości
Aparaturowe (sodowe, polskie)	9,7	575	-	Łatwa obróbka. Mała odporność termiczna
Unigost (radzieckie)	9,4	530	105	
Pallex (czeskie)	6,3	570	170	Szkło uniwersalne do produkcji zwykłych naczyń laboratoryjnych
Kavalier (czeskie)	6,2	590	160	
Jenajskie G. 20 (NRD)	4,6-5,1	585	210	Dobra wytrzymałość termiczna oraz na działanie czynników chemicznych. Szkło trwałe, stosunkowo łatwe w obróbce
Sial (czeskie)	4,7	590	220	
Silvit (polskie)	4,6	625	235	
Duran (NRD)	3,8	570	270	Dobra wytrzymałość mechaniczna i termiczna
Termosil (polskie)	3,3	710	250	Wytrzymałość na temperaturę i ciśnienie
Supremax (NRD)	3,3	760	300	
Pyrex (angielskie)	3,0	600	330	Duża wytrzymałość termiczna, Mała na ługi
Kwarcowe	0,5	1200	-	-

Do zalet szkła należą: przezroczystość, bardzo duża wytrzymałość na ściskanie ($4000-12000 \text{ kg/cm}^2$), znaczna wytrzymałość na rozciąganie ($300/900 \text{ kg/cm}^2$), stosunkowo wysoka temperatura mięknięcia oraz odporność na działanie czynników chemicznych. Szkło ma również wiele wad. Wrażliwe jest na nagłe zmiany temperatury, wskutek dość znacznego współczynnika rozszerzalności. Czysta krzemionka odznacza się bardzo

małym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej i zwiększenie jej wartości w szkło powiększa jego odporność na zmiany temperatury; jednocześnie jednak szkło staje się trudno topliwe, co utrudnia jego obróbkę (z czym związana jest cena, a tym samym dostępność) oraz zmniejszona odporność na działanie alkaliów. Właściwości niektórych rodzajów szkła są podane w tabeli 1.1/1. Wrażliwość na zmiany temperatury zależy nie tylko od rozszerzalności szkła, lecz także od właściwej obróbki szkliva, stopnia odprężenia, przewodnictwa cieplnego oraz od grubości i równomierności ścianek naczynia. Szkło cienkościenne jest odporniejsze na zmiany temperatury niż grubościenne; najmniej odporne są naczynia o niejednakowej grubości (np. grubsze dno niż ścianki) i szkło lane (butelki, słoiki, cylindry miarowe i eksykatory).

Najpoważniejszą wadą szkła jest jego kruchość i mała odporność na uderzenie. O tej właściwości szkła trzeba stale pamiętać. Szkło laboratoryjne łatwo pęka, gdy podczas zamocowywania, dążąc do silnego uchwycenia, przekracza się przy dociąganiu śruby maksymalny nacisk łapy na szkło. Śrubę należy dociągać stopniowo, sprawdzając za każdym razem, czy naczynie nie jest już należycie uchwycone. Łapa zaś powinna być zaopatrzona w wykładzinę z korka lub w naciągnięty wąż gumowy. Aparatury szklane należy montować tak, aby nie narażał żadnej jej części nawet na niewielkie zgięcie.

Naczynia szklane tłuką się nawet przy pozornie lekkim uderzeniu. Zdarza się to najczęściej podczas mycia szkła lub przy jego przenoszeniu. Naczynia szklane o uszkodzonej powierzchni łatwiej ulegają pęknięciu i zniszczeniu. Wytrzymałość takich naczyń na zmiany temperatury oraz na uderzenie jest bardzo mała, ponieważ wszelkiego rodzaju zadraśnięcia na powierzchni ułatwiają pęknięcie szkła wzdłuż powstałej rysy. Z tego względu nie należy czyścić szklanych naczyń piaskiem a do ich ogrzewania nie używać łaźni piaskowej. Bardzo ostrożnie należy stawiać na twardej powierzchni naczynia szklane obciążone substancjami, ponieważ łatwo przy tym przekroczyć dopuszczalną odporność na uderzenie, zwłaszcza gdy będzie tam choćby ziarenko piasku. Ciężkie naczynia szklane należy więc stawiać na jakiejś podkładce (korek, guma, drewno, gruba warstwa papieru lub równo rozłożona tkanina).

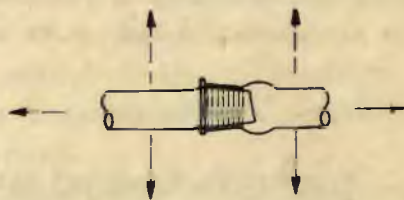
Bardzo wygodne w pracy laboratoryjnej połączenia szlifowe wymagają większej ostrożności w pracy niż połączenia z korka lub gumy. Powierzchnie szlifowe powinny być czyste i suche. W celu uniknięcia ewentualnego "zapieczenia" ("zatarcia", "zamarznięcia") można górną część szlifu pokryć niewielką ilością odpowiedniego smaru do szlifów. Smarowanie całych powierzchni szlifowanych jest konieczne, gdy są one narażone na działanie roztworów soli, alkaliów lub długotrwałe działanie wysokiej temperatury. Szlify smaruje się również podczas destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, lub gdy zachodzi konieczność obracania powierzchni szlifowych (np. krany). Smar do szlifów, w miarę możliwości, powinien być dobrany tak, by nie był rozpuszczalny przez rozpuszczalniki stykające się z nim, a w razie rozpuszczenia nie zanieczyszczał produktów reakcji. Lepkość smaru powinna być dostosowana do temperatury, w której pracuje połączenie szlifowe. Zbyt rzadki smar po prostu wycieknie. Nasmarowane cienką warstwą smaru szlify dociska się do siebie i jednocześnie obraca. Dobrze nasmarowane i dołożone szlify stają się przejrzyste i tworzą przedmiot optycznie jednolity. Jeżeli powstają widoczne kanaliki, połączenie szlifowe jest źle nasmarowane lub nieszczelne.

W celu uniknięcia "zapieczenia" połączeń szlifowych, po skończeniu operacji wykonywanych w podwyższonej temperaturze, należy połączenie szlifowe rozłączyć lub poluzować nim ono ostygnie. Niestety nie ma uniwersalnych sposobów na rozłączenie zapieczonych szlifów.

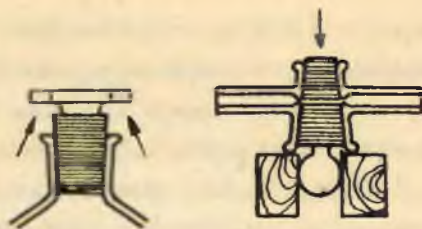
W przypadku zapieczenia szlifu należy zastosować jeden z podanych sposobów:

1. Ogrzać przez kilka sekund zewnętrzną część połączenia szlifowego gorącą wodą lub świecącym płomieniem palnika gazowego i delikatnie ciągnąc obie jego części poruszać je jednocześnie w kierunku prostopadłym do kierunku ciągnięcia ("kiwając") (rys. 1.1/12).

2. Delikatnie uderzać drewnianym przedmiotem tak, jak to pokazano na rys. 1.1/13.



Rys. 1.1/12. Kierunki działania sił podczas rozłączania szlifów



Rys. 1.1/13. Sposoby rozłączania "zapieczonych" szlifów

3. Zwilżyć górną powierzchnię szlifów wodą, gliceryną, olejem lub inną cieczą o właściwościach rozpuszczających substancję sklejącą szlif. Po pewnym czasie próbować rozłączyć połączenie szlifowe. Gdy to nie pomoże, postępować jak w punkcie 1.

4. Pozostawić na dłuższy czas połączenie szlifowe w cieczach wymienionych w punkcie 3 lub, gdy to możliwe, ogrzewać ze stężonym kwasem azotowym.

Jeżeli po zastosowaniu któregośkolwiek z wyżej podanych sposobów zauważy się choćby minimalne poruszenie się powierzchni szlifowych względem siebie, należy oierpliwie "kiwać" połączeniem szlifowym. Połączenie takie na pewno rozłączy się. Przy rozłączaniu zapieczonych połączeń szlifowych nie należy niecierpliwić się, spieszyć i używać siły, gdyż postępowanie takie zwykle kończy się zniszczeniem przyrządu.

1.1.4. Obróbka szkła

W pracy laboratoryjnej potrzebna jest umiejętność wykonywania drobnych prac szklarskich, a przede wszystkim cięcia rurek i prętów, ich obtapiania, wyginania i zatapiania oraz wyciągania kapilar.

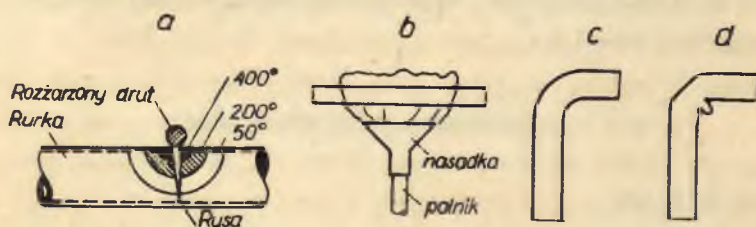
Cienkie rurki i pręty tną się za pomocą specjalnego noża, wykonanego z twardej stali narzędziowej lub ze spiekanych węglików. Można też ciąć trójkątnym pilnikiem o drobnych nacięciach lub kawałkiem jakiegokolwiek materiału twardszego od szkła mającego ostre krawędzie, np. korundowego, kwarcowego lub nawet porcelanowego.

Rurkę lub pręt kładzie się na stole, po czym przykładają nóż przytrzymując lewą ręką rurkę w pobliżu miejsca cięcia. Naciskając nóż jednocześnie obraca się (toczy) rurkę. Po nacięciu rysy mniej więcej na jednej piątej obwodu ujmuje się rurkę jak pokazano na rys. 1.1/14

i rozciągając ją jednocześnie wywiera się nacisk kciukami, jak przy łamaniu. Zaleca się owinięcie rąk ściereczką celem uniknięcia skaleczenia. Przy cięciu rurek lub prętów o większej średnicy, po nacięciu rysy w podany sposób, przykładą się do niej rozgrzany do czerwoności wygięty w półkole drut lub rozgrzaną do czerwoności pałeczkę szklaną. Szkło pęka wzdłuż naciętej rysy (rys. 1.1/15a).



Rys. 1.1/14. Łamanie rurek i prętów szklanych



Rys. 1.1/15. Obróbka szkła: a - przecinanie rurek, b - ogrzewanie rurki przy zastosowaniu nasadki motylkowej, c - właściwie zagięta rurka, d - źle zgięta rurka

Odcięte końce rurek i prętów mają ostre, nieregularne krawędzie. Aby można je było wkładać bez trudności do wywierconych otworów w korkach lub do węży gumowych, a także aby uniknąć skaleczeń, należy te końce obtąpić, tzn. nadać krawędziom zaokrąglone kształty. Obtapienie zwiększa również wytrzymałość prętów i rurek.

Końce rurek i prętów obtapia się wprowadzając je stopniowo (stale obracając dookoła osi) do coraz gorętszej strefy płomienia palnika gazowego, aż do uzyskania nadtopienia szkła i zaokrąglenia ostrych krawędzi. Zbyt długie przetrzymywanie w płomieniu powoduje zniekształcenie krawędzi i zwężenie średnicy wewnętrznej przy końcu rurki. W celu zatopienia końca rurki przetrzymuje się ją w płomieniu, stale obracając aż do uzyskania zasklepienia się rurki. Aby nadać regularny kształt bezpośrednio po uzyskaniu zasklepienia dmucha się lekko przez drugi koniec obtapianej rurki.

W celu wygięcia rurki lub pręta wkłada się je do płomienia palnika, na który uprzednio nakłada się nasadkę motylkową (rys. 1.1/15b). Rurkę (lub pręt) stale obraca się aby równomiernie nagrzać. Gdy rurka

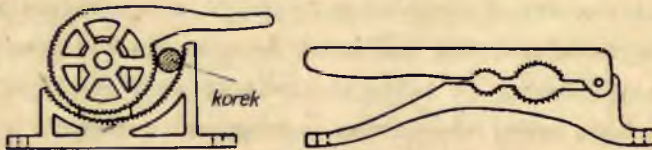
zmięknie, wyjmuje się ją z płomienia i tak podtrzymuje, żeby jeden z jej końców opadł pod własnym ciężarem. Uzyskuje się przy tym wygięcie o kształcie pokazanym na rys. 1.1/15c. Stosowanie nacisku przy wyginaniu powoduje powstanie zagięcia z załamaniem (rys. 1.1/15d), które nie jest wytrzymałe mechanicznie oraz łatwo pęka przy zmianach temperatury.

Przy wyciąganiu kapilar ogrzewa się rurkę do zmięknięcia, tak jak przy wyginaniu, a po wyjęciu z płomienia rozciąga. Rurkę rozciąga się ruchem jednostajnym, później zwalnia się szybkość rozciągania, a następnie ponownie zwiększa. Zapewnia to mniej więcej równomierną średnicę wyciąganej kapilary.

1.2. Sprzęt metalowy i inny

1.2.1. Korki

W przypadku braku odpowiedniego szkła szlifowego do łączenia aparatury szklanej lub szczelnego zamykania naczyń służą korki zwykłe, gumowe lub z tworzyw sztucznych.



Rys. 1.2/1. Ugniatacze do korków

Korki zwykłe są dosyć odporne na działanie większości związków organicznych z wyjątkiem silnych kwasów, zasad, chloru i niektórych rozpuszczalników organicznych. Przy dobieraniu korka należy zwrócić uwagę, by nie miał on pęknięć i głębokich porów. Średnica korka powinna być nieco większa niż średnica otworu (by wchodził w otwór z trudem). Tak dobrany korek ugniata się w specjalnych ugniataczach (rys. 1.2/1) celem nadania mu elastyczności zapewniającej szczelne zamknięcie. Gdy brak takich urządzeń, korek można zmiękczyć przez jego ściskanie, gniecie i walcowanie na stole za pomocą deseczki.

Do wiercenia otworów w korkach służą korkobory (metalowe rurki o różnej średnicy zaopatrzone w uchwyty). Korkobor powinien mieć nieco mniejszą średnicę niż żądany otwór. Przed wierceniem otworu korkobor



Rys. 1.2/2. Ostrzenie korkoboru

ostrzy się specjalnym nożem do korkoborów (rys. 1.2/2). Wiercenie rozpoczyna się od węższego końca korka. Korek można ustawić na stole lub trzymać w palcach, obracając korkobor równomiernie w jednym kierunku bez większego nacisku. Silne naciskanie korkoboru powoduje powstawanie nierównych i poszarpanych powierzchni otworu, a tym samym zmniejsza szczelność. Otwór zbyt wąski można powiększyć za pomocą okrągłego pilnika. Całkiem małe otwory można wypalić rozżarzoną drutem.

Trzeba pamiętać, że raz użyty korek nie może być stosowany do pracy z innymi substancjami, gdyż jest zanieczyszczony, a oczyszczenie go jest kłopotliwe i zazwyczaj nie daje dobrych wyników.

Korki gumowe zapewniają dużą szczelność zamknięcia, lecz są bardzo nieodporne na działanie wielu związków chemicznych i wysokiej temperatury. Dlatego należy je stosować wyłącznie tam, gdzie nie są narażone na działanie tych czynników.

Wiercenie otworów w korkach gumowych wykonuje się tak, jak opisano poprzednio, z tym że korkobor powinien mieć taką samą średnicę jak żądany otwór, a podczas wiercenia zwilża się go kilkakrotnie gliceryną, olejem rycynowym lub wodą. Czynność wiercenia otworu w korku gumowym wymaga cierpliwości i czasu. Zbyt mocne naciskanie korkoboru prowadzi do otrzymywania otworu o nieregularnym kształcie i zmniejszonej średnicy wskutek dużej elastyczności gumy.

Korki gumowe są bardzo przydatne do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Łatwo też dają się oczyścić.

Często zdarza się, że korek od dłuższego czasu naciągnięty, np. na termometr, silnie przylepia się, tak że trudno go zdjąć. Można wtedy użyć do pomocy korkoboru o nieco większej średnicy od termometru. Jeżeli to nie skutkuje, lepiej korek przeciąć niż ryzykować zniszczenie przedmiotu szklanego.

Korki z tworzyw sztucznych mają te same zalety i wady co korki gumowe. Różnią się odpornością na poszczególne czynniki chemiczne oraz mają zazwyczaj mniejszą elastyczność i odporność na działanie temperatury.

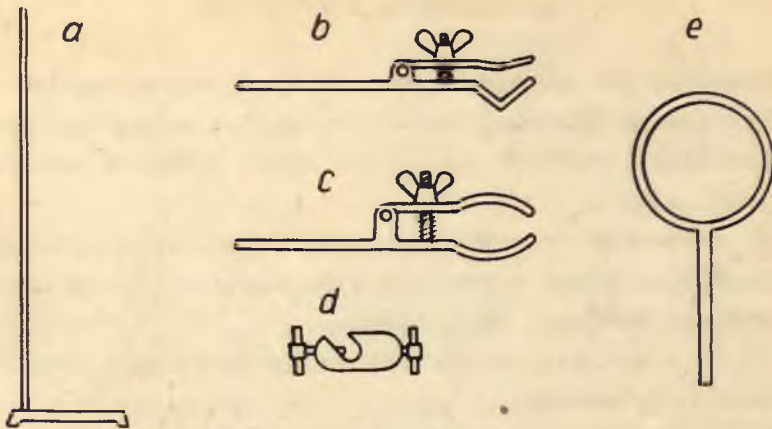
1.2.2. Węże

W technice laboratoryjnej dużą rolę odgrywają węże jako elastyczne łączniki poszczególnych części aparatury lub łączniki między laboratoryjną siecią instalacyjną a aparaturą. Przeważnie używa się węży z gumy, z kauczuku naturalnego lub syntetycznego. Przy niskich ciśnieniach stosuje się węże cienkościenne o grubości ścianki około 3 mm, przy średnich - węże wzmocnione przekładkami tekstylnymi lub opancerzone, przy wysokich - węże grubościenne wzmocnione i opancerzone, a do prac pod zmniejszonym ciśnieniem węże grubościenne bez przekładek (cienkościenne węże spłaszczają się uniemożliwiając przepływ).

Przed założeniem na rurkę wąż należy równo obciąć nożem, zwilżonym wodą w przypadku przecinania węży grubościennych. Wszelkie zadraśnięcia i nierówności końca węża powodują podłużne jego pęknięcia (prawo karbu). Trzeba też sprawdzić, czy wewnętrzna powierzchnia jest gładka i nie uszkodzona. W przeciwnym razie połączenie będzie nieszczelne. Koniec rurki, na którą ma być nakładany wąż, powinien być gładki, bez ostrych kantów (a więc rurki szklane obtopione, a metalowe opiłowane) oraz zwilżony wodą lub gliceryną. Wąż na rurkę zakłada się ruchem śrubowym trzymając rurkę blisko końca, na który zakłada się wąż w celu uniknięcia złamania rurki. Węże gumowe zdejmuje się tak samo, jak korki gumowe.

1.2.3. Sprzęt metalowy

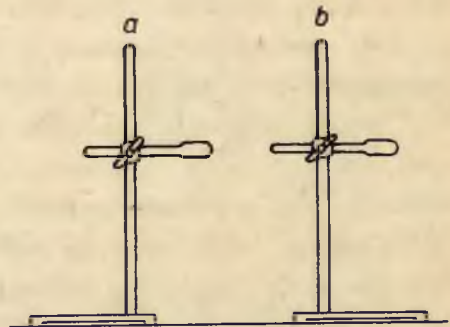
Spośród sprzętu metalowego stosowanego w laboratorium najczęściej jest używany sprzęt do wykonywania konstrukcji nośnych dla aparatury. Statyw (rys. 1.2/3) i przytwierdzone na stałe do stołów laboratoryjnych kratownice z prętów metalowych są podstawową częścią aparatury złożonej. Do statywów lub prętów kratownicy przymocowuje się za pomocą łap (rys. 1.2/3b,c) i łączników (muf - rys. 1.2/3d) poszczególne



Rys. 1.2/3. Sprzęt metalowy: a - statyw, b, c - łapy, d - łączniki, e - kółko

przyrządy lub ich części. Jako podpory, np. pod wkraplacz, kolbę, służą kółka (pierścienie - rys.1.2/3e).

Aparaturę należy tak montować, by rzut środka jej ciężkości nie wychodził poza obręb statywu (przy montowaniu na kratownicy nie odgrywa to takiej roli). W przeciwnym przypadku aparatura może bardzo łatwo wywrócić się. Na rysunku 1.2/4 przedstawiono niewłaściwe (a) i właściwe (b) przymocowanie łapy do statywu.



Rys. 1.2/4. Mocowanie łapy do statywu: a - nieprawidłowe, b - prawidłowe

Bardziej złożoną aparaturę należy montować koniecznie na kratownicach, których sztywna konstrukcja zapobiega przypadkowym przesunięciom się prętów montażowych, a tym samym uszkodzeniom aparatury szklanej, co się zdarza, gdy aparatura jest zamontowana na statywach (czasem już podczas montowania).

Przy montażu należy unikać najmniejszych nawet naprężeń aparatów szklanych. Trzeba pozostawić pewną elastyczność aparaturze, a mianowicie jeżeli jedna łapa trzyma mocno jakąś część aparatury, to inna powinna ją tylko podtrzymywać umożliwiając niewielkie jej przesunięcia.

1.3. Mieszanie i wytrząsanie

Mieszanie lub wytrząsanie stosuje się w celu uzyskania:

a) maksimum zetknięcia reagentów, co jest szczególnie ważne przy mieszaninach heterogennych (np. ciało stałe, ciecz lub dwie nie mieszające się cieczce),

b) efektywnego przenoszenia ciepła w mieszaninie reakcyjnej (np. aby uniknąć miejscowego przegrzania oraz między mieszaniną reakcyjną a powierzchnią chłodzącą lub ogrzewającą),

c) szybkiego rozproszenia reaktywnego składnika dodawanego powoli do mieszaniny reakcyjnej,

d) równomiernego stężenia substratów w całej masie reagującej.

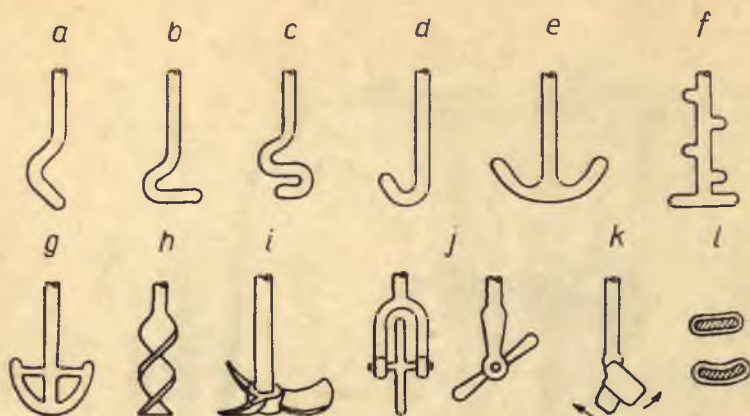
Gdy czas prowadzonej reakcji nie jest długi, a przebieg spokojny, stosuje się mieszanie ręczne za pomocą np. pręcika szklanego lub wstrząsa się naczyniem. Mieszanie lub wytrząsanie jest zazwyczaj zbędne przy reakcjach prowadzonych w szybkim wrzeniu oraz gdy przez mieszaninę reakcyjną przepuszcza się gaz.

Proces mieszania i wytrząsania ma podobne zalety i prowadzi do podobnych rezultatów. Wytrząsanie stosuje się zwykle przy małych objętościach (np. w próbach probówkowych), prostych aparatach (np. w rozdzielaczach), przy reakcjach przebiegających bez dodawania dalszych związków oraz tam, gdzie wprowadzenie mieszadła sprawiłoby trudności (np. w procesach przebiegających w małych autoklawach pod wysokim ciśnieniem). Wytrząsanie stosuje się wtedy, gdy trzeba rozproszyć w cieczy ciężkie opadające na dno osady lub przy prowadzeniu reakcji w układzie ciecz-gaz, gdy gaz nie rozpuszcza się dobrze w cieczy i reaguje powoli.

1.3.1. Mieszanie

Oprócz omówionego mieszania ręcznego stosuje się przede wszystkim mieszanie mieszadłami napędzanymi mechanicznie oraz magnetycznie.

W zależności od kształtu naczynia i charakteru mieszaniny stosuje się mieszadła (rys. 1.3/1) o różnych kształtach, wykonane z różnych materiałów (przeważnie ze szkła, metali i tworzyw sztucznych odpornych

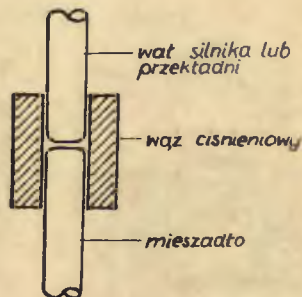


Rys. 1.3/1. Mieszadła: a-f - z pręcików szklanych, g - metalowe, h - spiralne, i - skrzydełkowe, j, k - z ruchomymi skrzydełkami, l - magnetyczne

na działanie czynników chemicznych). Mieszadła a, b, c, d (rys. 1.3/1) łatwo mogą być wykonane samodzielnie z pręcików szklanych. Mieszadła j, k mają ruchome skrzydełka, co umożliwia wprowadzenie ich do naczyń o wąskiej szyjce.

Najwygodniej jest napędzać mieszadła za pomocą silnika elektrycznego.

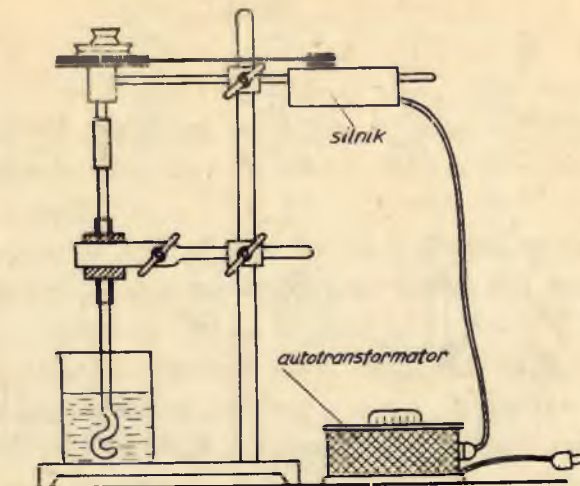
Mieszadło łączy się bezpośrednio (lub przez przekładnię) z silnikiem za pomocą odpowiedniego uchwytu bądź krótkiego od-



Rys. 1.3/2. Sposób łączenia mieszadła z wałem silnika

W celu zapobiegnięcia wibracjom mieszadeł umieszcza się je, mniej więcej w środku osi, w prowadnicy wykonanej z rurki szklanej umocowanej w korku uchwyconym łapą (rys. 1.3/3). Rurkę wewnątrz zwilża się jakąś cieczą, np. olejem mineralnym, gliceryną. Przed uruchomieniem mieszadła należy sprawdzić, czy zmontowane jest prosto i czy nie występują jakieś tarcia. Obroty mieszadła reguluje się zmianą przełożenia przekładni bądź za pomocą zmiany obrotów silnika (autotransformator).

Mieszadła magnetyczne są używane do mieszania małych objętości cieczy o niezbyt dużej lepkości i bez osadu, w naczyniach otwartych lub zamkniętych. Mieszadło wykonane z żelaza, zatopione w rurce szkla-



Rys. 1.3/3. Zestaw do mieszania



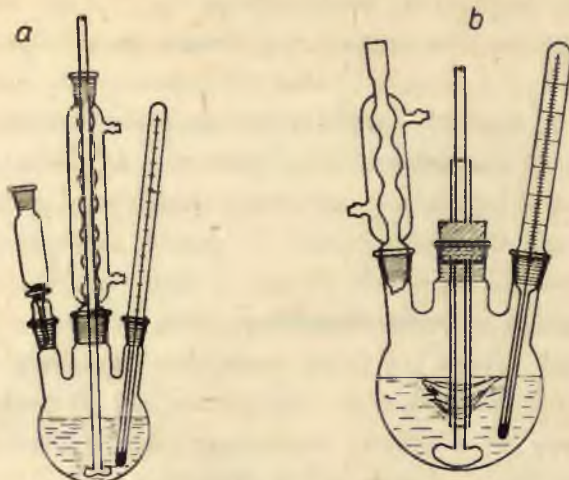
Rys. 1.3/4. Mieszanie magnetyczne

nej lub rurce z odpowiedniego tworzywa odporne-
go na działanie czynników chemicznych (rys.
1.3/1 1), umieszcza się w naczyniu reakcyjnym
i porusza za pomocą wirującego magnesu (rys.
1.3/4).

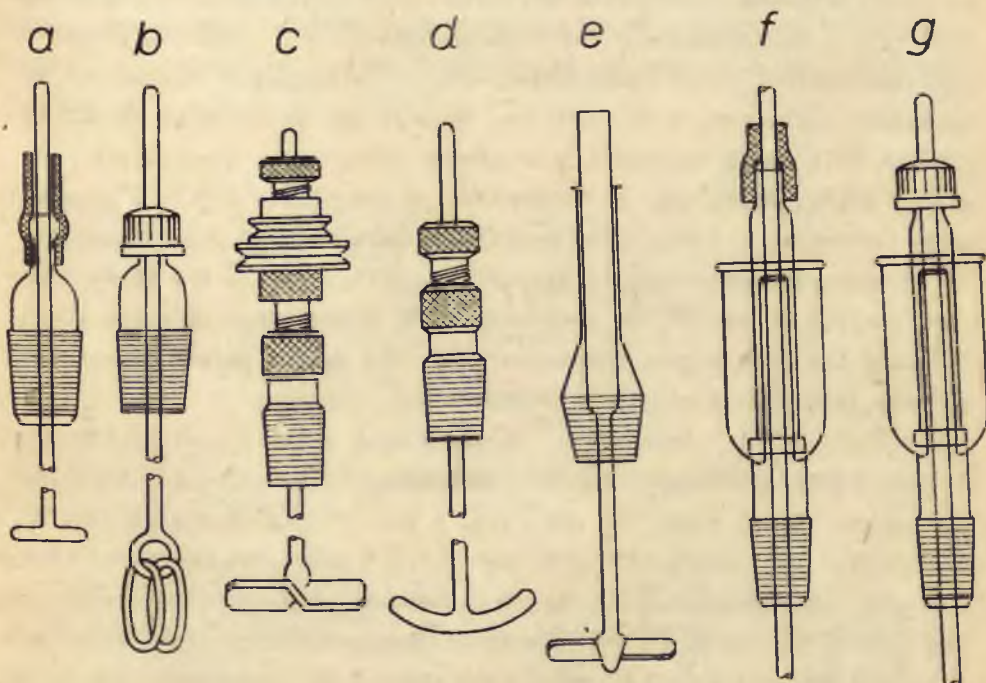
Podczas przeprowadzania niektórych reak-
cji konieczne jest odizolowanie substancji
reagujących od wpływów atmosferycznych lub
zabezpieczanie przed ulatnianiem się z aparatu-
ry par wrzących cieczy lub gazów. Stosuje się wtedy specjalne uszczel-
nienia mieszadła, tzw. zamknięcia. Najprostszym sposobem zamknięcia
jest wprowadzenie mieszadła przez chłodnicę zwrotną (rys. 1.3/5a). Wa-
dą tego sposobu jest konieczność stosowania długiej osi mieszadła, co
umożliwia powstawanie silnych wibracji mieszadła przy dużych obrotach
(niebezpieczeństwo złamania mieszadła lub rozbicia chłodnicy).

Zamknięciem może być też długa rurka prowadząca ramię mieszadła,
sięgająca pod powierzchnię cieczy (rys. 1.3/5b).

Inny sposób uszczelniania mieszadła to zamknięcia dławikowe (rys.
1.3/6). Najprostszym zamknięciem jest dławik z gumowej rurki (rys.
1.3/6a) i mimo swej prostoty jest zadziwiająco skuteczny. W zamknięciu
tym górny wylot węża ciśnieniowego, nasadzonego na tulejkę ze szlifem



Rys. 1.3/5. Proste sposoby "zamknięcia" mieszadła



Rys. 1.3/6. Zamknięcia dławikowe: a - z gumową rurką, b - dławik nakrętkowy, c, d - z komorą dławicową, e - szlifowe, f, g - z szlifową tulejką dławikową

stożkowym, ściśle przylega do obracającego się ramienia mieszadła. Powierzchnię zetknięcia węża gumowego z ramieniem mieszadła smaruje się wazeliną, olejem lub gliceryną (stąd stosowana nieraz nazwa "zamknięcie glicerynowe"). Bardzo prosty jest również dławik nakrętkowy (rys. 1.3/6b oraz 1.1/7 pokazujący sposób montowania ramienia mieszadła). Kółko z tworzywa silikonowego w środku nakrętki powinno być smarowane. Zamknięcia tego nie można używać w dużych szybkościach oraz pod próżnią.

W zamknięciach z komorą dławicową (rys. 1.3/6c,d) uszczelnienie ramienia mieszadła osiąga się przez regulowane ściśnięcie odpowiednich uszczelek, zazwyczaj azbestowych lub filcowych nasyconych smarem. Zamknięcia te mogą być z kółkami napędowymi (rys.1.3/6c) lub bez nich i są przeznaczone do napędzania wałem giętkim.

Do najlepszych i najprostszych, ale dość kosztownych, należą zamknięcia szlifowe. Zamknięcia szlifowe (rys.1.3/6e) zwane mieszadłami KPG (KPG - kerngezogene Präzisions-Glasgeräte - ciągniona precyzyjna aparatura szklana) mają rurkę prowadzącą i właściwą osź mieszadła wyrabiane z dokładnością do 0,01 mm. Smaruje się je odpowiednim smarem, lub też rolę smaru spełniają pary cieczy reakcyjnej, skraplające się między rurką prowadzącą a mieszadłem. W tym jednak ostatnim przypadku o stosowaniu gliceryny, ze względu na małą lepkość cieczy smarującej następuje nadmierne ścieranie się szkła, a co za tym idzie szybkie zużycie mieszadła. Do smarowania tego mieszadła nadaje się olej rycynowy lub parafinowy. Mieszadła KPG nie należy używać przy ponad 600 obr./min, gdyż silnie rozgrzewa się.

Najlepszymi i najbardziej uniwersalnymi zamknięciami szlifowymi są zamknięcia z szlifową tulejką dławikową (rys.1.3/6f,g), które mogą pracować nawet przy 700 obr./min. i pod próżnią. Ramię mieszadła mocuje się za pomocą węża gumowego (rys.1.3/6f) lub nakrętki (rys. 1.3/6g). Do zbiornika w kształcie czaszy otaczającej tulejkę wlewa się od 5 do 10 ml smaru (w zależności od rozmiaru zamknięcia), który smaruje powierzchnię szlifową, a zarazem chłodzi je. Jako smaru używa się cieczy stosowanej w mieszanej mieszaninie reakcyjnej (lub innej) pod warunkiem, że będzie ona stosunkowo nielotna oraz gęstość jej nie będzie większa niż gęstość gliceryny. Typowymi smarami są: olej wrzeciono-
1, olej parafinowy, ftalan dwuetylowy i gliceryna.

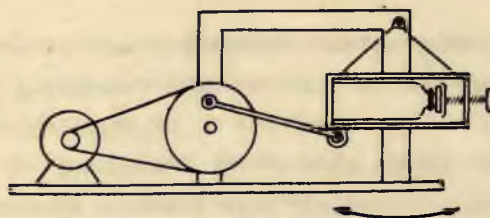
Gdy używa się smaru o większej gęstości, należy rozpocząć od szybkości 100 obr./min., a następnie w ciągu 10 min. stopniowo zwiększać szybkość do maksymalnej.

Szlify należy posmarować przed zmontowaniem, starannie sprawdzając czy są czyste i wolne od kurzu lub cząsteczek piasku. Uruchomienie mieszadła bez posmarowania szlifów prowadzi do zniszczenia zamknięcia szlifowego.

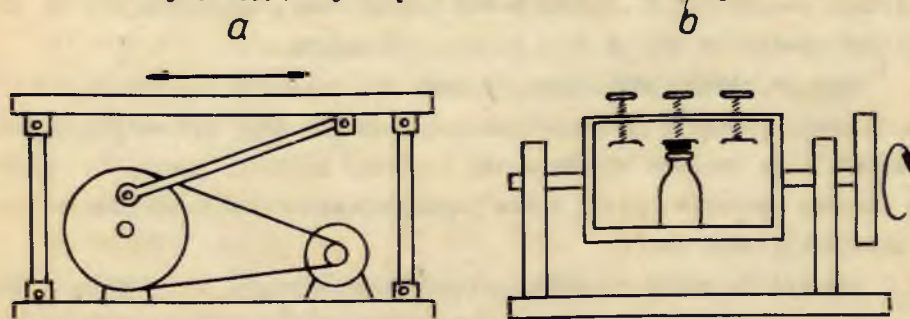
Podczas pracy pod próżnią należy sprawdzić czy smar nie przecieka między powierzchniami ezlifów. Nieuszkodzone urządzenie powinno mieć przeciek bardzo mały.

1.3.2. Wytrząsanie

Wytrząsanie można stosować wtedy, gdy podczas przeprowadzania procesu nie wprowadza się już substancji. Wytrząsanie jest niezastąpione, przy długotrwałym mieszaniu małych ilości reagentów, a zwłaszcza, gdy zachodzi konieczność jednoczesnego mieszania kilku lub nawet kilkudziesięciu próbek.



Rys. 1.3/7. Wytrząsarka z ruchem wahadłowym



Rys. 1.3/8. Wytrząsarki z ruchem: a - poziomym, b - obrotowym

Gdy proces prowadzi się w warunkach normalnych, wytrząsanie przeprowadza się w zwykłych butelkach lub słoikach. Istnieje wiele typów urządzeń do mechanicznego wytrząsania, tzw. wytrząsarek.

Ruch wahadłowy po odcinku osi kołowej otrzymuje się np. w urządzeniach, których działanie pokazano na schemacie (rys.1.3/7). Inne urządzenia mają ruch poziomy po osi (rys.1.3/8a). Górna drgająca płyta zaopatrzona jest w odpowiednie uchwyty do zamocowania butelek, zarówno małych, jak i o dużej objętości. Stosowane są również wytrząsarki pracujące na zasadzie ruchu obrotowego (rys.1.3/8b).

1.4. Oddzielanie substancji stałych od ciekłych

Podczas wyodrębniania związków z mieszaniny reakcyjnej oraz przy ich oczyszczaniu często zachodzi potrzeba oddzielania ciał stałych od cieczy. W zależności od charakteru rozdzielanego układu, liczby poszczególnych składników, a także od tego na której z faz bardziej zależy, stosuje się: dekantację, wykonane w różny sposób sączenie oraz odwirowywanie.

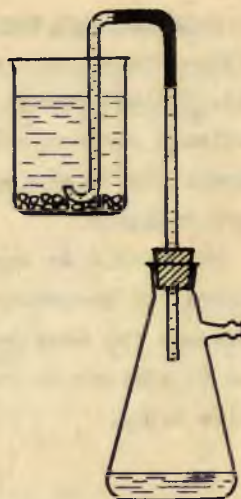
1.4.1. Dekantacja

Dekantacja jest najprostszym sposobem rozdzielania substancji stałych od cieczy. Polega ona na pozostawieniu mieszaniny do osadzenia się substancji stałej na dnie naczynia i odlaniu lub odlewarowaniu cieczy z nad osadu. Dekantację stosuje się też czasem do oddzielania od siebie dwóch substancji stałych o różnym ciężarze właściwym. Dobierając odpowiednio fazę ciekłą można utrzymać jeden ze składników (lżejszy) w postaci suspensji w cieczy przez pewien czas, wystarczający do całkowitego osadzenia się na dnie drugiego składnika.

Osad po oddzieleniu cieczy zalewa się cieczą przemywającą, dokładnie miesza, odstawia do osadzenia i dekantuje. Przy kilkakrotnym powtórzeniu tego zabiegu uzyskuje się bardziej dokładne przemycie osadu niż podczas sączenia, gdzie ciecz przemywająca nie dociera równomiernie do całej objętości osadu.

Dekantację przez odlewanie cieczy wykonuje się w zlewkach lub kolbach stożkowych. Kolby kuliste nie nadają się do tego celu, gdyż

niemożliwe jest dokładne odlanie resztek płynu z owalnej części naczynia. W czasie osadzania się osadu dobrze jest ustawić naczynie ukośnie, zabezpiecza to przed zmęceniem cieczy podczas jej odlewania. Jeżeli ciecz odlewa się za pomocą lewarka, rodzaj naczynia i jego ustawienie nie mają znaczenia. Koniec lewarka zanurzony w cieczy powinien być skierowany ku górze w celu zapobiegnięcia porywaniu cząstek przez ciecz (rys. 1.4/1). Ciecz do lewarka wprowadza się najczęściej przez zassanie (np. podłączenie do pompy próżniowej).



Rys.1.4/1. Dekantowanie z pomocą lewarka

Rozdzielone za pomocą dekantacji fazy poddaje się sączeniu w celu oddzielenia resztek fazy stałej od cieczy lub cieczy od fazy stałej.

Dekantacja ma największe zastosowanie przy przemywaniu trudnych do sączenia osadów.

1.4.2. Sączenie

Największe znaczenie w laboratorium organicznym ma oddzielenie fazy stałej od ciekłej przez sączenie, tj. za pomocą materiału filtrującego, przepuszczającego tylko ciecz.

Na efektywność sączenia, która odznacza się dokładnością oddzielenia fazy stałej od ciekłej oraz szybkością sączenia, wpływają następujące czynniki:

- a) wielkość porów materiału filtrującego,
- b) wielkość powierzchni filtracyjnej,
- c) różnica ciśnień po obu stronach materiału filtracyjnego,
- d) charakter fazy stałej (gęstość, wielkość cząstek, ściśniętość),
- e) stosunek ilościowy obu faz,
- f) lepkość cieczy.

W zależności od tych czynników sączenie przeprowadza się pod normalnym, zmniejszonym lub zwiększonym ciśnieniem.

Sączenie pod normalnym ciśnieniem jest procesem, w którym ciecz przechodzi przez materiał filtracyjny pod ciśnieniem słupa cieczy sączonej. Stosuje się je wtedy, gdy faza stała nie jest potrzebna (np. oddzielanie zanieczyszczeń z cieczy i roztworów, oddzielanie środka suszącego itp.), ponieważ oddzielenie fazy stałej od ciekłej nie jest tu zbyt dokładne.

Urządzenie do sączenia składa się z lejka umieszczonego w kółku metalowym lub drewnianym na odpowiedniej wysokości, sączka gładkiego, karbowanego lub masy włóknistej (wata, wata szklana, azbest) oraz naczynia do odbierania przesączu. Lejek można też umieścić bezpośrednio w szyjce kolby.



Rys. 1.4/2. Sposób wykonania sączka gładkiego

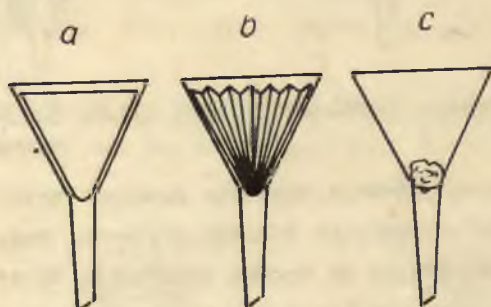
Sączek gładki otrzymać można z krążka bibuły filtracyjnej, o odpowiedniej gęstości, przez podwójne zagięcie i rozwarcie w stożek, jak to pokazuje rys. 1.4/2. Rzadko jednak bywa używany z powodu długiego czasu sączenia, stosowany natomiast jest do sączenia małych ilości roztworów i w operacjach sąceń analitycznych. W laboratorium organicz-



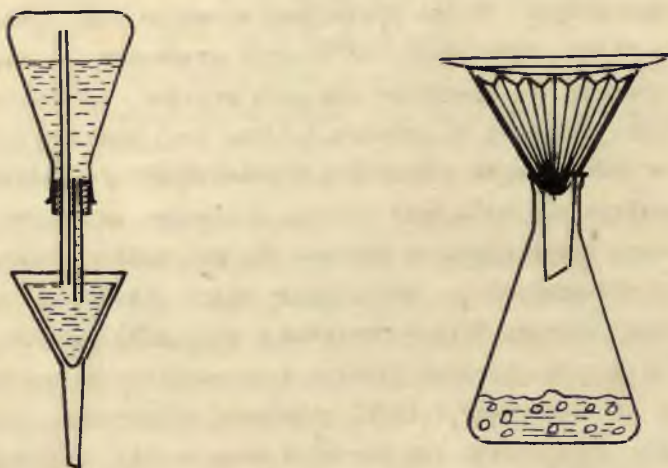
Rys. 1.4/3. Wykonanie sączka karbowanego

nym zwykle używa się sączków karbowanych, mających dużą powierzchnię sączenia. Wykonuje się je z bibuły filtracyjnej przez wielokrotne zaginanie jej (w "harmonijkę" - rys. 1.4/3). Przed włożeniem sączka karbowanego do lejka należy go odwrócić, by zabrudzone i nieco postrzępione podczas zaginania krawędzie tworzyły wewnętrzną część filtra. Zapobiega to dostawaniu się włókien i innych zanieczyszczeń do przesączu. Gotowe sączki karbowane są dostępne w handlu. Sączki (karbowane i gład-

kie) powinny być tak dobrane, by ich górna krawędź znajdowała się kilka milimetrów poniżej górnej krawędzi lejka (rys.1.4/4a,b). Sączek wystający ponad lejek powoduje straty rozpuszczalnika oraz nie pozwala na przykrycie go szkiełkiem zegarkowym.



Rys. 1.4/4. Urządzenie filtracyjne: a - z sączkiem gładkim, b - z sączkiem karbowanym, c - z watą

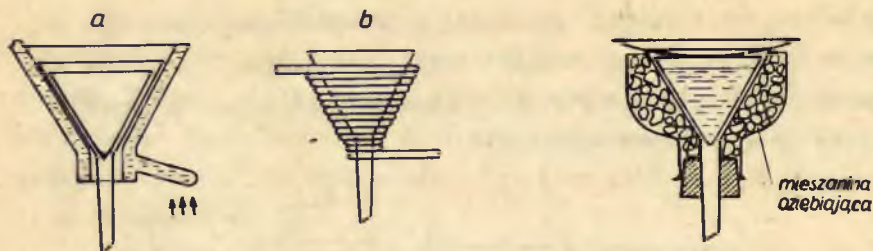


Rys.1.4/5. Samoczynne wprowadzanie zawiesziny na sączek

Rys.1.4/6. Ogrzewanie sączka parami rozpuszczalnika

Lotne ciecze organiczne, które na dużej powierzchni sączków szybko odparowują, sączy się przez masy włókniste zakładane swobodnie do nasady lejka (rys. 1.4/4b).

Szybkość sączenia wzrasta z ciśnieniem hydrostatycznym słupa cieczy sączonej, zatem należy ją ciągle uzupełniać w trakcie sączenia. Urządzenie na rysunku 1.4/5 pokazuje jedno z wielu rozwiązań samoczynnego zasilania sączka.



Rys. 1.4/7. Płaszcz grzejne

Rys. 1.4/8. Sączenie w obniżonej temperaturze

Często zachodzi potrzeba sączenia gorących roztworów (np. krystalizacja). Na skutek ostygnięcia takiego roztworu mogą wydzielić się kryształy, które pozostając na sączku utrudniają dalsze sączenie i powodują straty. Najprostszym (lecz nie zawsze skutecznym) sposobem zapobiegania temu jest ogrzewanie (np. w suszarce) lejka wraz z sączkiem bezpośrednio przed sączeniem. Lejek należy w czasie sączenia przykryć szkiełkiem zegarkowym. Bardzo skutecznym sposobem jest ogrzewanie lejka i sączka parami ogrzewanego do wrzenia przesączu (rys. 1.4/6). Prócz tego stosuje się specjalne płaszcze grzejne ogrzewające lejek. Płaszcz grzejny, pokazany na rysunku 1.4/7a, jest wykonany z blachy miedzianej w formie lejka o podwójnych ściankach. Przestrzeń między ściankami wypełnia się wodą destylowaną, a płaszcz umieszcza się na trójnogu. Boczną rurkę płaszcza ogrzewa się płomieniem gazowym lub grzejnikiem elektrycznym do temperatury nieco niższej niż temperatura wrzenia sączonej cieczy. Należy pamiętać o zgaszeniu palnika przed sączeniem cieczy palnej. Płaszcz grzejny przedstawiony na rysunku 1.4/7b jest wykonany z węzownicy z rurki metalowej o średnicy około 10 mm. Przez węzownicę przepuszcza się strumień pary wodnej, gorącej wody lub powietrza, a w przypadku sączenia w obniżonej temperaturze - wody lub innej cieczy chłodzącej. Stosuje się też lejki ze spiekem ogrzewane elektrycznie.

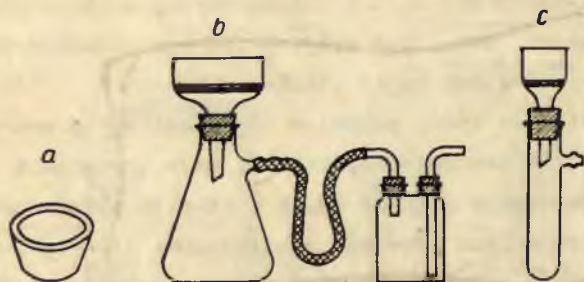
Urządzenie do sączenia w obniżonej temperaturze jest pokazane na rys. 1.4/8.

Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem. Szybkość sączenia jest tym większa, im większa jest różnica ciśnień po obu stronach sączka. Tę różnicę ciśnień można uzyskać stosując sączenie pod zmniejszonym ciś-

nieniem, które zapewnia dobre i szybkie oddzielenie substancji stałej od cieczy i jest najczęściej stosowane w syntezie organicznej.

Urządzenie do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem składa się z części filtrującej z sączkiem oraz odbieralnika, do którego włącza się przewód niskiego ciśnienia (pompka wodna, olejowa, przewód centralnej próżni).

Jako część filtracyjną stosuje się lejki z wkładkami Witta (rys. 1.1/11c), lejki sitowe lub Büchnera (rys. 1.1/11d) oraz lejki Schotta (rys. 1.1/11e).



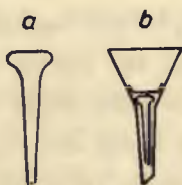
Rys. 1.4/9. Zestawy do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem: a - wkładka gumowa, b - zestaw z lejkiem sitowym i kolbą ssawkową, c - zestaw z lejkiem Schotta i probówką ssawkową

Lejki łączy się za pomocą korków gumowych lub gumowych wkładek (rys. 1.4/9a) z kolbą ssawkową lub probówką ssawkową, tak jak to pokazano na rysunku 1.4/9b,c. Do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem coraz częściej używa się lejków ze szlifem. Kolbę ssawkową łączy się przede wszystkim z pompką wodną krótkim grubościennym węzłem gumowym przez płuczkę bezpieczeństwa (butelka Wulfa - rys. 1.4/9b).

Właściwym filtrem jest krążek bibuły filtracyjnej, leżący na dziurkowanym dnie lejka. Krążek powinien mieć średnicę trochę mniejszą niż dno lejka, ale taką, by zakrywał wszystkie otworki dna. W przypadku, gdy jest większy, na ściankach lejka tworzą się zagięcia, którymi płynie na sito lejka sączona mieszanina, powodując przedostawanie się ciała stałego do przesączu. Bezpośrednio przed sączeniem sączek należy zwilżyć rozpuszczalnikiem i włączyć próżnię celem przyssania sączka do dna lejka. Sączenie należy prowadzić przy niezbyt dużej próżni, gdyż silne ssanie wbija osad w pory bibuły i w rezultacie utrudnia sączenie, zwłaszcza gdy osad jest drobnokrystaliczny, kleisty oraz ciecz

sączona jest lotna (zatykanie otworów lejka przez wydzielający się na skutek odparowywania cieczy osad). Trzeba stosować taki rozmiar lejka, by osad wypełniał go przynajmniej w $1/3$ objętości. Ciecz na sączek należy wprowadzać tak, aby warstwa osadu była zawsze pokryta warstwą cieczy. W przeciwnym razie powstają w osadzie szczeliny i kanaliki zakłócające przebieg sączenia. Celem dokładniejszego usunięcia resztek cieczy z osadu dobrze jest, pod koniec sączenia, odcisnąć osad, używając do tego główki korka szklanego (uciskamy nią lekko osad, wykonując przy tym ruch obrotowy).

Do sączenia mieszanin silnie alkalicznych, kwaśnych, bezwodników, środków utleniających itp., pod wpływem których bibuła może ulec zniszczeniu, stosuje się szklane lejki piankowe (Schotta). Dla wydajnego sączenia jest konieczny wybór płytki o odpowiedniej porowatości. Każda wkładka porowata jest znakowana symbolami: najpierw podana jest górna średnica lejka, następnie gatunek szkła i stopień porowatości płytki. Gatunki szkła są określone literami następująco: G - Jena, D - Duran, N - szkło normalne, B - Kwarc. Stopień porowatości płytki jest znakowany cyframi od 00 (przeciętna wielkość porów 500μ), przez 0, 1, 2, 3, 4 do 5 (przeciętna wielkość porów 1μ).

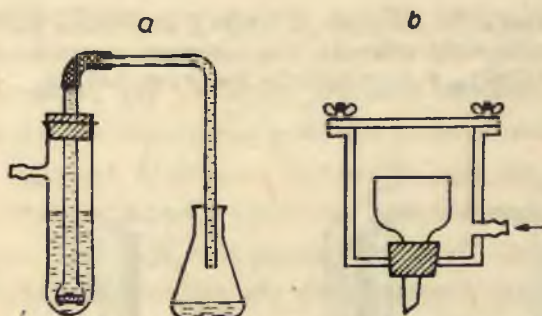


Rys.1.4/10. Zestaw do sączenia małych ilości

Po zakończeniu sączenia osad należy uwolnić od zaadsorbowanych na nim resztek cieczy (np. żugu pokryształizacyjnego) przemywając go czystym rozpuszczalnikiem. Należy użyć niewielkiej jego ilości, jeżeli dobrze rozpuszcza osad. W tym celu:

- a) odłącza się próżnię przez zdjęcie węża z tubusa kolby ssawkowej,
- b) nalewa rozpuszczalnik do lejka,
- c) ostrożnie (by nie uszkodzić sączka) miesza się pałeczką szklaną osad z cieczą,
- d) włącza się próżnię po upewnieniu się, że cały osad jest zwilżony rozpuszczalnikiem,
- e) dokładnie odciska korkiem szklanym. W razie potrzeby przemywanie powtarza się.

Do sączenia małych ilości substancji stosuje się zwykle lejki szklane z wymienną podkładką pod sączek. Może nią być wspomniana już płytką Witta lub gwóźdź szklany (igła Willstättera rys.1.4/10a), którą można wykonać samodzielnie z pręcika szklanego. Na łożek umieszczonej w lejku igły nakłada się nieco większy krążek bibuły (można go wyciąć korkoborem) i po zwilżeniu rozpuszczalnikiem dociska dokładnie jego brzegi do ścianki lejka (rys.1.4/10b). Po zakończeniu sączenia osad przemywa się przez wkraplanie rozpuszczalnika na sączek za pomocą pipety. Bardzo dobre do sączenia małych ilości substancji są specjalne małe lejki sitowe.

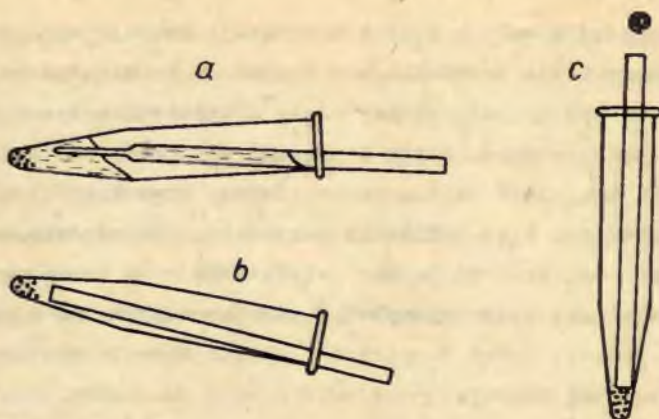


Rys. 1.4/11. Sączenie pod zwiększonym ciśnieniem

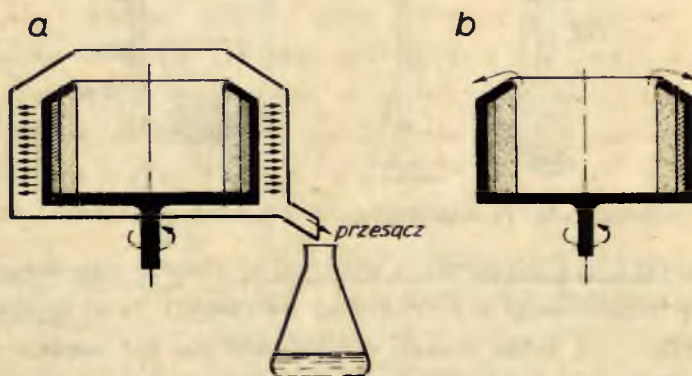
Sączenie pod zwiększonym ciśnieniem stosuje się dla cieczy, w których jest rozpuszczony gaz, roztwory substancji w niskowrzących rozpuszczalnikach, a także ciecze źle sączące się pod zmniejszonym ciśnieniem z powodu zawartości bardzo rozdrobnionych cząstek substancji stałej. Jeśli wymagane nadciśnienie jest niewielkie, można przystosować urządzenie do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem, tak jak jest to pokazane na rys. 1.4/11a. Przy wyższym ciśnieniu stosuje się bardziej skomplikowane urządzenia, jak np. pokazane na rys. 1.4/11b. Źródłem ciśnienia może być sprężone powietrze lub gaz obojętny (np. z butli).

1.4.3. Odwirowywanie

Odwirowywanie stosuje się zawsze wtedy, gdy sączenie jest trudne. Małe ilości substancji odwirowuje się za pomocą wirówek laboratoryjnych probówkowych mających kilka tysięcy obrotów na minutę. Cząstki sta-



Rys. 1.4/12. Oddzielanie substancji stałej za pomocą wirówki laboratoryjnej: a - odpipetowanie cieczy, b - usuwanie resztek cieczy paskiem bibuły, c - osuszanie zwitkiem bibuły



Rys. 1.4/13. Wirówki bębnowe: a - filtracyjna, b - przelewowa

Że zostają odrzucone przez siłę odśrodkową na dno próbki, gdzie zbierają się w formie ubitej warstwy. Przed wirowaniem należy pamiętać o zrównoważeniu poszczególnych próbek z odwirowywaną substancją, w przeciwnym przypadku wirówka może ulec uszkodzeniu. Po zakończeniu wirowania ciecz z nad osadu zlewa się lub odpipetowuje (rys. 1.4/12a), a resztki pozostałej cieczy usuwa paskiem bibuły (rys. 1.4/12b). Następnie osad odciska się ściśle zwiniętym zwitkiem bibuły filtracyjnej o równo uciętym końcu (rys. 1.4/12c), a w razie potrzeby przemywa się przez wymieszanie go pręcikiem szklanym z rozpuszczalnikiem i ponow-

ne odwirowanie. Osad wyjmuje się łopatką o odpowiedniej wielkości bezpośrednio po odcisnięciu, lub po wysuszeniu w próbówce.

Do odwirowywania większych ilości substancji stosuje się bębnowe wirówki filtracyjne.

Główną częścią wirówki filtracyjnej (rys. 1.4/13a) jest bęben z blachy obracający się z dużą szybkością. Wewnętrzna strona dziurkowanej ścianki bębna jest pokryta tkaniną, bibułą, azbestem lub innym odpowiednim materiałem filtracyjnym. Bardzo dogodnym sposobem jest wkładanie do bębna worka z tkaniny o wymiarach bębna (gdy wymiar jest mniejszy worek ulega rozerwaniu podczas wirowania).

Zawieszinę nalewa się do bębna przy początkowe wolnych obrotach, a gdy na filtrze wytworzy się spoista warstwa osadu lub kryształów, to dalsze ilości zawiesiny dodaje się już przy pełnych obrotach. Wirowanie jest zakończone, gdy przestaje wypływać przesącz. Osad można przeemyć przez wlanie lub rozpylenie w bębnie odpowiedniego rozpuszczalnika. Można go wyjmować z bębna po całkowitym jego zatrzymaniu.

Zaletami wirówek filtracyjnych są: duża pojemność, szybkość i sprawność z jaką uwalniają fazę stałą od cieczy. Ilość zatrzymanej cieczy wynosi tylko 1%, podczas gdy przy sączeniu pod próżnią do 10%. W przypadku syropowatych ługów macierzystych, wirowanie jest często jedyną metodą pozwalającą wydzielić krystaliczny produkt z lepkiej papki.

Zbyt drobne zawiesiny nie dają się dobrze odsączyć na wirówkach filtracyjnych. Odwirowuje się je w specjalnych wirówkach przelewowych (rys. 1.4/13b) lub wirówkach próbówkowych o dużych próbówkach.

1.5. Ogrzewanie i chłodzenie

Ogrzewanie ma duży wpływ na kierunek i szybkość reakcji organicznych, które są przeważnie reakcjami niejonowymi, przebiegającymi powoli. Podniesienie temperatury o 10° przyspiesza reakcję około 2,5 raza. Wynika z tego, że reakcja prowadzona w temperaturze 80°C przebiega około 250 razy szybciej, niż ten sam proces w temperaturze pokojowej. Ogrzewanie jest potrzebne również przy wyodrębnianiu i oczyszczaniu substancji (destylacja, sublimacja, rozpuszczanie, stapianie, suszenie itp.), czynnościach pomocniczych (suszenie sprzętu laboratoryjnego).

go, sporządzanie roztworów itp.) oraz przy oznaczaniu stałych fizycznych (temperatura topnienia i wrzenia).

Chłodzenie stosuje się podczas reakcji: związków wrażliwych na wyższą temperaturę, przebiegających z wydzieleniem dużej ilości ciepła oraz wtedy, gdy wyższa temperatura decyduje o przebiegu niepożądanego reakcji ubocznej. Chłodzi się również mieszaniny reakcyjne przy wydzielaniu produktów reakcji oraz roztwory związków podczas ich oczyszczania (krystalizacja).

1.5.1. Ogrzewanie bezpośrednie

Naczynia laboratoryjne z substancjami chemicznymi można ogrzewać bezpośrednio płomieniem palnika gazowego lub za pomocą płytek (kuchenek) elektrycznych.

Zaletą ogrzewania bezpośredniego jest możliwość szybkiej zmiany stosowanej temperatury. Nie zapewnia ono jednak równomiernego dopływu ciepła do powierzchni ogrzewanej, a w związku z tym wymaga naczyń z najodporniejszych gatunków szkła oraz nie może być stosowane do ogrzewania substancji stałych o nieostrym punkcie topnienia lub cieczy z osadem łatwo przylegającym do ścianek naczynia. Ponadto - ze względu na bezpośredni kontakt płomienia czy też rozżarzonej spirali płytki elektrycznej (wyjątek płytki kryte gazoszczelne) z naczyniem - sposób ten jest nieprzydatny do ogrzewania cieczy łatwo palnych.

Stosowany do ogrzewania płomień gazowy powinien być półświecący i należy ciągle poruszać palnikiem ruchem kolistym, celem możliwie równomiernego ogrzania naczynia. Poruszanie palnikiem nie jest konieczne, gdy naczynie ustawia się na siatce drucianej (najlepiej mosiężnej) lub azbestowej, które zapewniają większą równomierność ogrzewania. W przypadku ogrzewania kolb okrągłodennych siatka powinna mieć kształt dostosowany do ich kulistości. Palnik jest szczególnie wygodny do ogrzewania małych ilości substancji w niewielkich naczyniach.

Przy zastosowaniu płytek elektrycznych naczynie ogrzewane stawia się bezpośrednio na płytce żelaznej (kuchenki kryte) lub na kawałku azbestu, gdy spirala płytki jest odkryta.

Bardzo dobre są elektryczne kosze ogrzewcze o kształcie kulistym, które w ściankach wyłożonych tkaniną azbestową mają spirale grzejne.

Zaletą ogrzewania elektrycznego jest możliwość dokładnej regulacji temperatury przez zastosowanie autotransformatora lub termometru kontaktowego z przekaźnikiem, wadą - stosunkowo duża bezwładność cieplna.

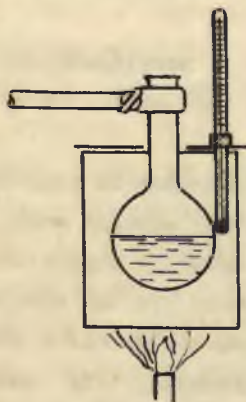
1.5.2. Łaźnie ogrzewające

W przypadkach, gdy substancje trzeba ogrzewać równomiernie w ciągu dłuższego czasu i do określonej temperatury, stosuje się łaźnie ogrzewające.

W łaźniach tych ciepło palnika gazowego lub elektrycznego elementu grzejnego przekazuje się do ogrzewanych naczyń za pośrednictwem gorzej przewodzących materiałów. W zależności od substancji stanowiącej medium w wymianie cieplnej rozróżnia się łaźnie powietrzne, wodne, parowe, cieczowe, stopowe i piaskowe.

Łaźnie powietrzne. W łaźniach powietrznych medium ogrzewającym jest gorące powietrze. Najprostszą łaźnią powietrzną jest ogrzewana siatka azbestowa. Naczynie ogrzewane umieszcza się nad siatką. Łaźnia ta jednak nie daje możliwości utrzymania stałej temperatury (zmienia się ona nawet przy małym ruchu powietrza).

Prostym urządzeniem jest również łaźnia powietrzna wykonana z metalowego naczynia (garnek, puszka od konserw itd.), w którym zawieszają



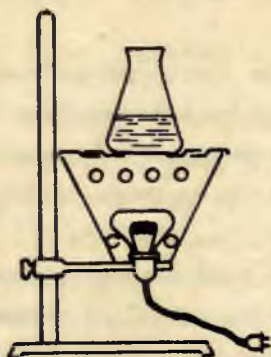
Rys. 1.5/1. Prosta łaźnia powietrzna



Rys. 1.5/2. Lejek Babo

się naczynie ogrzewane i przykryte pokrywką metalową lub tekturą azbestową (rys. 1.5/1). Temperaturę łaźni można kontrolować za pomocą termometru umieszczonego w pokrywce.

Stosowane są również łaźnie powietrzne w postaci lejków metalowych (lejki Babo - rys. 1.5/2) wykładanych wewnątrz paskami tektury azbestowej, które nie pozwalają na bezpośrednie zetknięcie się szklanych naczyń z gorącą blachą lub płomieniem, co powodowałoby pęknięcie szkła.



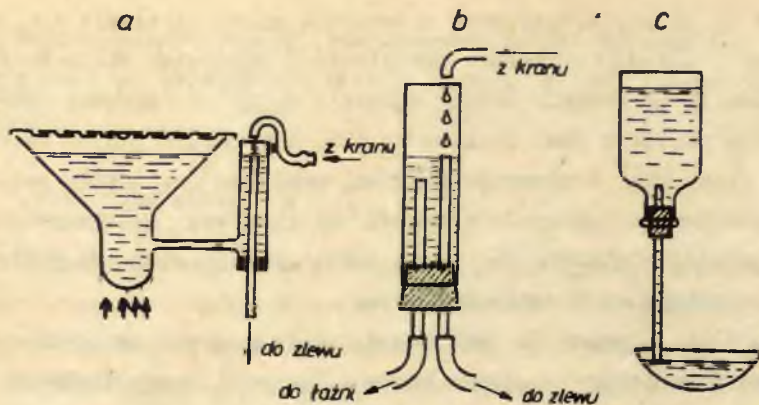
Rys.1.5/3. Łaźnia powietrzna z żarówką grzejną

stosowane do ogrzewania palnych rozpuszczalników. Należy jednak uważać, by nie spryskać gorącej żarówki cieczą, ponieważ może to spowodować jej pęknięcie i ewentualne zapalenie się palnej cieczy. Przez zastąpienie żarówki płytką elektryczną uzyskuje się łaźnię powietrzną umożliwiającą ogrzewanie do wysokich temperatur.

Jako łaźni powietrznej można użyć suszarki z termoregulacją. Nie można jednak w niej ogrzewać substancji palnych lub takich, których pary mogłyby ją zniszczyć lub zanieczyścić.

Łaźnie wodne są najczęściej stosowane w laboratorium chemicznym. Ogrzewa się za pomocą nich substancje do temperatury wrzenia wody, tj. do około 100 °C. Łaźnią wodną może być dowolne naczynie napełnione wodą i ogrzewane płomieniem gazowym lub elektrycznie (płytką elektryczną, grzałka nurnikowa itp.). Przy dłuższym ogrzewaniu zachodzi konieczność uzupełniania strat wody wynikłych z jej parowania. Aby uniknąć stałego doglądania łaźni, stosuje się łaźnie zaopatrzone w automatyczną regulację poziomu wody (rys. 1.5/4a). Urządzenie do regulacji po-

Dobrymi łaźniami powietrznymi są naczynia metalowe, dowolnego kształtu, w których dnie umieszczona jest żarówka (rys. 1.5/3). Ogrzewane naczynie osadza się na wymiennych pierścieniach z blachy, których średnicę dobiera się do rozmiarów użytego naczynia. Jak we wszystkich urządzeniach ogrzewanych elektrycznie, można tu zastosować automatyczną regulację temperatury. Urządzenie to, w odróżnieniu od innych łaźni powietrznych, może być



Rys.1.5/4. a - łaźnia wodna: b,c - urządzenia do regulacji poziomu wody
 zlewu wody można wykonać samodzielnie (rys. 1.5/4b) lub zastosować spo-
 sób uzupełniania wody przedstawiony na rys. 1.5/4c.

Wadą łaźni wodnych jest kłopotliwe skraplanie się pary wodnej na częściach ogrzewanego zestawu.

Łaźnie parowe różnią się od łaźni wodnych tym, że ogrzewanego na-
 czynia nie zanurza się w wodzie, a umieszcza nad powierzchnią wrzącej
 wody. Można też do nich doprowadzać parę wytwarzaną w innych urządze-
 niach (np. kociołkach blaszanych).

Łaźnie cieczowe. Gdy trzeba ogrzewać substancje powyżej 100°C
 w łaźni stosuje się, jako medium ogrzewające, ciecze lub łatwe topliwe
 ciała stałe o wysokiej temperaturze wrzenia i zapłonu. Użycie oleju
 mineralnego umożliwia ogrzewanie do 250°C , parafiny lub ceryzyny do
 $150-200^{\circ}\text{C}$, oleju parafinowego do 200°C , gliceryny do $200-220^{\circ}\text{C}$, gli-
 kolu etylowego $150-250^{\circ}\text{C}$, w zależności od tego czy był to glikol mo-
 no- dwu-, trój- czy polietylenowy itp. Odpowiednim medium grzejnym wy-
 pełnia się do połowy (poziom cieczy podniesie się po umieszczeniu na-
 czynia oraz podgrzaniu) miskę lub garnek metalowy i zanurza się w nim
 ogrzewane naczynie tak, aby poziom substancji ogrzewanej zrównał się
 z poziomem cieczy w łaźni. Obok naczynia ogrzewanego umieszcza się ter-
 mometr (najlepiej zawiesić go), tak by kulka z rtęcią była na wyso-
 kości jego dna. Temperatura łaźni powinna być około 10° wyższa niż po-
 żądana temperatura w naczyniu ogrzewanym. Należy uważać, by do silnie
 ogrzanej łaźni nie dostała się jakaś niżej wrząca ciecz, jak np. woda,

gdyż nawet kilka jej kropeł może spowodować silne pienienie się zawartości łaźni (niebezpieczeństwo wykipienia i zapalenia się). Po skończonej operacji ogrzewania należy naczynie wyjąć z gorącej łaźni, gdy ciecz ogrzewająca jest jeszcze rzadka, i pozwolić jej ocieć. Resztki cieczy usuwa się z naczynia ligniną, papierem (najlepiej toaletowym) lub szmatką, a następnie przemywa zwitkiem waty zwilżonym odpowiednim rozpuszczalnikiem. Po użyciu łaźni glicerynowej lub glikolowej naczynie natomiast wystarczy umyć wodą.

Wadą łaźni cieczowych jest ich dymienie podczas ogrzewania w wysokich temperaturach oraz zmiana barwy i lepkości przy dłuższym ich stosowaniu.

Łaźnie stopowe umożliwiają ogrzewanie do temperatury około 350 °C. Stosuje się w nich łatwo topliwe stopy metali, np: stop Wooda o temperaturze topnienia 71 °C (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd) stop Rosego o temperaturze topnienia 94 °C (50% Bi, 25% Pb, 25% Sn). Ogrzewanie łaźni stopowych do wyższych temperatur niż 350 °C nie jest wskazane ze względu na szybkie utlenianie się metali. Przed utlenianiem się metali chroni warstwa grafitu, który jednocześnie zapobiega przyklejaniu się stopu do naczyń. Naczynie z ogrzewaną substancją zanurza się w stopionym uprzednio stopie (przed zanurzeniem trzeba zmierzyć temperaturę łaźni czy nie jest zbyt rozgrzana) i wyjmuje się przed jej zakrzepnięciem (możliwość zgniecenia naczynia przez zestalony stop). Łaźnie stopowe nie dymią podczas ogrzewania, nie są palne, doskonale przewodzą ciepło, mają małą bezwładność cieplną i umożliwiają ogrzewanie w dużym zakresie temperatur. Jedynymi jej wadami są duży ciężar i stosunkowo wysoka cena.

Łaźnie piaskowe. Można je wykonać przez nasypanie do miski żelaznej cienkiej warstwy piasku, ustawienie na niej naczynia z substancją ogrzewaną i obsypanie go dookoła piaskiem. Łaźnia piaskowa umożliwia ogrzewanie sięgające kilkuset stopni i zabezpiecza przed rozlaniem się, poza obręb łaźni, zawartości naczynia w razie jego pęknięcia. Poza tym ma same wady, jak nierównomierny rozkład temperatury (wskutek bardzo złego przewodnictwa cieplnego piasku) i trudność utrzymywania jej na stałym poziomie, rysowanie naczyń szklanych przez ziarenka piasku, a przy stosowaniu wysokich temperatur - wtapienie się piasku w szklane ścianki ogrzewanego naczynia.

Zamiast piasku lepiej jest stosować opłuki żelazne lub sproszkowany grafit (ten ostatni nie rysuje szkła), które dobrze przewodzą ciepło.

1.5.3. Chłodzenie

Substancje stałe, ciekłe oraz ich mieszaniny schładza się do temperatury otoczenia wodą. Naczynie z chłodzoną substancją umieszcza się w strumieniu wody z kranu lub wstawia się do większego naczynia z wodą, którą wymienia się okresowo lub w sposób ciągły. W przypadku, gdy mieszanina reakcyjna znajduje się w roztworze wodnym, można ją chłodzić przez wrzucanie do niej drobno rozkruszonego lodu. Ochładzanie do niższych temperatur osiągnąć można w lodówkach, które w zależności od konstrukcji, mogą obniżyć temperaturę w zakresie od +4 do około -35°C ,

T a b e l a 1.5/1

Mieszaniny oziębiające

Substancje tworzące mieszaninę	Stosunek wagowy składników	Minimalna temperatura $^{\circ}\text{C}$
lód + woda	dowolny	0
lód + NaCl	100 + 33	-21,3
	49 + 100	-19,7
lód + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70 + 100	-54,9
	123 + 100	-21,5
	246 + 100	-9

oraz stosując łącznie oziębiające. Wypełnia się je mieszaninami oziębiającymi, niektóre z nich podane są w tabeli 1.5/1.

Bardzo niskie temperatury można osiągnąć stosując stały dwutlenek węgla (suchy lód), który sublimując odbiera ciepło otoczenia schładzając je do $-78,8^{\circ}\text{C}$. Efekt chłodzenia powiększa się, gdy suchy lód zmieszany jest z rozpuszczalnikiem o niskiej temperaturze krzepnięcia (ostrożnie! Silne pienienie się). Uchodzący gazowy dwutlenek węgla porywa pary rozpuszczalnika, przez co zużyta zostaje dalsza ilość ciepła na odparowanie cieczy. Przy zastosowaniu etanolu otrzymuje się temperaturę

-75°C , acetonu -86°C , eteru -90°C . Mieszanki przygotowuje się w naczyniach Dewara (rys. 1.7/4), które są po prostu dużymi termosami. Stały CO_2 można też wrzucać wprost do ochładzanego roztworu, lecz musi on być uprzednio wstępnie ochłodzony, w przeciwnym bowiem razie grozi wyrzucenie cieczy z naczynia przez gwałtownie parujący CO_2 . Oczywiście w ten sposób nie można chłodzić substancji reagujących z dwutlenkiem węgla.

Przy chłodzeniu do niższych temperatur stosuje się ciekły azot (-196°C).

— W dobrze wyposażonym laboratorium znajdują się również agregaty chłodnicze, które mogą podawać do elementów chłodzących aparaturę laboratoryjną, solankę o temp. od -20 do -30°C .

1.6. Praca z gazami

W laboratorium chemii organicznej dość często pracuje się z substancjami gazowymi. Stosuje się je jako reagenty w reakcjach chemicznych, np. chlor, wodór, tlen, amoniak, chlorowodów, fosgen, dwutlenek siarki, acetylen i inne oraz używa się do usuwania powietrza z aparatury, gdy prowadzona w niej reakcja wymaga atmosfery beztlenowej. Substancje gazowe wydzielają się również podczas niektórych reakcji chemicznych. Dlatego też znajomość techniki pracy z gazami jest niezbędna dla każdego eksperymentatora.

1.6.1. Gazy w butlach

Gazy przechowuje się i dostarcza w butlach metalowych, przeważnie stalowych, o cylindrycznym kształcie (rys. 1.6/1). Pojemność butli



Rys. 1.6/1. Butle metalowe

wynosi od 2 do 60 i więcej litrów. Grubość ścianek zależy od ciśnienia, pod jakim gaz się ma znajdować. Butle zamknięte są zaworami zamykającymi oraz często mają podstawki umożliwiające pionowe ich ustawienie.

T a b e l a 1.6/1

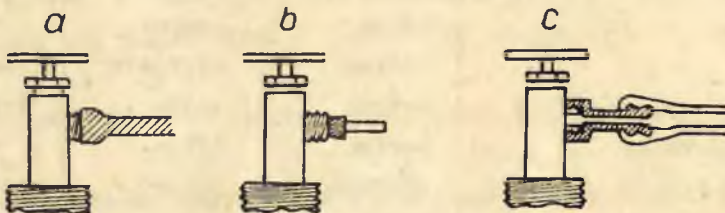
Znaki barwne i napisy na butlach napełnionych gazami sprężonymi

Przeznaczenie butli	Barwa		
	butli	napisu	paska
Acetylen	biała	czerwona	-
Amoniak	żółta	czarna	-
Argon	czarna	niebieska	biała
Azot	czarna	żółta	brązowa
Dwutlenek węgla	czarna	żółta	-
Butylen	czerwona	żółta	czarna
Chlor	ochronna (khaki)	-	zielona
Dwutlenek siarki	czarna	biała	żółta
Fosgen	ochronna (khaki)	-	czerwona
Hel	brązowa	biała	-
Powietrze sprężone	czarna	biała	-
Siarkowodór	biała	czerwona	czerwona
Tlen	czerwona	czerwona	-
Wodór	ciemno- zielona	czerwona	-
Wszystkie inne gazy palne	czerwona	biała	-
Wszystkie inne gazy nie- palne	czarna	żółta	-

Gazy takie jak amoniak, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, propan, butan, o temperaturze krytycznej powyżej temperatury normalnej, znajdują się w butli w stanie ciekłym. W tych przypadkach ciśnienie gazu pozostaje stałe, dopóki w butli jest jeszcze faza ciekła. Substancje te mogą być pobierane z butli w postaci gazowej lub ciekłej. Gazy o niskiej temperaturze krytycznej, jak wodór, tlen, azot znajdują się w butlach w stanie sprężonym. W miarę odprowadzania gazu z butli ciśnienie w niej równomiernie spada.

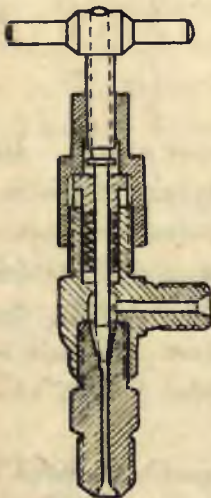
Dla rozróżnienia butle są pomalowane w umowny sposób na różne kolory i mają różnobarwne paski i napisy. Stosuje się też umownie różne rodzaje gwintu zaworu zamykającego (butle z wodorem, etylenem i innymi

gazami palnymi mają gwint lewoskrętny), a w niektórych przypadkach, jak np. butle do chloru, tlenu (gwint prawoskrętny), azotu lub dwutlenku węgla, różny skok gwintu. Tabela 1.6/1 podaje znaki barwne i napisy na butlach wg PN/M-69210. Należy jednak zaznaczyć, że dotąd jest duża różnorodność znakowania butli.



Rys. 1.6/2. Sposoby połączenia butli z rurkami doprowadzającymi:
a - rurka gumowa, b - rurka z korkiem, c - rurka z reduktorem

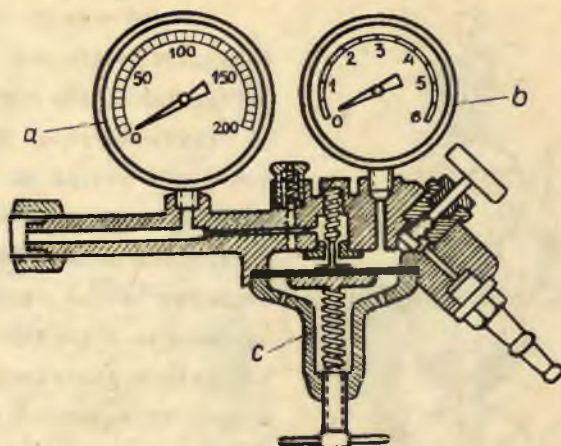
Gaz z butli pobiera się przez połączenie zaworu zamykającego z rurką doprowadzającą go do miejsca użycia. Rurkę gumową o dużej średnicy można zamocować bezpośrednio na gwincie zaworu zamykającego (rys. 1.6/2a). Rurki o mniejszej średnicy łączy się za pomocą korka (rys. 1.6/2b) lub reduktora zaopatrzonego w gwint (rys. 1.6/2c), uszczelniając połączenie podkładkami gumowymi, skórzanymi lub ołowianymi.



Rys. 1.6/3. Iglicowy zawór redukcyjny

Jeżeli dokładność regulacji odbierania gazu zaworem zamykającym nie jest wystarczająca, na gwint zaworu zamykającego nakręca się iglicowy zawór redukcyjny (rys. 1.6/3). Jeszcze dokładniejszą regulację uzyskuje się przy zastosowaniu zaworu redukującego zwanego finimetrem (rys. 1.6/4) zaopatrzonego w dwa manometry. Pierwszy manometr (a) wskazuje ciśnienie gazu za zaworem zamykającym butli, drugi (b) - ciśnienie gazu odbieranego, które reguluje się zaworem (c).

Gaz w postaci cieczy odbiera się z butli przez nachylenie jej zaworem ku dołowi. Niektóre butle mają wewnątrz połączoną z zaworem wygiętą rurkę (ku ścianie butli), co pozwala na pobieranie cieczy w poziomym położeniu butli. Ciśnie-

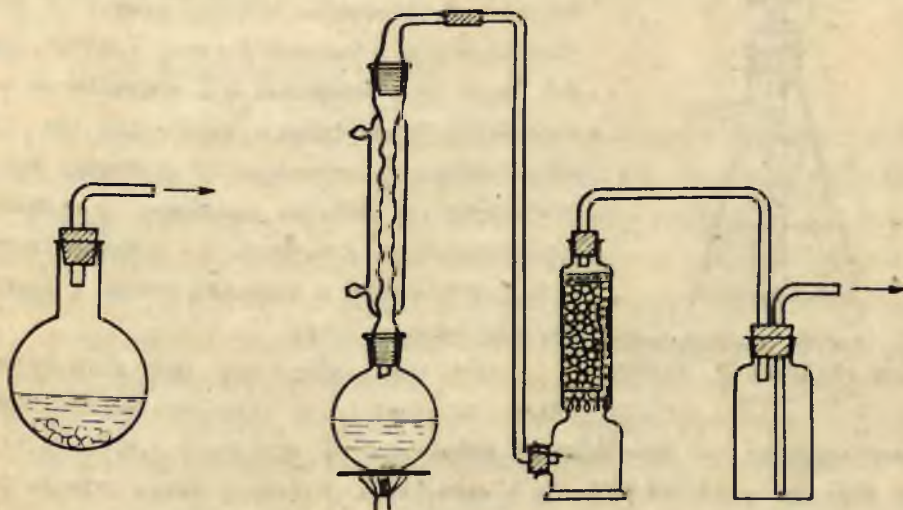


Rys. 1.6/4. Zawór redukujący

nie własnych par umożliwia doprowadzenie cieczy za pomocą rurek do dowolnego stanowiska w laboratorium.

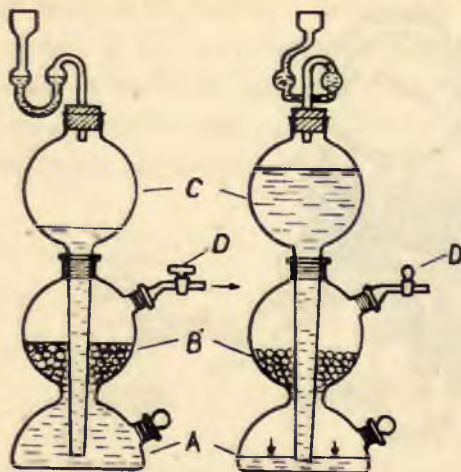
1.6.2. Otrzymywanie substancji gazowych w laboratorium

Gotowe gazy w butlach stanowią wielką pomoc w pracach laboratoryjnych. Czasem jednak zachodzi potrzeba otrzymywania ich w laboratorium.



Rys.1.6/5. Najprostsze urządzenie do wytwarzania gazów

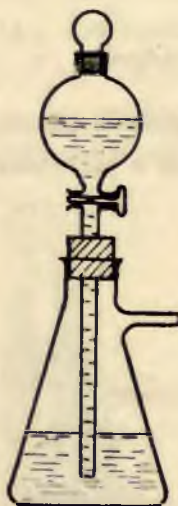
Rys. 1.6/6. Otrzymywanie amoniaku



Rys. 1.6/7. Aparat Kippa

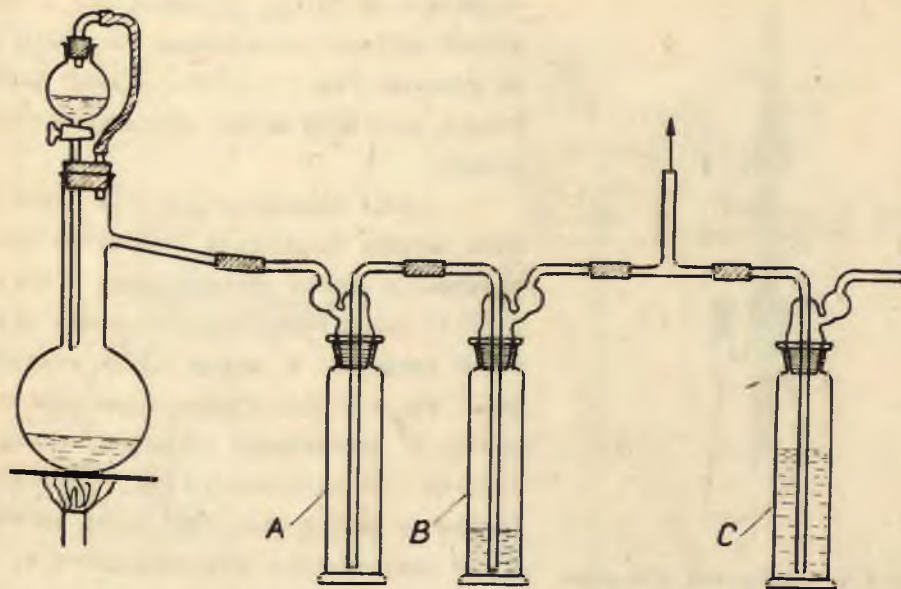
Najprostszym urządzeniem do otrzymywania gazów jest naczynie zamknięte korkiem z rurką odprowadzającą gaz (rys. 1.6/5), w którym umieszcza się związki reagujące ze sobą z wydzieleniem gazu. Małe ilości amoniaku można otrzymać przez ogrzewanie stężonego roztworu amoniaku w aparaturze przedstawionej na rysunku 1.6/6. Otrzymany gaz osusza się w kolumnie wypełnionej tlenkiem wapnia lub wapnem sodowanym.

Bardzo wygodnym i prostym aparatem do wytwarzania gazów z substancji ciekłej i stałej jest aparat Kippa (rys. 1.6/7). Ilość wytwarzanego gazu reguluje się przez odpowiednie otwarcie kranu D. Z chwilą jego zamknięcia gaz wypiera ciecz z naczynia A do naczynia C, odcinając kontakt cieczy z substancją stałą w komorze B (rys. 1.6/7b). Aparat Kippa jest urządzeniem o charakterze uniwersalnym. Najczęściej stosuje się go do otrzymywania chlorowodoru ze stężonego kwasu siarkowego i chlorku amonowego w kawałkach, dwutlenku węgla z marmuru i kwasu solnego oraz siarkowodoru z siarczku żelaza i rozcieńczonego kwasu solnego.



Rys. 1.6/8. Otrzymywanie gazów działaniem cieczy na ciecz

Gazy wywiązujące się pod działaniem cieczy na ciecz (oraz cieczy na ciało stałe) można otrzymać w urządzeniach pokazanych na rysunkach 1.6/8 i 1.6/9. Tak więc np. przez wkraplanie z wkraplacza stężonego kwasu solnego do stężonego kwasu siarkowego znajdującego się w kolbie ssawkowej (rys. 1.6/8) otrzymuje się chlorowódór. Zastosowanie w zestawie kolby des-



Rys. 1.6/9. Suszenie gazów: A - płuczka zabezpieczająca, B - płuczka właściwa, C - płuczka zawór bezpieczeństwa tylacyjnej (rys. 1.6/9) umożliwia ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej, a płuczki osuszają gaz.

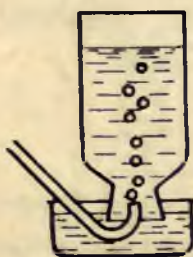
1.6.3. Manipulacje z gazami

Otrzymane w laboratorium gazy trzeba przeważnie osuszyć (patrz rozdz. suszenie gazów) lub oczyścić. Dokonuje się tego przepuszczając go przez płuczki (rys. 1.9/7) lub wieże absorpcyjne (rys. 1.9/6) z odpowiednio dobranym odczynnikiem. Płuczki łączy się tak, jak pokazano na rysunku 1.6/9. Płuczka A służy jako zabezpieczenie przed dostaniem się odczynników z płuczek do aparatury wytwarzającej gaz. Płuczka B (może być ich więcej) wypełniona jest cieczą osuszającą lub oczyszczającą gaz, płuczka zaś C służy jako zawór bezpieczeństwa do odprowadzania gazu na zewnątrz, gdy ciśnienie w aparaturze wzrośnie nadmiernie.

Sposoby doprowadzania gazu do aparatury są pokazane na rysunku 1.11/2b,c. W przypadku, kiedy doprowadzany do aparatury gaz reaguje z mieszaniną reakcyjną z wydzieleniem kryształów zatykających dopro-



Rys. 1.6/10. Sposób odblokowywania rurki doprowadzającej gaz z zatykających ją w czasie reakcji kryształów



Rys. 1.6/11. Wanna pneumatyczna

ciśnienia. W celu ustalenia ciśnienia atmosferycznego butlę z tubusem opuszcza się tak, aby poziom cieczy w obu naczyniach był na jednej wysokości.

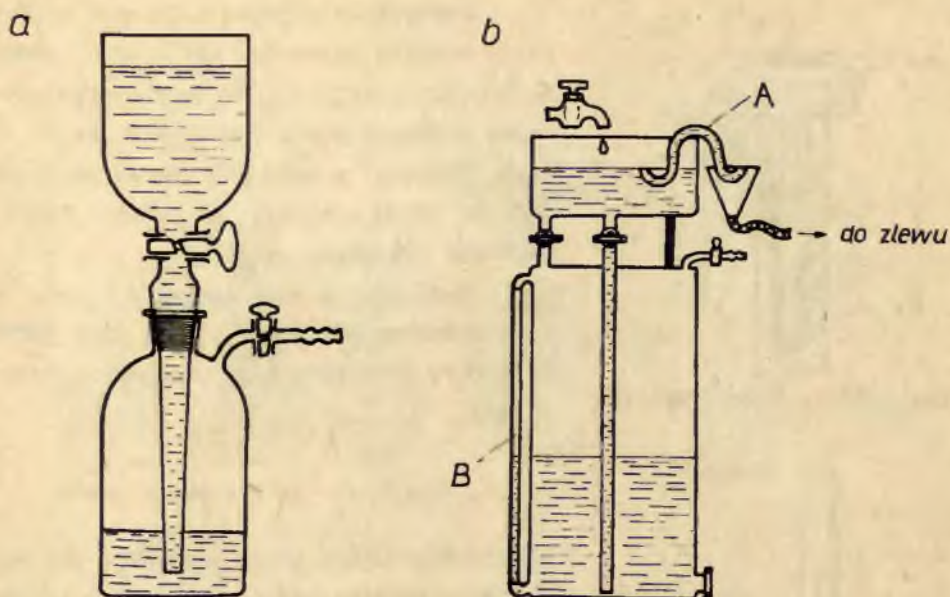
Objętość gazu określa się też za pomocą pompy dozującej lub gazomierzy, w których strumień gazu obraca łopatki mechanizmu sprzężonego z urządzeniem liczącym.

Ilość pobranego gazu można również obliczyć, znając czas i szybkość jego przepływu przez określony profil. Szybkość przepływu gazu mierzy się przepływomierzem (reometrem) lub rotametrem. Zasada działania przepływomierza (rys. 1.6/14) opiera się na zjawisku powstawa-

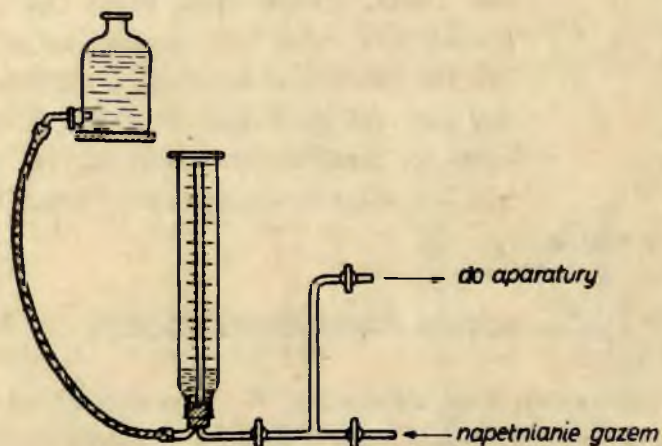
wadzącą go rurkę, umieszcza się w niej pręcik szklany uszczelniony za pomocą wężyka gumowego (rys. 1.6/10). Przez poruszanie pręcikiem można odblokować otwór rurki.

Jeżeli otrzymany gaz nie jest od razu używany do reakcji, można go przechowywać w wannie pneumatycznej (rys. 1.6/11) nad cieczą. Ciecz w wannie nie powinna reagować z gazem ani go rozpuszczać. Większe ilości gazu można przechowywać w gazometrach szklanych (rys. 1.6/12a) lub metalowych (rys. 1.6/12b). Czerpanie gazu z gazometru ma tę zaletę, że po zastosowaniu syfonowej rurki A, zabezpieczającej stały poziom wody w górnym zbiorniku (rys. 1.6/12b), a tym samym stałe ciśnienie gazu w gazometrze i wyskalowaniu płynowskazu B, można stosunkowo dokładnie odmierzać ilości użytego gazu.

Bardzo wygodne, proste i umożliwiające dokładne odmierzanie gazu urządzenie jest przedstawione na rysunku 1.6/13. Składa się ono z odwróconego do góry dnem cylindra połączonego rurką z butlą z tubusem bocznym, służącą do wytwarzania potrzebnego

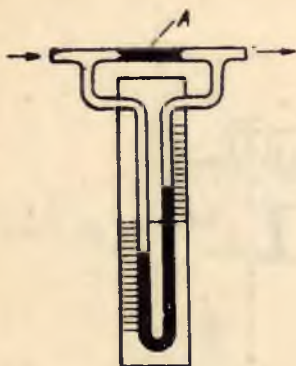


Rys. 1.6/12. Gazometry: a - szklany, b - metalowy



Rys. 1.6/13. Urządzenie do odmierzenia gazu

nia nadciśnienia wytwarzającego się, jeśli na drodze przepływającego gazu umieścić Zn_2Zk_2 A. Ciśnienie to można zmierzyć manometrem cieczowym. Przepływomierz musi być uprzednio wyskalowany.



Rys.1.6/14. Przepływomierz

Szybkość przepływu większych ilości gazów określa rotametr (rys.1.6/15), składający się z pionowej dokładnie wypolerowanej wewnątrz rurki zwężającej się ku dołowi. Płynący z dołu gaz unosi wirujący pływak, który wskazuje na skali rurki szybkość przepływającego gazu.

Najczęściej stosowanym w laboratorium sposobem odmierzania gazu jest jednak ustalenie przyrostu wagi mieszaniny reakcyjnej.



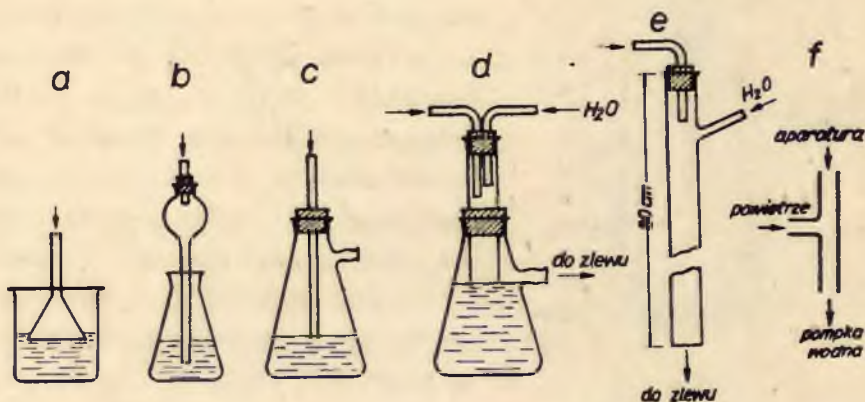
Rys.1.6/15. Rotametr

1.6.4. Urządzenia do absorpcji gazów

Niewielkie ilości gazów absorbuje się w urządzeniach przedstawionych na rysunku 1.6/16a, b, c lub płuczkach (rys. 1.9/7) i absorberach (rys. 1.9/6), wypełnionych odpowiednim absorbentem (woda, roztwór żużla, kwasu itp.). Większe ilości gazu mogą być pochłaniane za pomocą urządzeń pokazanych na rysunku 1.6/16d, e. Można też połączyć aparaturę z pompką wodną doprowadzając jednocześnie powietrze, aby w aparaturze nie powstało podciśnienie (rys. 1.6/16f).

1.7. Praca pod zmniejszonym ciśnieniem

Praca pod zmniejszonym ciśnieniem ma podstawowe znaczenie w praktyce laboratoryjnej. Zmniejszone ciśnienie stosuje się podczas destylacji, sublimacji i suszenia związków chemicznych. Stosuje się je też przy najrozmaitszych operacjach, jak sączenie, zasysanie i przepompowywanie cieczy, izolacji płaszczy próżniowych itp.

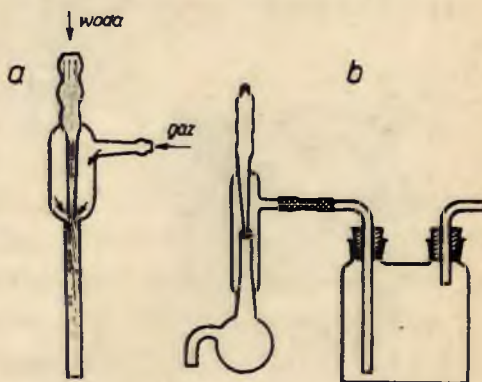


Rys. 1.6/16. Urządzenia do absorpcji gazów

1.7.1. Wytwarzanie próżni

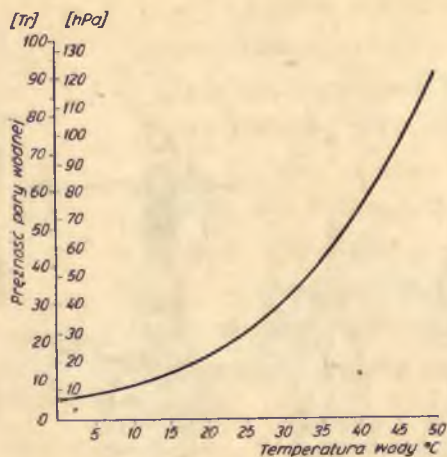
Próżnią w sensie laboratoryjnym nazywa się stan zamkniętej przestrzeni, w której ciśnienie znajdującego się tam gazu lub par jest niższe niż ciśnienie atmosferyczne przestrzeni otaczającej. Gdy różnica ciśnień jest mała, mówi się o niskiej próżni, gdy jest duża - o wysokiej.

Do wytwarzania próżni służą pompy próżniowe. Wysokość próżni zależy od rodzaju pompy i jej wykonania. Za pomocą pomp wodnych osiąga się próżnię 2700-1000 Pa (20-8 Tr), olejowych - 1300-1 Pa (10-10⁻³ Tr), dyfuzyjnych - 1-10⁻⁵ Pa (10⁻³-10⁻⁸ Tr).

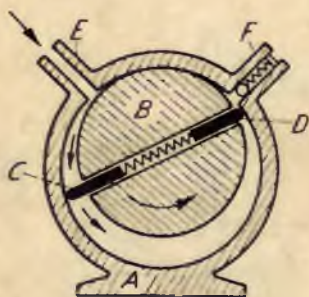


Rys. 1.7/1. Pompy wodne

Do większości prac preparatywnych wystarczają pompy wodne (rys. 1.7/1a,b), szklane lub metalowe. Działają one na zasadzie prawa



Rys. 1.7/2. Zależność prężności pary wodnej od temperatury wody Venturiego. Wokół dyszy, z której wypływa z dużą szybkością woda wodociągowa, wytwarza się podciśnienie, a otaczające powietrze jest porwane w kierunku strumienia wody (rys. 1.7/1a). Szybkość pompowania wynosi 100–500 ml/s. Wysokość próżni uwarunkowana jest prężnością pary wodnej, a więc jest zależna od temperatury wody. Zależność prężności pary wodnej, od temperatury przedstawiona jest na rysunku 1.7/2. Zalecane są pompy wodne, które nie wymagają dodatkowych zabezpieczeń przed działaniem czynników chemicznych, czego wymagają pompy olejowe.



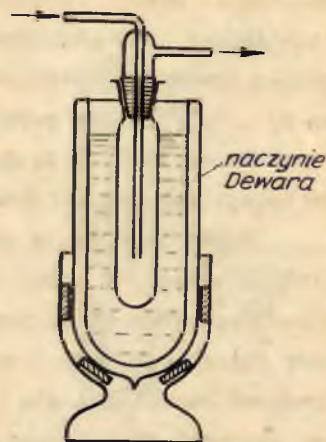
Rys. 1.7/3. Schemat budowy olejowej pompy obrotowej

Jeżeli jest potrzebne wytworzenie próżni większej, lub działanie pomp wodnych nie jest skuteczne (np. latem, gdy woda wodociągowa jest ciepła lub gdy jest małe jej ciśnienie), używa się pomp olejowych obrotowych, napędzanych silnikami elektrycznymi. Schemat budowy olejowej pompy obrotowej jest pokazany na rys. 1.7/3. W metalowej cylindrycznej komorze A pompy ole-

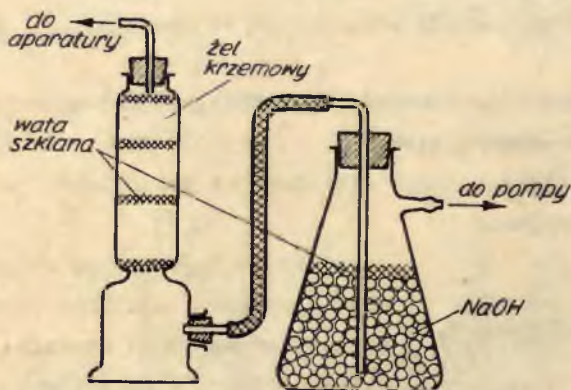
W razie spadku ciśnienia wody w rurach wodociągowych może nastąpić przerzucenie wody z pompy do ewakuowanej aparatury. Aby temu zapobiec, pompę z aparaturą łączy się poprzez dużą pustą płuczkę lub fiolkę Wulfa (rys. 1.7/1b), a najlepiej użyć szklanego zaworu zwrotnego.

Jeżeli jest potrzebne wytworzenie próżni większej, lub działanie pomp wodnych nie jest skuteczne (np. latem, gdy woda wodociągowa jest ciepła lub gdy jest małe

jowej obraca się, umieszczony mimośrodowo wirnik w kształcie walca B. Wirnik ma rozpychane sprężyną suwaki C, D dociskane cały czas przez nią do ścianek komory i uszczelnione olejem. W wyniku obrotu wirnika, w kierunku pokazanym na schemacie strzałką, za suwakiem C wytwarza się podciśnienie, które powoduje zassanie gazów z przewodu E (przewód zasysający). Gaz przed suwakiem C ulega sprężeniu i zostaje wytłoczony przez przewód F zaopatrzony w wentyl. Następnie cykl powtarza suwak D.



Rys. 1.7/4. Wymrażalnik



Rys. 1.7/5. Urządzenie do pochłaniania szkodliwych gazów

Zaletami olejowych pomp jest łatwa ich obsługa i stosunkowo duża szybkość pompowania (trzeba pamiętać, że szybkość pompowania maleje w miarę wzrostu próżni i z chwilą osiągnięcia próżni granicznej równa się zero), wadą zaś - łatwe zanieczyszczenie oleju i wrażliwość na działanie czynników korodujących części metalowe pompy. Olej łatwo rozpuszcza pary związków organicznych, których wysoka prężność par w porównaniu do prężności par oleju powoduje pogarszanie się próżni. Dlatego trzeba zabezpieczyć pompę przed uchodzącymi z aparatury parami przez "wymrożenie" ich w wymrażalnikach lub pochłanianie za pomocą odpowiednich substancji umieszczonych w płuczkach lub kolumnach do po-

chłaniania gazów. Wymrażalnik (rys. 1.7/4) ochładza się mieszaniną oziębiającą, np. mieszaniną suchego lodu i metanolu, umieszczoną w naczyniu Dewara. Przykładowe urządzenie pochłaniające gazy jest pokazane na rys. 1.7/5. Wodę pochłania się za pomocą środków suszących (patrz suszenie rozdz. 1.9.). Do usuwania par związków organicznych służą najczęściej: żel krzemionkowy, granulowany węgiel aktywny i parafina.

Przed destylacją substancji z użyciem pompy olejowej trzeba dokładnie usunąć z niej lotne rozpuszczalniki i wodę przez uprzednie ich oddestylowanie za pomocą pompy wodnej. Należy pamiętać o włączeniu wody chłodzącej, gdy dany typ pompy wymaga chłodzenia. Pompa nie może pracować bez obciążenia (chlapię olejem) i nie można jej zatrzymać bez uprzedniego odłączenia od aparatury, w której jest zmniejszone ciśnienie (olej zostaje wciągnięty do aparatury). Chcąc więc uruchomić pompę, najpierw trzeba ją połączyć z aparaturą (szczelną). Przed zatrzymaniem pompy należy odłączyć ją od aparatury i natychmiast wyłączyć.

W zależności od wielkości pożądanej próżni stosuje się jedno- i wielostopniowe pompy olejowe.

Wysoką próżnię osiąga się stosując molekularne pompy rotacyjne lub pompy dyfuzyjne.



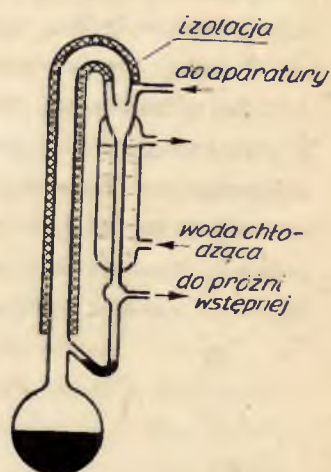
Rys. 1.7/6. Schemat molekularnej pompy rotacyjnej

Molekularne pompy rotacyjne składają się z korpusu, w którym porusza się z dużą szybkością (8000 obr/min.) walcowaty lub dyskowy rotor. W rozrzedzonym przez pompę olejową gazie (wstępna próżnia) cząsteczki poruszające się bezładnie uderzają o rotor, który nadaje im składową szybkość w kierunku swego ruchu. W wyniku tego cząsteczki przesuwają się w kierunku zaworu tłoczącego (t), a przy zaworze ssania (s) zwiększa się próżnia (schemat rys. 1.7/6). Zaletami pompy są prostota i brak potrzeby stosowania jakichkolwiek zabezpieczeń (wymrażacze) - wadą duży koszt wynikły z precyzyjnego wykonawstwa.

O wiele częściej są stosowane w laboratorium pompy dyfuzyjne, których praca opiera się na zasadzie porywania cząsteczek gazu przez

strumień par. W zależności od typu pompy jest wymagana mniejsza lub większa próżnia wstępna.

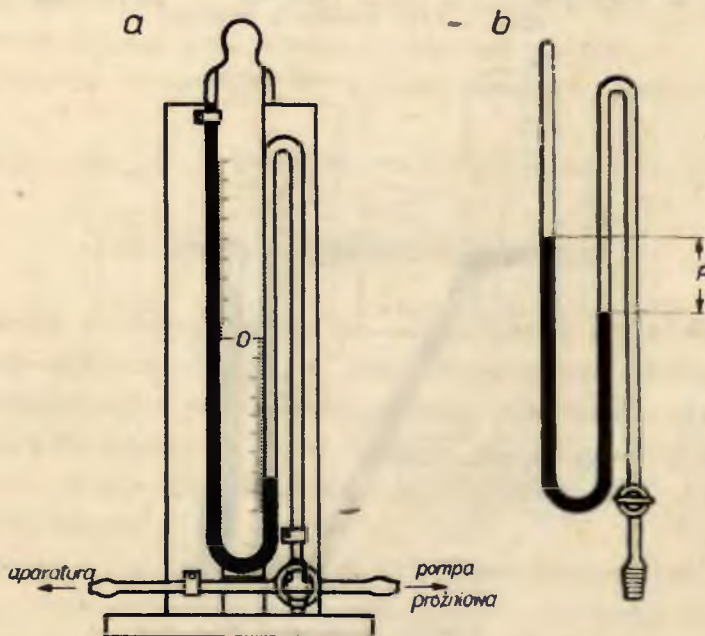
W pompie dyfuzyjnej ogrzewa się do wrzenia rtęć (lub inną odpowiednią wysokowrzącą ciecz), a pary jej przechodząc przez dyszę porywają ze sobą cząstki gazu dopływające z podłączonej do pompy aparatury. Po skropleniu par w chłodnicy rtęć powraca przez syfon do ogrzewanego naczynia. Schemat pompy dyfuzyjnej przedstawiony jest na rys. 1.7/7.



Rys. 1.7/7. Schemat pompy dyfuzyjnej

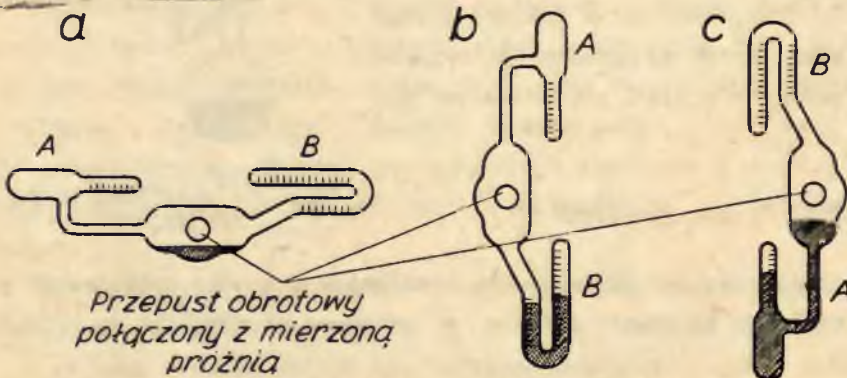
1.7.2. Mierzenie próżni

Podczas prac pod zmniejszonym ciśnieniem zachodzi konieczność pomiaru próżni. Do mierzenia ciśnień w zakresie od 6700-130 Pa (50 do

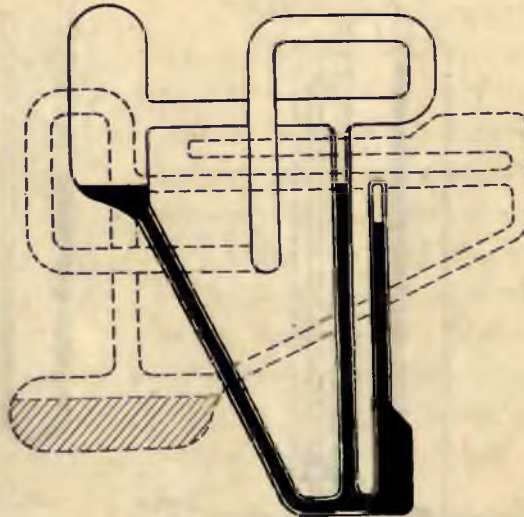


Rys. 1.7/8. Manometr różnicowy

1 Tr) bardzo wygodny jest manometr próżniowy skrócony (manometr różni-
oowy - rys. 1.7/8), który jest U-rurką szklaną umocowaną na podsta-
wie mającej skalę (zazwyczaj ruchomą, celem ułatwienia odczytu) z po-
działką milimetrową. Otwór jednego ramienia jest zamknięty (zatopiony)
'i wypełniony całkowicie rtęcią (rys. 1.7/8a). Z chwilą połączenia
manometru z aparaturą znajdującą się pod zmniejszonym ciśnieniem
rtęć opada (w drugim ramieniu podnosi się) i zatrzymuje na pewnej wy-
sokości. Różnica poziomów rtęci R w obu ramionach odpowiada ciśnie-
niu w Tr (mm Hg) panującemu w aparaturze (rys. 1.7/8b). Dokładność po-



rys. 1.7/9. Manometr Gaedego



Rys. 1.7/10. Vakustat Edwardsa

miaru wynosi $\pm 0,5$ Tr, jeżeli do zamkniętej części rurki nie dostały się pęcherzyki jakiegos gazu lub pary wodnej. Objawia się to wskazaniem ujemnej wartości ciśnienia po połączeniu zanieczyszczonego manometru z dobrą pompą olejową. Aby uniknąć zanieczyszczenia manometru należy kran manometru (trójdrożny rys. 1.7/8a lub zwykły rys. 1.7/8b) otwierać tylko w chwili pomiaru i natychmiast zamykać po zmierzeniu próżni. Taki sposób postępowania zabezpiecza również przed rozbitiem rurki manometru przez gwałtownie cofającą się rtęć, w wypadku nagłego wzrostu ciśnienia w aparaturze. Na rysunku 1.7/6a jest pokazany również sposób połączenia manometru z aparaturą i pompą próżniową.

Do pomiaru niższych ciśnień (wyższej próżni) stosuje się różne odmiany manometru Mc Leoda. Najbardziej rozpowszechniony jest obrotowy manometr Gaedego (rys. 1.7/9). W położeniu poziomym (rys. 1.7/9a) w obu ramionach A i B oraz w aparaturze panuje takie samo ciśnienie. Obrót manometru o 90° powoduje przelanie się rtęci do ramienia B (rys. 1.7/9b) lub ramienia A (rys. 1.7/9c) powodując ściskanie zawartego w tych rurkach gazu. Im mniej jest gazu w rurce (większa próżnia), tym wyżej podniesie się rtęć. Na skali rurki ramienia B odczytuje się ciśnienia od 2 do 50 Tr a na skali rurki ramienia A od 0,01 do 4 Tr. Podczas pomiaru próżnia w aparaturze nie powinna wzrastać.

Inną odmianą manometru Mc Leoda jest wakustat Edwardsa (rys. 1.7/10).

Co pewien czas należy oczyszczać zawartą w manometrach rtęć.

1.8. Praca pod zwiększonym ciśnieniem

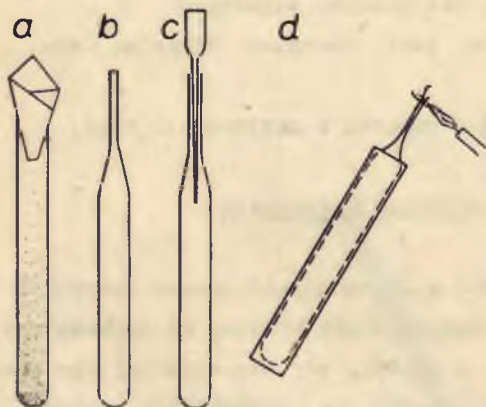
Zwiększone ciśnienie stosuje się w laboratorium przede wszystkim w przypadku prowadzenia reakcji w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia substratów oraz w procesach z gazami, gdy stężenie użytego gazu w mieszaninie reakcyjnej ma być wysokie, np. w reakcjach uwodorniania. Czasem stosuje się nadciśnienie podczas sączenia i destylacji bardzo lotnych cieczy.

Postępowanie i aparatura przy pracy pod zwiększonym ciśnieniem zależy od wielkości ciśnienia koniecznego do przeprowadzenia procesu oraz od rodzaju i ilości reagujących substancji.

1.8.1. Praca pod ciśnieniem w naczyniach szklanych

Specyficzne właściwości szkła powodują, że stosowanie go do prac pod zwiększonym ciśnieniem jest dość ograniczone. Najczęściej naczynia szklane - zatopione szklane rury ciśnieniowe, naczynia ciśnieniowe oraz szklane autoklawy - stosuje się podczas pracy z małymi ilościami substancji przy niewielkim nadciśnieniu.

Rury szklane mogą być ze szkła zwykłego (lecz niezbyt cienkościenne), gdy ciśnienie robocze nie przekracza 1 MPa (10 atm). Przy ciśnieniach wyższych stosuje się rury grubościenne wykonane ze specjalnego szkła wytrzymałego na ciśnienie, odpornego termicznie i trudno topliwego, np. rury z jenajskiego szkła "Durobax" wytrzymują ciśnienie 2-3 MPa (20-30 atm.) przy maksymalnej temperaturze 400 °C. Przed wypełnieniem rury reagentami należy ustalić przypuszczalne maksymalne ciśnienie mogące się wytworzyć w rurze uwzględniając ilość oraz prężność par substancji wziętych do reakcji oraz mogących się wytworzyć w wyniku jej przebiegu. Reagenty wprowadza się do czystej i zatopionej z jednej strony rury w taki sposób, aby nie zanieczyścić górnego jej końca.



Rys.1.8/1. Ciśnieniowe rury szklane:
a - wsypywanie substancji, b - rura zatopiona, c - napełnianie cieczą,
d - otwieranie rury

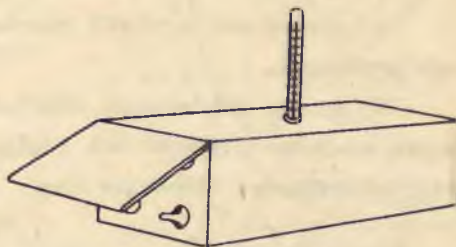
Rury zabrudzone łatwo się rozklejają przy zatapianiu i nie powinny być używane. Ciała stałe wysypuje się przez szklany lub kartonowy lejek (rys. 1.8/1a). Ciecze lepiej jest wlać do rury, uprzednio obtopionej, tak by utworzyła się grubościenna kapilara (rys. 1.8/1b), przez lejek z długą różką (rys. 1.8/1c). Taki sposób postępowania jest konieczny, gdy rurę napełnia się cieczami łatwo- lotnymi lub łatwopalnymi. Po napełnieniu rury zatapia się grubościenną kapilarę rury, a następnie ogrzewa się w świecącym płomieniu palnika powoli ochładzając ją w ten sposób. Jeżeli umieszczone w rurze substancje są zbyt lotne, należy rurę przed zatopieniem schłodzić.

Jeżeli umieszczone w rurze substancje są zbyt lotne, należy rurę przed zatopieniem schłodzić.

dzić suchym lodem. Najlepiej jednak zatopianie rury powierzyć doświadczonemu szklarzowi.

Zatopioną i przygotowaną do ogrzewania rurę wkłada się do metalowego (najczęściej stalowego) płaszcza w celu zabezpieczenia otoczenia przed odłamkami szkła w przypadku rozerwania rury podczas reakcji.

Na dnie płaszcza metalowego umieszcza się tyle piasku, aby górny koniec rury wystawał na wysokość 1-2 cm. Rurę z płaszczem ogrzewa się na odpowiedniej łaźni, a najlepiej w specjalnym piecu (piec bombowy) ogrzewanym automatycznie (rys. 1.8/2), w którym można umieścić kilka rur naraz. Otwór pieca jest zamykany ciężkim wieczkiem zwisającym ku dołowi. Piec powinien znajdować się w oddzielnym pomieszczeniu lub mieć założoną siatkę ochronną, aby zabezpieczyć otoczenie w przypadku eksplozji rury.



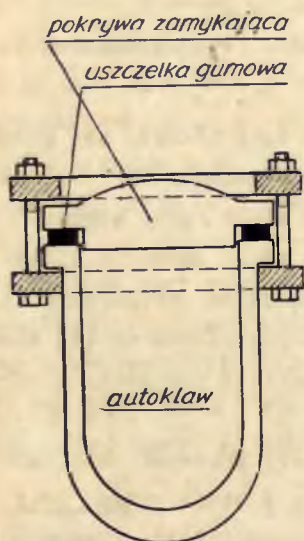
Rys. 1.8/2. Piec do ogrzewania rur

Po zakończeniu ogrzewania bezwzględnie należy poczekać aż rura całkowicie ostygnie i dopiero wtedy wyjmuje się z pieca rurę wraz z płaszczem ochronnym. Należy zachować dużą ostrożność i nie kierować otwartego końca płaszcza ku ciału. W celu otwarcia rury wprowadza się do płomienia zatopioną kapilarną część rury (bez wyjmowania rury z płaszcza ochronnego). Początkowo ogrzewa się płomieniem świecącym, a następnie temperaturę płomienia zwiększa się. Jeżeli w rurze panuje nadciśnienie, gazy wydymają kapilarę w najbardziej nagrzanym miejscu i uchodzą otworem, który sam się tworzy w roztopionym szkłe (rys. 1.8/1d). Gdy jest pewność, że ciśnienie wewnątrz rury zrównało się z atmosferycznym, rurę wyjmuje się z płaszcza i zakończy jej otwieranie przez nacięcie pilnikiem kapilary (po jej ochłodzeniu) i ułamanie jej.

Prosta aparatura odporna na większość czynników chemicznych powoduje, że prowadzenie reakcji ciśnieniowych w zatopionych rurach chętnie jest stosowane podczas pracy z małymi ilościami substancji. Sposób ten ma jednak sporo wad:

a) nieznaną wielkość wytworzonego ciśnienia i niemożność jego regulacji,

- b) mała skala przeprowadzanego procesu,
- c) niemożność kontroli procesu przez pobieranie próbek w czasie jego przebiegu,
- d) ryzyko zniszczenia substratów w razie eksplozji, które mają czasem miejsce w wyniku wad szkła, złego zatopienia rury, nadmiernego nieprzewidzianego ciśnienia itp.



Rys. 1.8/3. Autoklaw szklany

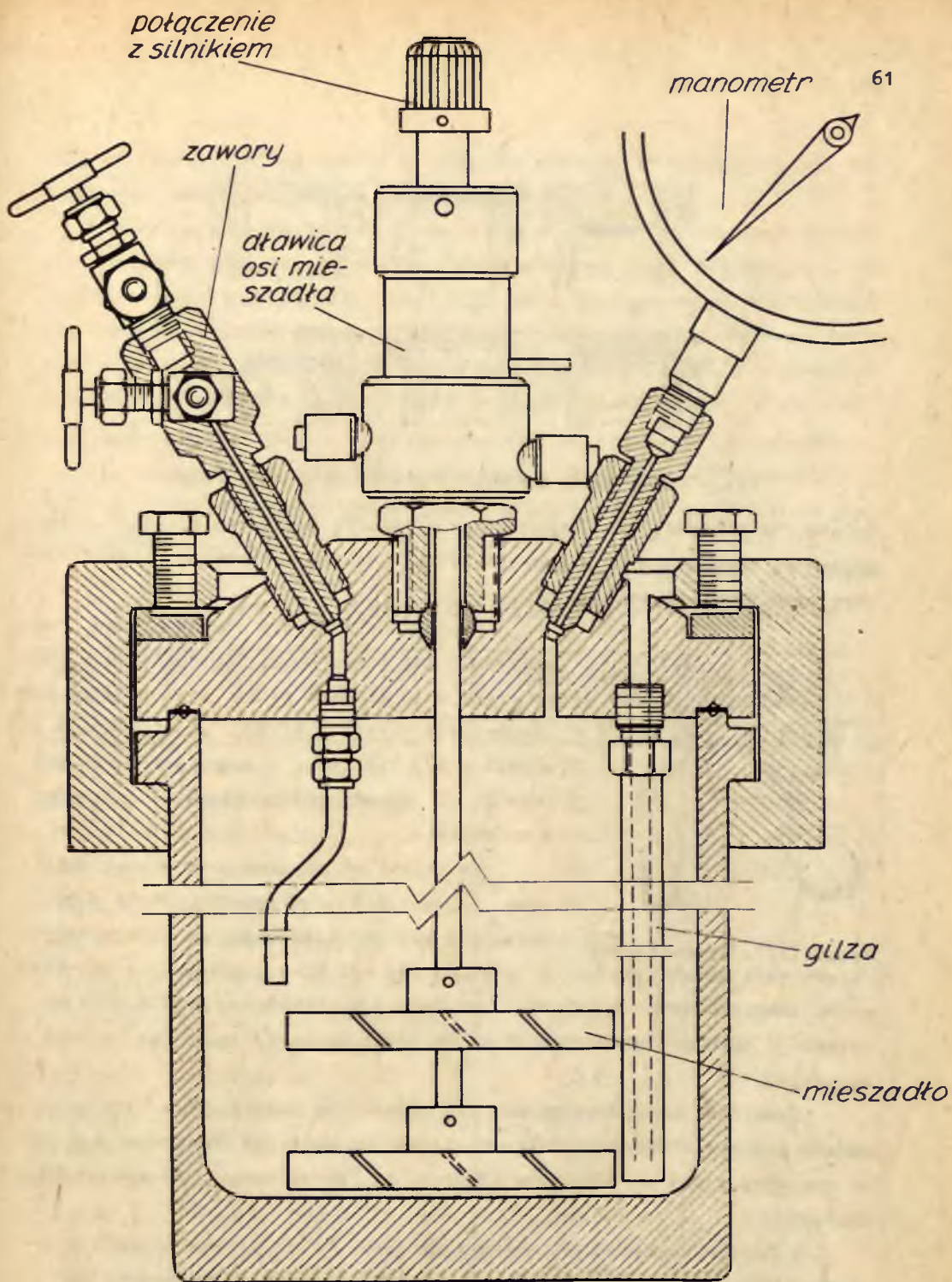


Rys. 1.8/4. Naczynie ciśnieniowe

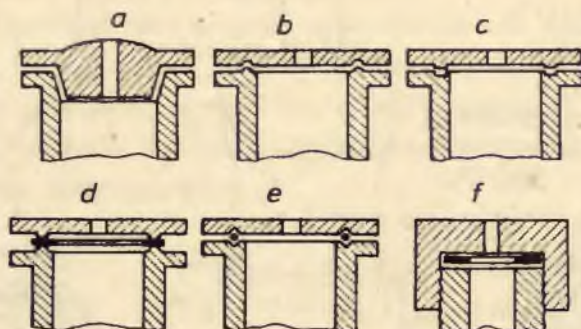
Do pracy z większymi ilościami reagentów przy ciśnieniu nie przekraczającym 0,5-1 MPa (5-10 atm.) stosuje się szklane autoklawy (rys. 1.8/3) i specjalne naczynia ciśnieniowe, np. kuliste kolby ciśnieniowe (rys. 1.8/4).

1.8.2. Praca pod ciśnieniem w autoklawach metalowych

Autoklawy są to naczynia metalowe do prowadzenia reakcji chemicznych przy stosowaniu nawet bardzo wysokich ciśnień. Jest wiele typów autoklawów, ale zasadnicze ich elementy są w większości konstrukcji takie same. Autoklawy składają się z naczynia właściwego, które z reguły ma postać walca o dnie prostym lub wypukłym, pokrywy i armatury. Schemat autoklawu jest przedstawiony na rys. 1.8/5. Naczynie właściwe jest wykonane ze stali o dużej wytrzymałości mechanicznej a często i chemicznej (specjalne stale nierdzewne). Naczynie autoklawu ma kołnierz, do którego przykręcona jest śrubami pokrywa wykonana z tego samego materiału co korpus. Zamknięcie jest uszczelnione za pomocą doszlifowanych do siebie powierzchni (rys. 1.8/6a,b,c) lub uszczelek (rys. 1.8/6d,e,f) z teflonu bądź miękkiego metalu, takiego jak ołów (przy niższych temperaturach i niewysokim ciśnieniu) dural, miedź, nikiel,



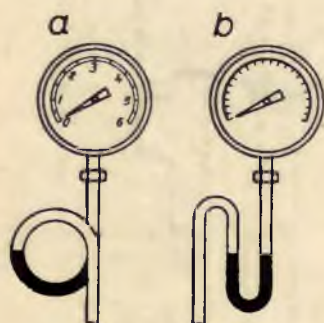
Rys. 1.8/5. Autoklaw metalowy z armaturą



Rys. 1.8/6. Różne sposoby uszczelniania autoklawów

żelazo. Na pokrywie jest zamontowana armatura, do której należą: zawory, manometr, urządzenie do mieszania, rurka (gilza) na termometr lub termoparę oraz rurki doprowadzające.

Manometr wkręca się do autoklawu bezpośrednio lub przez rurkę doprowadzającą, która może mieć kształt pętli (rys. 1.8/7a) lub litery "U" (rys. 1.8/7b), umożliwiając wlanie oleju lub innej cieczy izolującej manometr od powodujących korozję związków w autoklawie.



Rys. 1.8/7. Hydrauliczne zamknięcia manometrów

z rurki ciśnieniowej (kapilary) zazwyczaj miedzianej (daje się łatwo wyginać). Sprężone gazy włacza się z butli stalowej albo za pomocą sprężarki.

Zawartość autoklawu miesza się mieszadłem mechanicznym lub przez zmiany położenia całego autoklawu. Mieszadło może być poruszane napędem z zewnątrz przez uszczelnioną dławicą wał lub za pomocą silnego elektromagnesu.

Autoklawy ogrzewa się wstawiając je do łaźni ogrzewających lub ogrzewanych elektrycznie płaszczy grzejnych sterowanych termoparą lub termometrem kontaktowym. Należy pamiętać, że pojemność cieplna autokla-

wu jest duża i dlatego trzeba go ogrzewać powoli, by dostosować się do powolnych zmian temperatury wewnątrz autoklawu.

Przed wypełnieniem autoklawu należy obliczyć lub w miarę dokładnie oszacować wielkość ciśnienia, jakie wytworzy się w autoklawie w temperaturze procesu. Korzysta się przy tym z praw gazowych uwzględniając jedynie objętość autoklawu nie zajęta przez reagenty. Podczas reakcji z gazami objętość ta powinna wynosić co najmniej $1/3$ objętości autoklawu. Przy obliczeniach należy uwzględnić temperaturę krytyczną stosowanych reagentów lub rozpuszczalników, bowiem po jej przekroczeniu substancje ciekłe całkowicie zamieniają się w gaz. Temperatury wrzenia i temperatury krytyczne niektórych związków chemicznych są podane w tabeli 1.8/1.

T a b e l a 1.8/1

Temperatury wrzenia i temperatury krytyczne niektórych związków

Wzór sumaryczny	Nazwa	Temperatura wrzenia °C	Temperatura krytyczna °C
1	2	3	4
Br_2	brom	58	302,2
CCl_4	czterochlorek węgla	76,7	283,2
CHCl_3	chloroform	61,2 2	260
CHN	cyjanowodór	25	583,5
CH_3Cl	chlerek metylu	-24	143,1
CH_5N	metryloamina	-6,5	157
CCl_2O	fosgen	8,2	183
CO_2	dwutlenek węgla	-80	31
CS_2	dwusiarczek węgla	45,2	273
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	aldehyd octowy	20,2	181
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	kwas octowy	118,1	321
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	bromek etylu	38,4	230
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	chlerek etylu	12,2	187,2
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	alkohol etylowy	78,3	243,1
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	aceton	56,1	235
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	alkohol propylowy	97,2	256
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	alkohol izopropylowy	82	234

1	2	3	4
$C_4H_6O_3$	bezwodnik octowy	139,4	296
$C_4H_8O_2$	octan etylowy	77,1	250,1
C_4H_{10}	butan	0,5	152
$C_4H_{10}O$	eter dwuetylowy	34,6	193,8
$C_4H_{10}O$	alkohol butylowy	117,7	287
$C_4H_{10}O$	alkohol izobutyłowy	108	265,2
$C_4H_{10}O$	alkohol t-butyłowy	82,6	234,9
C_5H_5N	pirydyna	115,5	344,2
C_5H_{12}	pentan	36,1	197
C_6H_6	benzen	80,1	288,6
C_6H_{12}	cykloheksan	80,8	281
$C_6H_{12}O_3$	paraaldehyd	124	290
C_6H_{14}	heksan	68,7	234,8
C_7H_8	toluen	110,8	320,6
Cl_2	chlor	-34	144
HBr	bromowodór	-67	90
HCl	chlorowodór	-85	51,4
HJ	jodowodór	-36	150,8
H_2O	woda	100	374,2
H_2S	siarkowodór	-60,4	100,4
H_2N	amoniak	-33,4	132,4
O_2S	dwutlenek siarki	-10	157,3

Reagenty wprowadza się do autoklawu bezpośrednio lub umieszczone we wkładce szklanej (gdy reagenty reagują z materiałem autoklawu) dopasowanej do wewnętrznych wymiarów autoklawu. Ilość wprowadzonych substancji nie powinna być większa niż 1/2 do 2/3 objętości autoklawu. Po napełnieniu autoklawu nakłada się pokrywę uprzednio sprawdzoną czy powierzchnie uszczelniające nie są uszkodzone i czy są idealnie czyste. Pokrywę przykręca się śrubami, stopniowo dokręcając nakrętki (kolejno naprzeciwległe nakrętki - na krzyż). Przy stosowaniu sprężonych gazów autoklaw przepłukuje się przez dwukrotne napełnienie i wypuszczenie gazu, a następnie napełnia do pożądanego ciśnienia. Nie wolno nig-

dy przekraczać określonych dla danego autoklawu wartości ciśnienia i temperatury. Próbki gazu i cieczy można pobrać przez zawór, który służy również do odprowadzania nadmiaru gazu, gdy ciśnienie w autoklawie przekroczy określoną granicę.

Autoklaw powinien znajdować się w oddzielnym pomieszczeniu i musi być kontrolowany podczas pracy. Po zakończeniu reakcji pozostawia się go do całkowitego ostygnięcia. Gorących autoklawów nie wolno nigdy chłodzić wodą. Po ostygnięciu autoklawu wypuszcza się z niego przez zawór cały nadmiar gazu i dopiero, gdy manometr nie wskazuje już nadciśnienia, odkręca się nakrętki śrub mocujących i zdejmuje pokrywę. Nigdy nie można otwierać autoklawów znajdujących się pod ciśnieniem.

1.9. Suszenie

Suszeniem nazywa się usuwanie wody lub innego rozpuszczalnika z substancji stałej, ciekłej lub gazowej. Przeważnie jednak, z wyjątkiem usuwania resztek rozpuszczalnika organicznego z krystalizowanej substancji, termin ten oznacza usuwanie wody lub pary wodnej.

Suszenie jest jedną z najczęściej stosowanych i ważnych operacji w laboratorium organicznym. Wiele reakcji wymaga użycia bezwodnych reagentów, osuszania półproduktów lub ich roztworów oraz jest końcową operacją przy izolowaniu każdego indywiduum chemicznego.

Suszenie można przeprowadzić bądź za pomocą sposobów fizycznych, bądź przy użyciu środków suszących. Do sposobów fizycznych należą: odparowywanie w temperaturze pokojowej, podwyższonej lub w próżni, wymrażanie, wysalanie, ekstrahowanie, destylacja frakcyjna i azeotropowa, adsorpcja. Środki suszące można podzielić na substancje reagujące z wodą:

a) w sposób nieodwracalny tworząc nowe połączenia chemiczne (metale, tlenki kwasowe i zasadowe, karbid),

b) w sposób odwracalny (sole nieorganiczne).

Wybór sposobu suszenia zależy od stanu skupienia substancji, jej składu chemicznego i ilości zawartej wody oraz wymaganego stopnia osuszenia.

1.9.1. Suszenie ciał stałych

Przed przystąpieniem do ostatecznego suszenia substancji stałej należy, w miarę możliwości, jak najdokładniej odessać lub odwirować z niej rozpuszczalnik. Skraca to czas suszenia, a często otrzymuje się czystszy związek, ponieważ wraz z rozpuszczalnikiem zostają usunięte ewentualne zanieczyszczenia (żugi pokryształizacyjne).

Najprostszym sposobem suszenia substancji stałych jest rozsypanie ich cienką warstwą na wolnym powietrzu na szkiełku zegarowym, szalce Petriego, płytce szklanej lub na gładkim, czystym papierze. Suszenie na papierze ma dodatkowo tę zaletę, że rozpuszczalnik wsiąka w papier. Należy jednak pamiętać, by pod papier położyć dodatkową, dostatecznie grubą warstwę papieru lub bibuły bądź umieścić go na czystej płytce szklanej, ponieważ resztki żugu pokryształizacyjnego przesiąkając przez papier mogą rozpuścić barwniki lub inne substancje, znajdujące się często na stole, i zanieczyścić substancję suszoną. Suszenie na bibule filtracyjnej jest niewskazane ze względu na niebezpieczeństwo zanieczyszczenia suszonej substancji włóknami bibuły oraz strat związanych z przyleganiem substancji do niej. Trzeba też pamiętać, że papier wraz z substancją może być łatwo zdmuchnięty ze stołu przez byle powiew powietrza. Dobrze jest umieścić substancję suszoną w miejscu przewiewnym oraz przykryć lejkiem lub bibułą wspartymi na korkach celem uchronienia jej przed zakurzeniem (rys. 1.9/1).

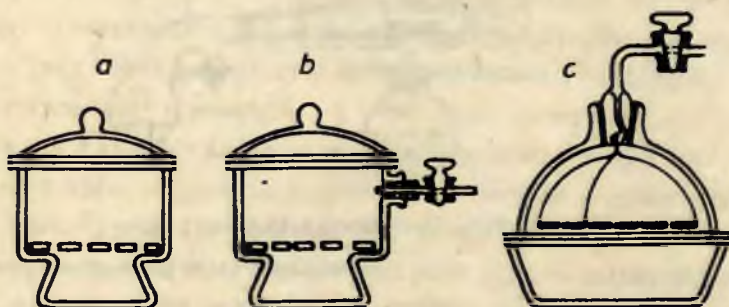


Rys. 1.9/1. Suszenie na powietrzu

Czas suszenia substancji stałej trwa od kilku do kilkudziesięciu godzin, w zależności od rodzaju związku, stopnia rozdrobnienia, grubości warstwy, zawartości wody (lub rozpuszczalnika), szybkości dyfuzji

wilgoci z wnętrza warstwy do powierzchni oraz od wielkości różnicy prężności pary nad substancją i otoczeniem.

Prężność pary wodnej nad substancją można podnieść przez ogrzewanie substancji. Dlatego też chętnie suszymy związki chemiczne w suszarkach elektrycznych, które zazwyczaj są wyposażone w automatyczną regulację temperatury. Temperatura w suszarce musi być niższa od temperatury topnienia lub rozkładu związku suszonego. Należy ją odpowiednio obniżyć, jeżeli związek suszony zawiera jeszcze znaczne ilości rozpuszczalnika, gdyż w danej temperaturze mogą one okazać się wystarczające do rozpuszczenia związku. W suszarce nie wolno suszyć substancji na papierze, gdyż w razie przypadkowego wzrostu temperatury może ona ulec stopnieniu, a przy stosowaniu wyższych temperatur papier przypala się lub zwęglą.



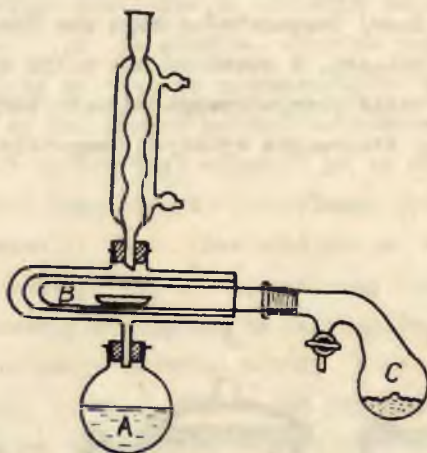
Rys. 1.9/2. Eksykatory: a - zwykły, b - próżniowy, c - do suszenia w podwyższonej temperaturze

Prężność pary otoczenia można obniżyć przez użycie eksykatorów wypełnionych środkami suszącymi (rys. 1.9/2a), eksykatorów próżniowych (rys. 1.9/2b), eksykatorów próżniowych do suszenia w podwyższonej temperaturze (rys. 1.9/2c) lub specjalnych przyrządach zwanych "pistoletami" (urządzenie Abderhaldena - rys. 1.9/3). Do suszenia większych ilości substancji stosuje się elektryczne suszarki próżniowe.

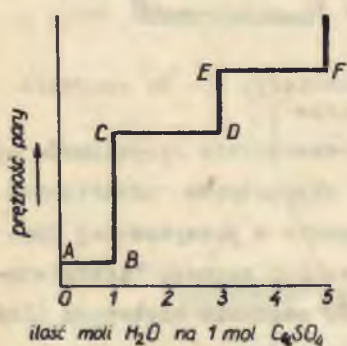
Eksykatorów używa się najczęściej do suszenia substancji higroskopijnych oraz wrażliwych na działanie tlenu lub dwutlenku węgla z powietrzem. Eksykatory wykonane ze szkła grubościennego dzięki doszlifowa-

nym pokrywom umożliwiając odizolowanie substancji suszonej od otoczenia. Celem uszczelnienia szlif smaruje się cienką warstwą wazeliny lub innego smaru stosowanego do połączeń szlifowych. Środek suszący wysypuje się bezpośrednio na dno eksykatora lub stawia się w jakimś otwartym naczyniu.

(Uwaga! Celem zabezpieczenia się przed skutkami ewentualnej implozji, należy przed usunięciem powietrza z eksykatora nałożyć nań gęstą siatkę drucianą lub owinać go grubym ręcznikiem).



Rys. 1.9/3. Urządzenie Abderhaldena



Rys. 1.9/4. Prężność pary wodnej nad CuSO_4

w której rozpoczyna się tworzenie jednowodzianu $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (punkt A). Wartość ta utrzymuje się na stałym poziomie, dopóki cała ilość bezwodnego

Działanie środków suszących łączących się z wodą w sposób trwały jest oczywiste. Reagując z parą wodną obniżają one tym samym jej zawartość w powietrzu eksykatora. Aby zrozumieć działanie środków suszących, które tworzą hydraty, rozpatrzmy klasyczny przykład tworzenia wodzianów przez siarczan miedziowy (rys. 1.9/4). Jeżeli umieścimy w eksykatorze ciek bezwodnego siarczanu miedzi naczynie z wodą, prężność pary wodnej wzrosnie do pewnej wartości stałej dla danej temperatury,

siarczanu nie przejdzie w jednowodzian (punkt B), a następnie ciśnienie wzrasta do wartości odpowiadającej tworzeniu się trójwodzianu $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (punkt C), by po przejściu całego jednowodzianu w trójwodzian (punkt D) wzrosnąć do wartości, przy której tworzy się pięciowodzian $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (punkt E). Układ pozostaje pod stałym ciśnieniem aż do momentu całkowitej przemiany trójwodzianu w pięciowodzian (punkt F), a po utworzeniu kolejno roztworu CuSO_4 nasyconego i nienasyconego osiąga prężność pary wodnej odpowiadającą prężności pary wodnej dla czystej wody. Jeżeli teraz usuniemy naczynie z wodą, a zamiast niej umieścimy dostateczną ilość środka suszącego o prężności pary wodnej mniejszej niż prężność rozkładowa w punkcie A, nastąpi proces odwrotny - utworzenie się bezwodnego siarczanu miedzi. Tak więc, jeżeli prężność pary wodnej ośrodka jest większa od prężności rozkładowej (w przypadku CuSO_4 , prężność pary w punktach A, C, E), to dane kryształy zamieniają się na kryształy o większej ilości cząsteczek wody bądź też rozpuszczają się tworząc roztwór nasycony (rozpływanie się kryształów). W przypadku, gdy prężność pary wodnej jest mniejsza od prężności rozkładowej wodzianów, tracą one wodę, przechodząc w wodziany o mniejszej zawartości wody lub substancje bezwodne (wietrzenie kryształów). Higroskopijność i wietrzenie substancji jest więc własnością względną, zależną od stopnia nasycenia parą wodną otaczającego je ośrodka. Należy dodać, że wiele substancji pochłania parę wodną nie rozpływając się przy tym, a większość substancji suchych, zwłaszcza o dużym rozdrobnieniu jest w pewnym stopniu higroskopijna.

Jak już wspomniano, prężność rozkładowa jest zależna od temperatury i wzrasta wraz z jej wzrostem obniżając skuteczność działania środka suszącego.

Szybkość suszenia substancji wzrasta po zastosowaniu eksykatorów próżniowych i suszarek próżniowych, ponieważ usuwanie powietrza z eksykatora zwiększa szybkość parowania wody oraz szybkość dyfuzji pary wodnej z substancji suszonej do środka suszącego. Po wypompowaniu powietrza z eksykatora zamyka się kran i wyłącza pompę. Dobrze jest eksykator zaopatrzyć w manometr, by w czasie suszenia móc sprawdzać czy ciśnienie w nim utrzymuje się na właściwym poziomie.

W eksykatorach próżniowych przeznaczonych do suszenia w podwyższonej temperaturze (rys. 1.9/2c) substancję suszoną umieszcza się na dnie eksykatora, a środek suszący na specjalnym sitku w górnej jego części. Część dolna jest ogrzewana na łaźni wodnej.

Jako środków suszących do eksykatorów najczęściej używa się: chloru wapnia usuwającego również pary alkoholu; stężonego kwasu siarkowego, który pochłania też resztki eteru, alkoholu i substancje zasadowe; żelu krzemionkowego i sit molekularnych (krzemiany sodowoglinowe i krzemiany wapniowoglinowe).

Substancje o charakterze kwaśnym usuwa wodorotlenek potasu lub sodu, a węglowodory (np. benzen) absorbuje ciekła lub stała parafina. Stosuje się również wapno sodowane oraz pięciotlenek fosforu.

Substancje trudne do osuszenia suszy się w aparacie Abderhaldena (rys. 1.9/3). Substancję umieszcza się na łożecze w komorze B, która jest połączona z naczyniem C zawierającym odpowiedni środek suszący i kran umożliwiający połączenie z pompą próżniową. Komora B jest umieszczona w płaszczu ogrzewanym przez wrzący rozpuszczalnik o określonej temperaturze wrzenia.

1.9.2. Suszenie cieczy lub roztworów związków organicznych w rozpuszczalnikach organicznych

Ciecze organiczne mogą być osuszane za pomocą destylacji frakcyjnej, azeotropowej, ekstrakcji, wysalania oraz środkami suszącymi.

Osuszając ciecze za pomocą destylacji azeotropowej używa się aparatury przedstawionej na rys. 1.9/5. Woda usuwana przez czynnik azeotropujący z kolby A ulega skropleniu w chłodnicy B i spływa do nasadki destylacji azeotropowej C, gdzie ulega rozwarstwieniu zbierając się w dolnej części nasadki, skąd może być usunięta z układu przez kran.

Osuszanie za pomocą ekstrakcji polega na wyekstrahowaniu związku organicznego z roztworu wodnego lub wody ze związku organicznego. Operacja ta nie jest jednak dokładna i należy ją traktować jako wstępną przed dalszym osuszaniem substancji organicznej.

Taką wstępną operacją jest również wysalanie polegające na dodaniu do cieczy organicznej związku, przeważnie elektrolitu, który z wodą tworzy nową fazę dającą się oddzielić.

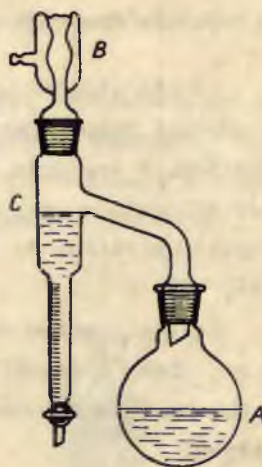
Najczęściej jednak ciecze organiczne suszy się środkami suszącymi. Suszenie polega na bezpośrednim zetknięciu się jej z substancją suszącą, która wiąże wodę wskutek tworzenia się wodoru, czy stężonego roztworu o niskiej prężności pary wodnej albo przez adsorpcję lub reakcję chemiczną z wodą. Działanie środków suszących używanych do suszenia cieczy jest takie samo, jak środków suszących używanych do suszenia substancji stałych.

Wybór środka suszącego zależy od wielu czynników. Dobry środek suszący powinien spełniać następujące warunki:

- a) nie reagować z substancją suszoną;
- b) nie katalizować samoutleniania, polimeryzacji i kondensacji substancji suszonej;
- c) nie rozpuszczać się w cieczy suszonej;
- d) suszyć szybko i efektywnie;
- e) być związkiem dostępnym i możliwie tanim.

Szybkość suszenia zależy od ciśnienia pary systemu woda-środek suszący, efektywność zaś od ilości wagowej wody, którą może związać.

Przy suszeniu cieczy organicznych należy brać niewielką ilość środka suszącego, aby uniknąć strat w wyniku adsorpcji związku suszonego przez środek suszący. Najlepiej jest wytrząsać ciecz ze środkiem suszącym do chwili, gdy przestanie on działać (utrata sykości, rozplątanie się). Jeśli ilość wody usuwanej z cieczy jest duża i wskutek tego wydzieliła się warstwa roztworu wodnego, należy ją oddzielić, a do cieczy dosypać nową porcję środka suszącego. Gdy ciecz wydaje się już osuszona, odsącza się środek suszący, do cieczy dodaje nową porcję środka suszącego i odstawia na dłuższy czas (np. na noc). Przed destylacją cieczy osuszonej jest konieczne odsączenie środka suszącego, w wyższych temperaturach bowiem może nastąpić odwodnienie jego i cała operacja suszenia okaże się daremna. Wyjątek stanowią środki suszące łączące się z wodą trwale (reakcja chemiczna - np. CaO - lub trwałe hydrat siarczanu wapnia).

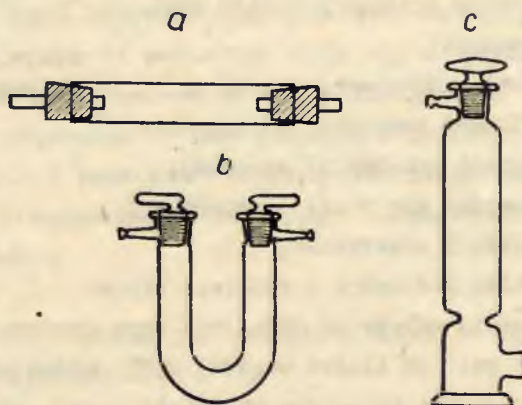


Rys.1.9/5. Nasadka do suszenia azeotropowego

1.9.3. Suszenie gazów

Wysoki stopień osuszenia gazu o niskiej temperaturze wrzenia można uzyskać przez wymrożenie wody i innych skraplających się zanieczyszczeń. W tym celu przepuszcza się gazy przez wymrażacze (rys.1.7/4). Ilość miligramów wody w jednym litrze powietrza przepuszczonego przez naczynie ozięblone do -21° , -72° , -194° wynosi odpowiednio 0,045, 0,016, $1,6 \cdot 10^{-23}$.

Suszenie gazów środkami suszącymi polega na bezpośrednim zetknięciu się ich z środkiem suszącym, a więc analogicznie do suszenia cieczy środkami suszącymi. Do suszenia używa się substancji stałych lub ciekłych.

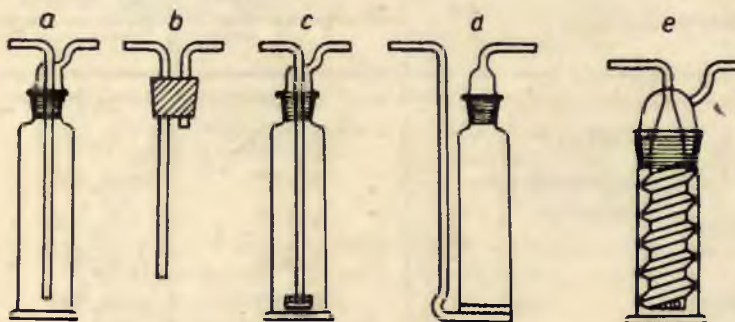


Rys. 1.9/6. Absorbery do suszenia gazów: a - rurka pozioma, b - U-rurka, c - wieża do suszenia

Substancje suszące stałe umieszcza się w rurkach zabezpieczających aparaturę przed dostępem wilgoci (rys. 1.1/9e), rurkach poziomych (rys. 1.9/6a), U-rurkach (rys. 1.9/6b) lub wieżach do suszenia (rys.1.9/6c). Czynnik suszący powinien być równomiernie rozłożony w absorbentach celem uniknięcia tworzenia się kanalików i tym samym zmniejszenia powierzchni styku gazu z środkiem suszącym, co jest warunkiem efektywnego suszenia. Aby zapobiec zbrylaniu się wypełnienia, zwłaszcza gdy środek suszący ma tendencję do rozplływania się, miesza się środek suszący z obojętną substancją stanowiącą rusztowanie (np. pumeks, wata szklana, azbest). Dla wzmocnienia warstwy czynnika suszącego oraz ograniczenia unoszenia jego cząstek przez gaz umieszcza się przy wylocie absorberów

warstwę waty szklanej. Przed każdym użyciem absorbera należy sprawdzić jego drożność.

Gaz należy przepuszczać przez absorber z taką szybkością, by mógł osiągnąć optymalną prężność pary wodnej nad czynnikiem suszącym, odpowiadającą stanom równowagi. A więc gdy zachodzi konieczność szybszego przepuszczania gazu, należy użyć absorbera o większej pojemności.



Rys. 1.9/7. Płuczki do suszenia gazów: a - Dreksla, b - nasadka do dowolnego naczynia, c,d - z płytką spiekową rozdrabniającą gaz, e - spiralna

Substancje suszące ciekłe umieszcza się w płuczках, których różne konstrukcje umożliwiają jak najdokładniejsze zetknięcia się gazu z cieczą. Najprostsza jest płuczka Dreksla (rys. 1.9/7a), którą można zastąpić dowolnym naczyniem zamkniętym korkiem z dwiema rurkami (rys. 1.9/7b). W płuczках przedstawionych na rysunku 1.9/7c,d pęcherzyki gazu ulegają rozdrobnieniu przechodząc przez płytki ze spieku. Płuczka spiralna (rys. 1.9/7e) zwiększa czas zetknięcia się gazu, wprowadzając go w ruch spiralny.

Najczęściej stosowaną cieczą do osuszania jest stężony kwas siarkowy.

1.9.4. Najczęściej stosowane środki suszące

Od środków suszących wymagana jest dobra intensywność suszenia i duża pojemność suszenia.

Intensywność suszenia określa się prężnością pary wodnej osiągniętą za pomocą danego środka suszącego. Prężność pary wodnej nad nie-

którymi środkami suszącymi w temperaturze 20 °C jest podana w tabeli 1.9/1

T a b e l a 1.9/1

Prężności pary wodnej nad niektórymi środkami suszącymi w temperaturze 20 °C

Środek suszący	Prężność pary wodnej	
	Pa	Tr
P_2O_5	0,00267	0,00002
$Mg(ClO_4)_2$ (anhydron)	0,0666	0,0005
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (dehydryt)	0,267	0,002
KOH (stopiony)	0,267	0,002
Al_2O_3	0,400	0,003
$CaSO_4$ (anhydryt)	0,533	0,004
H_2SO_4 stęż.	0,666	0,005
Żel krzemionkowy	0,800	0,006
NaOH (stopiony)	20,0	0,15
CaO	26,7	0,2
$CaCl_2$	26,7	0,2
$CuSO_4$	173,0	1,3

Pojemność suszenia wyraża się stosunkiem wchłoniętej wody do masy środka suszącego przy zachowaniu dostatecznej intensywności suszenia.

Zastosowanie najczęściej używanych środków suszących przedstawia tabela 1.9/2

T a b e l a 1.9/2

Zastosowanie środków suszących

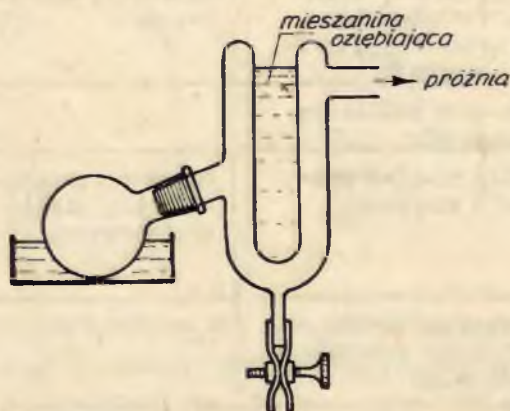
Środek suszący	Stosowany do osuszenia np.	Nie nadaje się do suszenia np.	Uwagi
1	2	3	4
P_2O_5	gazów obojętnych i kwaśnych, acetylenu, dwusiarczku węgla, węglowodorów, roztworów kwasów, chlorowcówęglowodorów (eksykator, pistolet osuszający)	substancji zasadowych, alkoholi, eteru, HCl, HF	rozpływa się

1	2	3	4
H_2SO_4	gazów obojętnych i kwaśnych (eksykator, płuczka)	związków nienasyconych, alkoholi, ketonów, substancji zasadowych, H_2S, HJ	nie nadaje się do suszenia w próżni w wysokiej temp.
Wapno sodowane, CaO, BaO	gazów obojętnych i zasadowych, amin, alkoholi, eteru	aldehydów, ketonów, substancji kwaśnych	szczególnie dobrze nadaje się do suszenia gazów
Na	eteru, węglowodorów, amin trzeciorzędowych	chlorowcowanych węglowodorów (reaguje z nimi nieraz wybuchowo)	
$CaCl_2$	węglowodorów, alkenów, acetonu, eteru, gazów obojętnych, HCl (eksykator)	alkoholi, amoniaku, amin	bywa zanieczyszczony subst. zasadowymi
$CaBr_2$	związki z ruchliwym bromem, HBr		
$Mg(ClO_4)_2$	gazów, również amoniaku (eksykator)	łatwo utleniających się cieczy organicznych	nadaje się szczególnie do celów analitycznych
Na_2SO_4 $MgSO_4$	estrów, roztworów wrażliwych substancji; uniwersalny		
$CaSO_4$ (drierit)	uniwersalny		mała pojemność suszenia
Żel krzemionkowy	(eksykator)	HF	pochłania resztki rozpuszczalników
Sita molekularne (krzemiany sodowo-glinowe i krzemiany wapniowo-glinowe)	przepływających gazów (w temp. do $100\text{ }^\circ C$), rozpuszczalników organicznych (eksykator)	węglowodorów nienasyconych	

1.9.5. Liofilizacja

Liofilizacja, czyli suszenie sublimacyjne, jest metodą osuszania substancji nietrwałych termicznie polegającą na sublimacji w próżni kryształów lodu, powstałych wskutek zamrożenia wody zawartej w suszonej substancji.

Metoda liofilizacji znajduje coraz szersze zastosowanie w preparatyce związków naturalnych, w chemii białek i enzymów oraz badaniach biochemicznych ponieważ osuszony tą metodą materiał biologiczny zachowuje całą swą ultrastrukturę, a białka nie ulegają denaturacji. Po zanurzeniu w wodzie ciało zliofilizowane odzyskuje dawną postać, wykazując takie same własności, jakie mają produkty zamrożone po rozmrożeniu. Zliofilizowane drobnoustroje, zwłaszcza wirusy, zachowują przez długie lata swą żywotność, a białka aktywne enzymatycznie zachowują swą aktywność.



Rys. 1.9/8. Zestaw do liofilizacji

Liofilizację przeprowadza się tak, aby zapewnić dużą powierzchnię parowania oraz odległość między powierzchnią parowania a powierzchnią skraplania była jak najmniejsza. W praktyce laboratoryjnej liofilizację przeprowadza się pod ciśnieniem do $1,33 \text{ Pa}$ (10^{-2} Tr) w aparaturze przedstawionej na rys. 1.9/8. Kolbę zawierającą suszoną substancję oziębia się w mieszaninie suchy lód-aceton obracając ją stale, aż do chwili zakrzepnięcia cienkiej warstwy na wewnętrznej ściance kolby. Kolbę łączy się ze skraplaczem i włącza próżnię (szlify uszczelnia się smarem próżniowym). Szybkie parowanie powoduje dalsze ochładzanie lodu. Kolbę ogrzewa się kąźnią chłodzącą o temperaturze nie wyższej niż $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

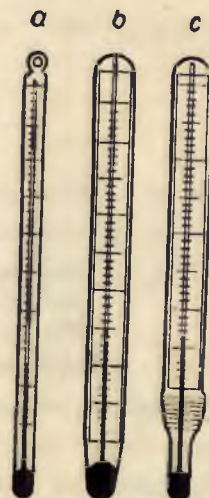
Efekt suszenia ocenia się wizualnie lub określa dokładnie przez ustalenie ubytku wagi suszonej substancji.

1.10. Pomiar temperatury

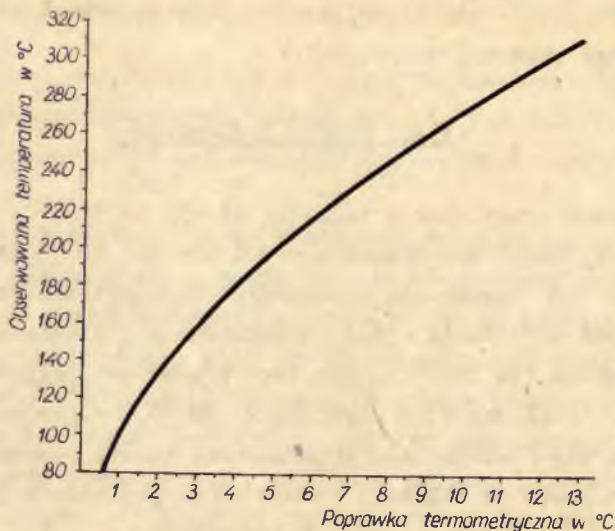
Do pomiaru temperatur w zakresie od -35 do 360°C służą najczęściej termometry rtęciowe. Wyższe temperatury niż 360° (temperatura wrzenia rtęci 357°C) mierzy się specjalnymi termometrami rtęciowymi, których przestrzeń nad rtęcią jest wypełniona pod ciśnieniem dwutlenkiem węgla bądź azotem (do 720°C), lub termoelementami połączonymi z czułym galvanometrem. Ponieważ rtęć krzepnie w -39°C , do pomiaru niższych temperatur używa się termometrów wypełnionych innymi cieczami, takimi jak np. pentan, toluen lub alkohol. Ciecze te są przeważnie barwione.

Produkowane są dwa rodzaje termometrów: pręcikowe i rurkowe. Termometry pręcikowe (rys. 1.10/1a) są trwalsze i mają mniejszą średnicę, lecz odczyt temperatury jest mniej dokładny na skutek załamania światła w grubym szkłe. Termometry rurkowe (rys. 1.10/1b) mają różne długości nóżki i mogą być zaopatrzone w szlif (rys. 1.10/1c). Celem dokładniejszego odczytu wykonuje się termometry dla różnych zakresów temperatur.

Używane w praktyce laboratoryjnej termometry cechowane są dla całkowitego zanurzenia słupek rtęci w płynie lub parze. W zwykłych warunkach oznaczania temperatury słupek rtęci dość znacznie wystaje ponad ośrodek pomiaru temperatury. Rtęć znajdująca się w chłodniejszym otoczeniu nie rozszerza się w tym stopniu co rtęć zanurzona, stąd odczytywana temperatura jest niższa od istotnie panującej, dlatego też do odczytanej temperatury należy dodać poprawkę. Poprawkę tę można znaleźć w odpowiednich tablicach i wykresach (przybliżone wartości poprawek można odczytać z wykresu na rysunku 1.10/2) lub obliczyć ze wzoru:



Rys.1.10/1. Termometry:
a - pręcikowy, b - rurkowy,
c - rurkowy ze szlifem



Rys. 1.10/2. Wykres zależności między obserwowaną temperaturą a poprawką termometryczną

$$\Delta = \alpha \cdot n \cdot (t_1 - t_2),$$

gdzie n - wysokość wystającego słupka w °C,

t_1 - wskazanie termometru,

t_2 - temperatura otaczającego środowiska zmierzona w połowie wysokości wystającego słupka rtęci zmierzona innym termometrem,

α - współczynnik rozszerzalności rtęci w szkłe.

Wartość α można znaleźć w odpowiednich tablicach. Zależy ona od gatunku szkła i temperatury, a zmienia się od 0,000158 do 0,000188. Dla termometrów pręcikowych można przyjąć α równą 0,000168, a dla rurkowych z normalnego szkła - 0,000158. Obliczona w ten sposób poprawka nie jest zbyt dokładna ze względu na trudność oznaczenia wartości t_2 , lecz wystarcza dla większości pomiarów temperatury.

Inne przyczyny błędnych wskazań termometrów to najczęściej niezbyt dokładne ich wykonanie, przejawiające się niejednakowym przekrojem kapilary, lub niedokładne wycechowanie.

W zasadzie cechowanie termometrów w praktyce laboratoryjnej nie jest konieczne, niemniej jednak należy zdawać sobie sprawę, że obserwowane odczyty temperatur nie są dokładne i należy wykonać cechowanie,

gdy wskazania termometru budzą wątpliwości lub jest wymagany pomiar dokładny.

T a b e l a 1.10/1

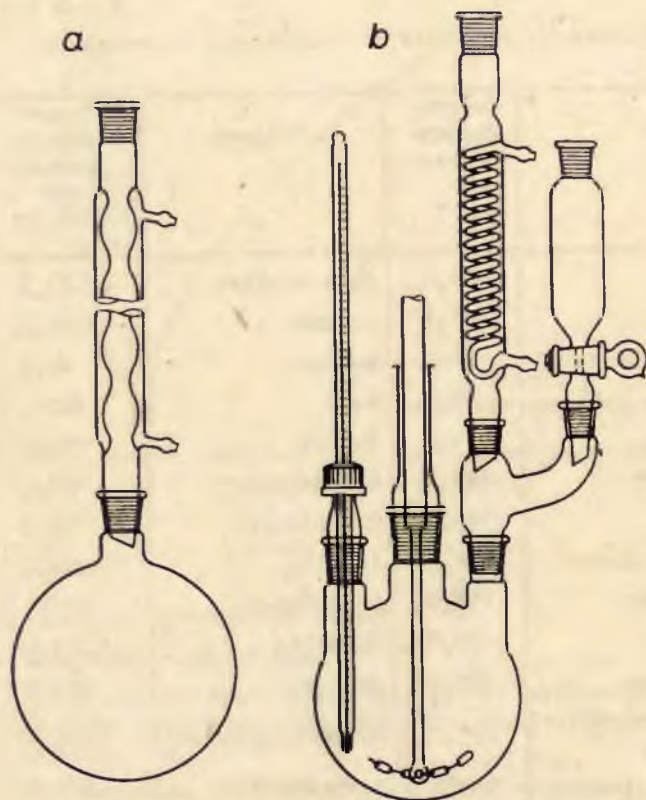
Substancje wzorcowe do cechowania termometrów

Związek	Tempe- ratura topnie- nia °C	Związek	Tempe- ratura wrzenia przy 760 Tr	Zmiana tempe- ratury wrzenia °C na 10 Tr
Woda	0,0	Eter etylowy	34,5	0,36
Benzofenon	47,8	Aceton	56,4	0,30
Benzoesan fenylu	69,0	Benzen	80,2	0,43
Naftalen	80,1	Woda	100,0	0,37
Acetanilid	114,0	Toluen	110,8	0,42
Kwas benzoesowy	122,4	Chlorobenzen	132,0	0,49
Mocznik	132,0	Bromobenzen	156,2	0,53
Fenylmocznik (mono)	148,0	Anilina	184,4	0,51
Kwas salicylowy	159,0	Acetofenon	201,5	0,60
Hydrochinon	170,0	Naftalen	218,0	0,58
Kwas bursztynowy	185,0	Dwufenyl	254,9	0,61
Kwas 3,5-dwunitro- benzoesowy	205,0	α-Bromonaftalen	179,6	0,61
Kwas p-nitrobenzoesowy	239	Benzofenon	305,9	0,60
Antrachinon	284,8	Rtęć	257,0	0,73

Cechowanie termometrów wykonuje się przez oznaczenie temperatury topnienia lub wrzenia chemicznie czystych substancji tak dobranych, by dawały szeroki zakres temperatury. Tabela 1.10/1 podaje przykłady substancji wzorcowych, których można użyć do cechowania termometrów opierając się na temperaturze topnienia lub wrzenia.

Inny sposób sprawdzania termometru polega na porównaniu jego wskazań ze wskazaniami termometru już wycechowanego. Do tego celu są produkowane specjalne termometry ze skróconą skalą dla kilku zakresów temperatur, np. termometr Anshütza. Oba termometry umieszcza się w odpowiedniej łaźni, tak by zbiorniczki z rtęcią znajdowały się obok siebie.

bie, ogrzewa się łaźnię do około 250°C i po usunięciu źródła ogrzewania notuje odczyty z obu termometrów co 10° .

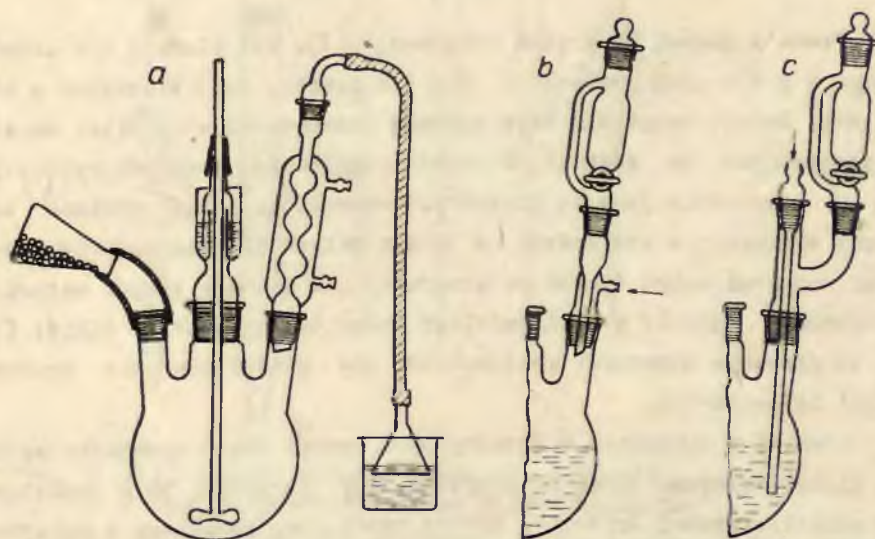


Rys. 1.11/1. Przykłady aparatury do wykonywania reakcji organicznych: a - zestaw do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną, b - zestaw umożliwiający mieszanie, ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną, wkraplanie i pomiar temperatury

1.11. Przykłady aparatury do wykonywania reakcji organicznych

Stosowane w laboratorium typowe części aparatury oraz znormalizowane połączenia między nimi umożliwiają składanie najrozmaitszych zestawów aparatury do wykonywania reakcji chemicznych. Aparaturę do prowadzenia tych reakcji można złożyć w różny sposób i przy zastosowaniu różnych części. Dlatego też w rozdziale tym przedstawione będą tylko niektóre przykłady najczęściej stosowanych rozwiązań. Inne przykłady

były omawiane poprzednio (np. mieszanie, praca z gazami) lub będą omawiane w następnych rozdziałach. Najważniejsza jednak jest pomysłowość eksperymentatora, który będzie musiał zbudować aparaturę z elementów jakie będzie miał do dyspozycji.



Rys. 1.11/2. Sposoby doprowadzania substancji do zamkniętej aparatury: a - wprowadzanie substancji stałej, b, c - wprowadzanie substancji gazowej

Ogrzewanie substancji lotnych, gdy nie jest konieczne mieszanie, przeprowadza się po chłodnicy serpentyną (rys. 1.11/1a). Oczywiście zamiast chłodnicy kulkowej można użyć innej (np. spiralnej, jak na rys. 1.11/1b), zamiast kolby z jedną szyją dwu lub trój szyjną (rys. 1.11/1b), zamiast kolby okrągłodennej - kolbę stożkową itd. Chłodnicę można zamknąć rurką osuszającą (rys. 1.1/9), gdy zachodzi konieczność chronienia mieszaniny reagującej przed wilgocią lub zaopatrzyć w urządzenie do odprowadzania gazów i umożliwiające pochłanianie w odpowiednim absorbencie (rys. 1.11/2a). Przez chłodnicę można również wprowadzać dodatkowe ilości substancji ciekłej.

Sposób dodawania substancji stałej, do zamkniętej aparatury, jest pokazany na rys. 1.11/2a. Kolbę zawierającą substancję stałą łączy się z tubusem kolby trój szyjnej za pomocą węża o dużej średnicy, a szybkość dodawania substancji reguluje się stosując odpowiedni kąt nachylenia kolby.

Różne rozwiązania sposobu doprowadzania substancji gazowych są pokazane na rysunku 1.11/2b,c.

1.12. Praca z małymi ilościami substancji

Praca z małymi ilościami substancji, tj. ich ilością nie przekraczającą 1 g dla ciał stałych i 5 g dla cieczy, jest korzystna z wielu względów. Przede wszystkim daje ogromną oszczędność wszystkich substratów koniecznych do reakcji. W chemii organicznej związków występujących w przyrodzie jest po prostu koniecznością. Nie zbadane dotąd związki występują w przyrodzie w bardzo małych ilościach. Aby móc je zbadać metodami makro trzeba by przerobić tak wielkie ilości materiału podstawowego (jeżeli w ogóle możliwy byłby do zdobycia w takiej ilości), że pierwsze czynności rozdzielcze nie mieściłyby się zupełnie w skali laboratorium.

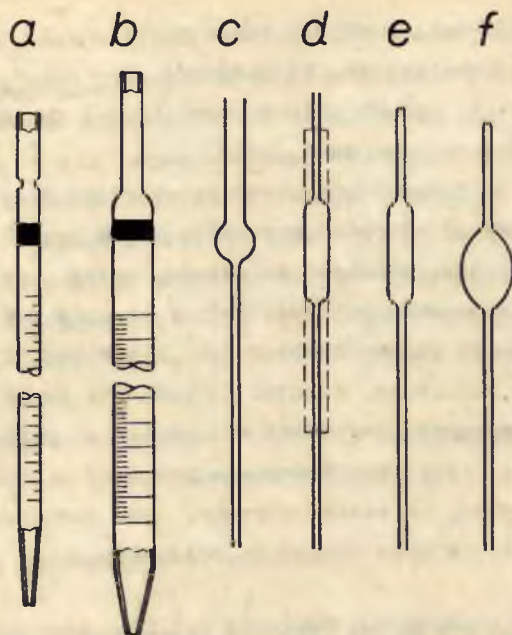
Również w syntezach wieloetapowych proces makro wymagałyby ogromnych ilości surowca. I tak na przykład, aby otrzymać 10 g substancji w dziesięcioetapowej syntezie, której każdy etap przebiega z wydajnością 50%, trzeba zacząć od 10240 g substancji wyjściowej.

Prostszy sprzęt i często krótszy czas trwania operacji, to dalsze zalety pracy z małymi ilościami substancji. Wymagana jest natomiast szczególna czystość, staranność, cierpliwość i wprawa podczas pracy.

Ze względu na ilości substancji, z którymi pracuje się, rozróżnia się skalę półmikro i skalę mikro. Nie sposób przeprowadzić ścisłą granicę pomiędzy tymi skalami lecz zazwyczaj przyjmuje się, że w skali półmikro operuje się ilościami od 0,1 g do 1 g dla ciał stałych i od 1 g do 5 g dla ciekłych, a w skali mikro poniżej 0,1 g dla ciał stałych i 1 g dla cieczy.

Pracując z małymi ilościami substancji należy pamiętać o dwóch podstawowych zasadach:

1. Objętość naczyn powinna być dostosowana do ilości substancji jaką operuje się.
2. Należy ograniczyć do minimum przenoszenie substancji z jednego naczynia do drugiego z powodu nieuniknionych strat, jakie zawsze powstają w wyniku przylegania substancji do ścianek naczyń.



Rys. 1.12/1. Pipety: a - normalne, b - pipeta bez podziałki, d-f - sposób wykonania pipety balonika

W skali półmikro na ogół wystarcza użycie typowego szkła szlifowego o najmniejszych rozmiarach zaopatrzonego w szlify normalne NS 10 i NS 14. Skala mikro wymaga sprzętu nieco odmiennego od ogólnie używanego.

Stosowanie naczyń o małej pojemności szczególnie jest ważne podczas pracy z cieczami, których nie można tak dokładnie zebrać jak ciała stałe. Ocenia się, że jedna kropla ma objętość około 0,05 ml czyli waży około 50-75 mg.

Mniejsze straty cieczy zapewnia gruszkowaty kształt kolb, probówek wirówkowych oraz innych naczyń. Straty związane z przelewaniem cieczy zmniejsza się przez stosowanie do przenoszenia cieczy pipetek normalnych z podziałką od 0,01 do 10 ml (np. rys. 1.12/1a,b), służących jednocześnie do odmierzania cieczy, bądź też pipet bez podziałki wyciągniętych z rurki szklanej, jak np. pipeta przedstawiona na rysunku 1.12/1c. Bardzo użyteczne są pipety tzw. "baloniki". Pipetę balonik wykonuje się z rurki szklanej o średnicy 5-10 mm przez wyciągnięcie kapilary po obu stronach nie wyciągniętego odcinka długości 10-40 mm w zależności od wymaganej objętości balonika (rys. 1.12/1d, kreska przerywana przedsta-

wia pierwotny kształt rurki). Obydwa końce kapilarne (o przekroju wewnętrznym 0,5-1,5 mm) obcina się, krótszy zatapia (rys.1.12/1e) a część środkową wydmuchuje się (po wyjęciu z płomienia) i trochę wyciąga osiągając kształt pokazany na rysunku 1.12/1f.

Balonik służy do jednorazowego użycia, dlatego dobrze jest mieć zapas baloników. Ciecz do balonika wprowadza się w sposób następujący: Kulkę balonika ogrzewa się suszarką do włosów, małym płomieniem palnika (ostrożnie by nie przekroczyć temperatury wrzenia lub rozkładu wprowadzanej cieczy) lub po prostu ciepłem ręki i zanurza dłuższy (otwarty) koniec kapilary w cieczy. Wskutek ochłodzenia szkła balonika ciecz zostaje zassana do wewnątrz. Gdy ciecz nie zostanie całkowicie zassana, powtarza się operację (kapilarę podczas ogrzewania balonika trzyma się dłuższym końcem do góry). W razie potrzeby, po zatopieniu otwartej części kapilarki, balonik może służyć do przechowywania zassanej cieczy.

Balonik opróżnia się przez obcięcie zatopionych końców kapilary lub przez wytłoczenie zawartości przez otworzony jeden koniec kapilary stosując ostrożne (aby nie przypalić substancji) ogrzanie balonika.

Przy sporządzaniu baloników należy zwrócić uwagę, aby kapilary nie były zbyt cienkie, gdyż wtedy napełnianie i opróżnianie balonika trwa długo.

Ważąc balonik przed i po napełnieniu lub po napełnieniu i po opróżnieniu oznacza się wagę cieczy.

Do przenoszenia małych ilości substancji stałych używa się łopatek z rozklepanego drutu odpornego na korozję (nikiel, stal kwasoodporna) o średnicy 2-3 mm. Przenoszenie substancji, przygotowywanie próbek itd. powinno odbywać się na płytce z ciemnego szkła (np. czarnego), na której widać dobrze każdy pyłek i którą można dokładnie wyczyszczyć. Substancje stałe waży się bądź bezpośrednio w naczyniach, w których zostały otrzymane bądź na papierze pergaminowym.

Przy pracy w skali mikro odgrywa rolę każde zanieczyszczenie. Dlatego wszystkie naczynia muszą być myte w mieszaninie chromowej i płukane w wodzie destylowanej. Wszystkie substancje oraz sprzęt należy chronić przed kurzem. Substancje przykrywa się szkiełkami zegarkowymi bądź szalkami Petriego, a wysuszony sprzęt przechowuje w zamkniętych pudełkach.

Do oczyszczania związków w skali mikro używa się tylko najczystszych odczynników. Ze względu na niewielkie zużycie odczynników, doprowadzenie ich do stanu najwyższej czystości nie jest zbyt uciążliwe, gdyż raz przygotowany zapas starcza na dłuższy czas.

Ponieważ praca z małymi ilościami substancji wymaga dużej cierpliwości trzeba pracować siedząc wygodnie, najlepiej z łokciami opartymi na stole co zapobiega przedwczesnemu zmęczeniu i zniecierpliwieniu. Do pracy w skali półmikro i mikro trzeba się wprawić i przyzwycząć, a wtedy uzyskiwane wyniki nie są gorsze od wyników uzyskiwanych w skali makro.

Dalej przedstawione będą niektóre zagadnienia związane z aparaturą i techniką pracy w skali półmikro i mikro.

1.12.1. Mieszanie i wytrząsanie

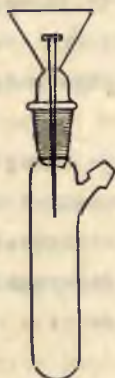
Gdy potrzebne jest krótkotrwałe mieszanie, miesza się zawartość naczynia nadając ruch wirowy przez obracanie naczynia w ręku lub wstrząsa się zawartością naczynia. Przy długotrwałym mieszanii, gdy gęstość mieszaniny nie jest zbyt duża, stosuje się mieszadła magnetyczne. W innych przypadkach instaluje się miniaturowe mieszadła mechaniczne.

1.12.2. Oddzielanie substancji stałych od cieczy

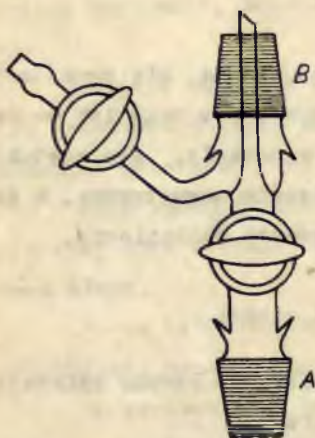
Dekantacja. Dekantację stosuje się do substancji szybko osiadających na dnie oraz do zlewania cieczy po wirowaniu.

Odlewarowanie. Jako lewar można stosować kapilarkę, która samoczynnie (przy odpowiedniej średnicy) odsysa ciecz.

Sączenie. Wykonuje się zazwyczaj pod zmniejszonym ciśnieniem stosując mały lejek sitowy lub igłę (gwóźdź) Willstättera (rys. 1.4/10). Średnica łebka gwoźdźca powinna mieć rozmiar dostosowany do ilości zbieranego osadu. Szlifowy zestaw do sączenia przedstawia rys. 1.12/2. Stosuje się również aparat do mikrosączenia pokazany na rys. 1.12/3. Po założeniu naczynia z zawiesziną na szlif zamknięty spiekami A oraz naczynia na przesącz na szlif B i podłączeniu do próżni, obraca się aparat o 180° rozpoczynając sączenie.



Rys. 1.12/2. Szlifowy zestaw do sączenia małych ilości



Rys. 1.12/3. Aparat do mikro-sączenia

Waż ilość ciepła oddawana w chłodnicy jest niewielka (w skali półmikro i mikro) można taką chłodnicę stosować nawet do niżej wrzących substancji. W razie potrzeby można zwiększyć intensywność chłodzenia owijając chłodnicę zwilżoną bibułą filtracyjną. Wadą tej chłodnicy jest konieczność stosowania korka.

1.12.4. Krystalizacja

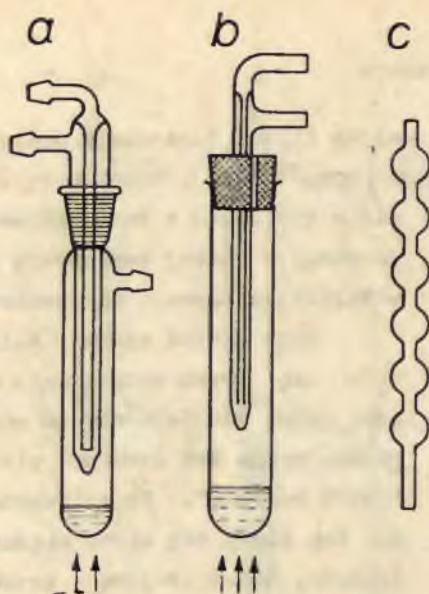
Krystalizację wykonuje się wg zasad stosowanych w skali makro. Należy jednak jak najstaranniej zapobiegać odparowywaniu rozpuszczalni-

Wirowanie. Często jest stosowane ponieważ podczas wirowania straty substancji są najmniejsze. Wirowanie szczególnie jest polecane, gdy osad ma właściwości koloidalne lub chodzi o oddzielenie bardzo małych jego ilości.

1.12.3. Ogrzewanie i chłodzenie

Ogrzewanie i chłodzenie przeprowadza się sposobami stosowanymi w skali makro dostosowując je do mniejszej aparatury.

Jako chłodnice zwrotne stosuje się małe chłodnice zwrotne dowolnego typu (szlif NS 14 lub NS 10) lub tzw. palec chłodzący. Palec chłodzący ze szlifem można umieścić np. w probówce ssawkowej (rys. 1.12/4), w której znajduje się substancja ogrzewana do wrzenia. Palec chłodzący bez szlifem można luźno zawiesić w probówce lub zamocować za pomocą korka lub węża gumowego, pamiętając jednak wtedy o pozostawieniu połączenia z atmosferą przez zrobienie otworu lub nacięcia (rys. 1.12/4b). Stosuje się również chłodnicę powietrzną kulkową (rys. 1.12/4c). Ponie-

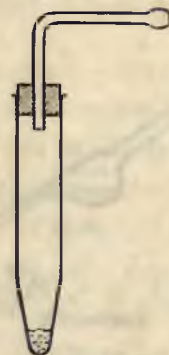


Rys. 1.12/4. Skraplanie małych ilości par: a, b - palce chłodzące, c - kulkowa chłodnia powietrzna

ka podczas rozpuszczania, ogrzewania i krystalizacji, bowiem jeżeli odparuje 1 ml rozpuszczalnika z 100 ml roztworu, to nie wpłynie to w sposób istotny na zmianę stężenia roztworu, ale odparowanie 1 ml rozpuszczalnika z 2 ml roztworu stanowi utratę 50% i może spowodować przedwczesne wytrącenie się osadu.

1.12.5. Suszenie

Suszenie małych ilości substancji przeprowadza się tak samo jak suszenie w skali makro pamiętając o stosowaniu odpowiednio mniejszej skali oraz przestrzegając zasady unikania przenoszenia substancji z naczynia do naczynia. Dlatego usuwanie resztek rozpuszczalnika i wody przeprowadza się w tych samych naczyniach, w których otrzymano się tę substancję. Zamyka się je (np. probówkę wirówkową) kranem ze szlifem lub korkiem z rurką (rys.1.12/5) i podłącza do próżni. Oczywiście naczynie można ogrzewać do odpowiedniej temperatury.



Rys.1.12/5. Suszenie substancji pod zmniejszonym ciśnieniem

1.12.6. Ekstrakcja

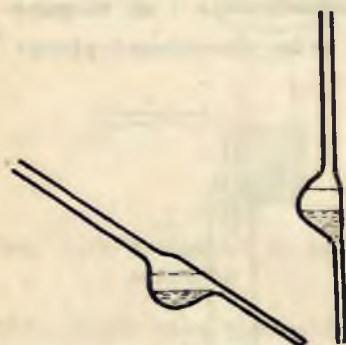
Do ekstrakcji małych ilości substancji stałych może służyć mikroekstraktor Blounta (rys. 1.12/6). Substancję ekstrahowaną umieszcza się w tygielku z dnem porowatym pod chłodnicą zwrotną, w której kondensują się pary ogrzewanego w kolbie do wrzenia rozpuszczalnika.



Rys. 1.12/6. Mikroekstraktor Blounta

Małe ilości cieczy (kilka mililitrów) ekstrahuje się przez wytrząsanie w probówkach, a warstwę górną oddziela się za pomocą kapilarnego lewarka. Można też stosować pipetę Gorbacha, tzw. "dziób bociani". Po wytrząśnięciu i oddzieleniu się faz zlewa się ciecz cięższą ustawiając pipetę pionowo, ciecz lżejszą - ustawiając pipetę ukośnie (rys. 1.12/7).

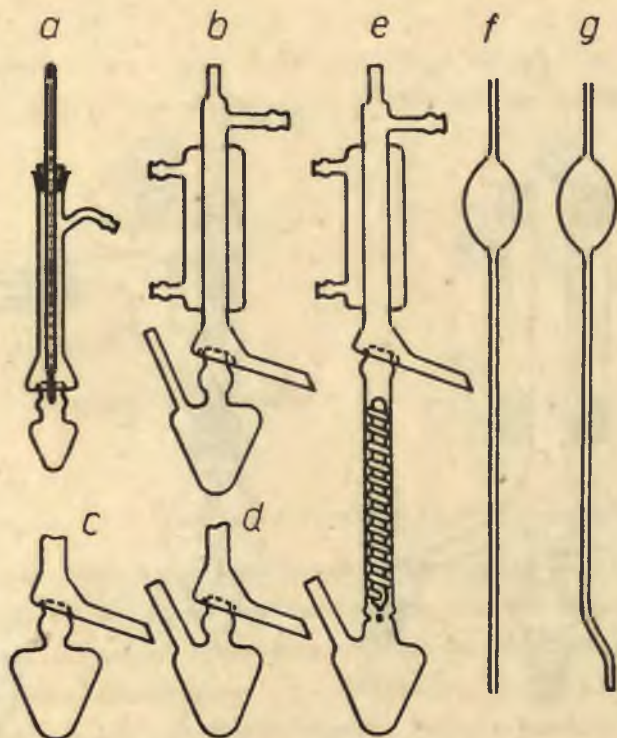
Ciągłą ekstrakcją cieczy cieczą wykonuje się w miniaturowych aparatach zbudowanych i działających tak samo, jak aparaty do ekstrakcji w skali makro.



Rys. 1.12/7. Pipeta Gorbacha

1.12.7. Destylacja

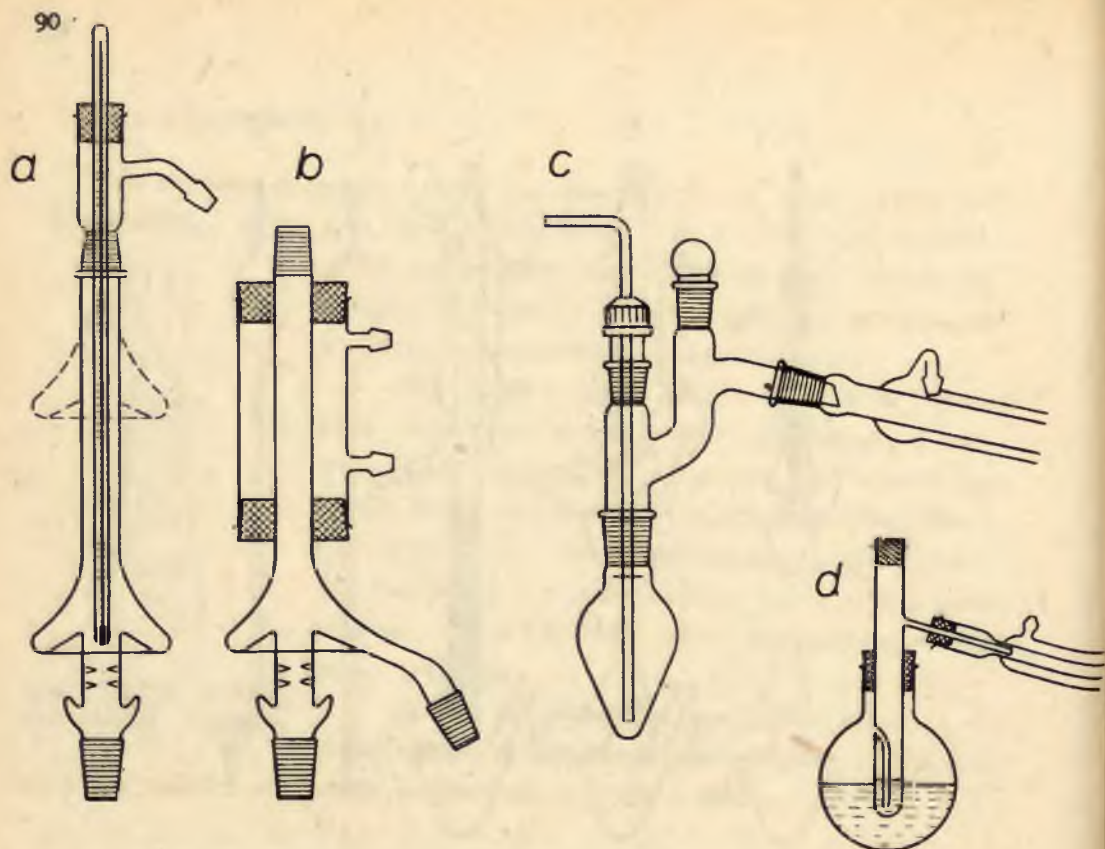
Do destylacji małych i bardzo małych ilości stosuje się kolby Hickmana (rys. 1.12/8), których różne modyfikacje pozwalają prowadzić destylację zwykłą i frakcyjną pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem. Przy destylacji niewielkich ilości cieczy zazwyczaj wystarcza chłodnica powietrzna (rys. 1.12/8a). Jeżeli związek jest niskowrzący, stosuje się kolby z chłodnicami (rys. 1.12/8b,e). Wmontowana kolumna pozwala na destylację frakcyjną (rys. 1.12/8e). Związki do kolby wprowadza się pipetą (rys. 1.12/8f) w przypadku kolb nie mających bocznych tubusów (rys. 1.12/8a,c). Inne kolby napełnia się przez boczny tubus, który również służy do zamontowania kapilary w przypadku destylacji próżniowej.



Rys. 1.12/8. Kolby Hickmana: a-e różne rodzaje kolb Hickmana, f,g - pipetki do wprowadzania i wysysania próbek z aparatu Hickmana

Kolbę ogrzewa się na łożni cieczowej lub metalowej. Destylat zbiera się w dolnej części chłodnicy wykształconej w kołnierz skąd przez boczną rurkę spływa do odbieralnika. Gdy kolba nie ma rurki odprowadzania skroplin (rys. 1.12/8a), destylat odsysa się z kołnierza za pomocą długiej, odpowiednio wygiętej pipetki (rys. 1.12/8g). Przegrzewaniu cieczy zapobiega włożona do kolby wata szklana. Aby nie zanieczyścić watą chłodnicy i kołnierza odbierającego destylat, najlepiej jest dobrać rurkę szklaną, mieszczącą się w otworze chłodnicy i sięgającą dna kolby, i przez nią przepchać zwitek waty długą bagietką na dno kolby.

Inną odmianą kolb Hickmana są nasadki kołnierzowe (rys. 1.12/9a) z jednym lub dwoma kołnierzami (drugi kołnierz zaznaczony jest linią przerywaną). Kołnierz nasadki może mieć rurkę odpływową lub na-



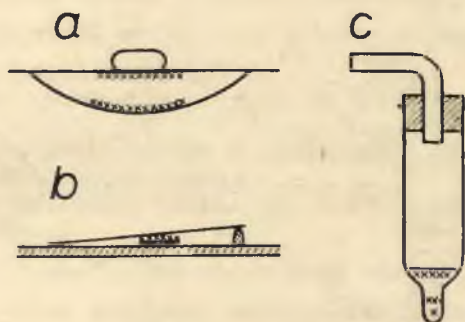
Rys. 1.12/9. Urządzenia do destylacji małych ilości: a - nasadki kołnierzowe, b - nasadka kołnierzowa z płaszczem chłodzącym, c,d - zestawy do destylacji z parą wodną

sadkę można wyposażyć w płaszcz chłodzący osadzony na korkach (rys. 1.12/9b).

Aparaturę do destylacji z parą wodną sporządza się przez zamontowanie rurki doprowadzającej parę w tubusie na kapilarę zestawu do destylacji. Rurkę mocuje się za pomocą szlifu z nakrętką lub korka gumowego (rys. 1.12/9c). Gdy używa się dostatecznie małą nasadkę Claisena i małą kolbę (lub probówkę), zestaw ten jest praktyczniejszy od zestawu zalecanego przez podręczniki a przedstawionego na rysunku 1.12/9d, w którym przy oziębieniu kolby A zostaje do niej zassana ciecz z probówki B, zawierającej destylowany z parą wodną związek.

1.12.8. Sublimacja

Jest bardzo wiele urządzeń do sublimacji małych ilości substancji. Przykłady prostych urządzeń są przedstawione na rysunku 1.12/10.

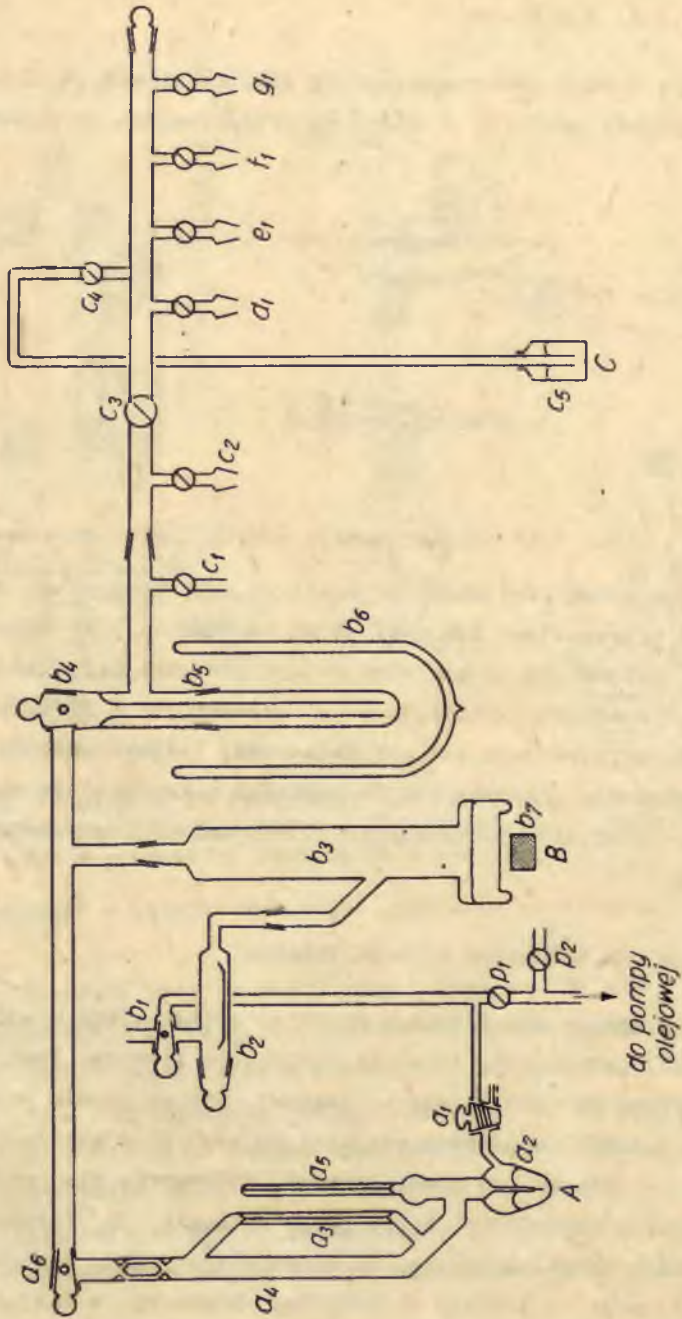


Rys. 1.12/10. Sublimacja małych ilości substancji

Substancję można sublimować ze szkiełka zegarkowego na mikroskopowe szkiełko przedmiotowe lub nakrywkowe (zestaw a). Gdy trzeba intensywniej chłodzić nalewa się na szkiełko wodę. Można też ogrzewać na płytce azbestowej szkiełko przedmiotowe z substancją, a sublimat odbierać na szkiełku przykrywkowym lub przedmiotowym, leżącym ukośnie nad sublimowaną substancją (zestaw b). Na szkiełku mikroskopowym zbiera się też sublimat w urządzeniu do sublimacji próżniowej, przedstawionym na rys. 1.12/10c.

1.12.9. Próżniowa synteza liniowa

Posługując się techniką wysokiej próżni można wygodnie bez strat operować minimalnymi ilościami substancji lotnych. Jest to czasami wykorzystywane do tzw. syntezy liniowej, której istota polega na tym, że podczas trwania wszystkich operacji związanych z wykonaniem dowolnej syntezy w mikro- lub submikroskali, substancje nie opuszczają specjalnie wykonanej aparatury, którą przez analogię do "linii technologicznej" można nazwać aparaturą do próżniowej syntezy liniowej. Przenoszenia substancji z jednego do drugiego zbiornika w tej aparaturze dokonuje się przez odparowanie, a następnie kondensację w wysokiej próżni. Im lepsza próżnia, tym szybciej można przenieść substancję i z tego



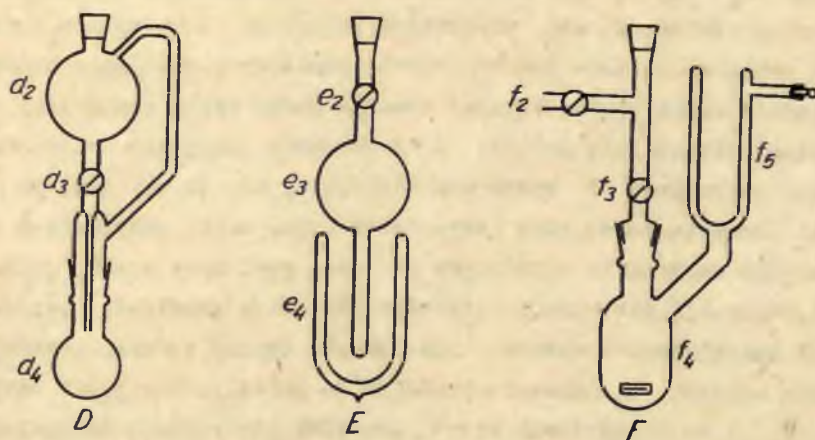
Rys. 1.12/11. Rura rozgałęźna

względem tego typu syntezy wykonuje się w próżni wytwarzanej przez pompy dyfuzyjne. Aby uzyskać niezbędny do tej operacji gradient temperatury między poszczególnymi jej częściami, stosuje się ogrzewanie strumieniem ciepłego powietrza (kolbki, z której chcemy substancję przenieść) i silne chłodzenie ciekłym azotem (kolbki, do której chcemy przenieść substancję). Niezwykle ważne zalety tego sposobu wykonywania reakcji to:

- minimalne zużycie substancji,
- prowadzenie procesu od początku do końca bez dostępu czynników atmosferycznych,
- unikanie zwilżania naczyń w operacjach pomocniczych (substancje przenosi się bowiem w stanie pary),
- możliwość określenia ilości substancji przez pomiar próżni (po wyłączeniu chłodzenia).

Umieszczając odpowiedniej konstrukcji kuwety pomiarowe w linii próżniowej, można także dokonywać odpowiednich pomiarów spektroskopowych.

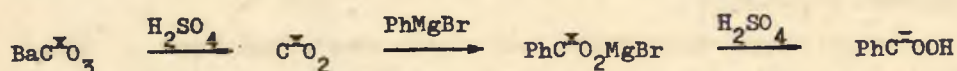
Sposób ten jest szczególnie przydatny do wykonywania syntez niewielkich ilości substancji znaczonej izotopami promieniotwórczymi (izotopy promieniotwórcze są najczęściej dosyć kosztowne i zwykle nie dysponuje się dużą ich ilością).



Rys. 1.12/12. Elementy dołączane do rury rozgałęznej: D - kolba reakcyjna z rozdzielaczem, E - zbiornik gazu, F - kolba reakcyjna z mieszadłem magnetycznym i chłodnicą zwrotną

Wygląd typowej linii próżniowej przedstawiono na rys. 1.12/11, niektóre natomiast elementy dołączane do rury rozgałęznej, przedstawiono na rys. 1.12/12. Podczas pracy w takim zestawie, obowiązują wszystkie

zasady pracy pod mniejszym ciśnieniem (okulary ochronne!). Szczególnie ważnym zagadnieniem jest utrzymywanie w aparaturze wysokiej próżni, wobec czego wszystkie szlify powinny być bardzo starannie oczyszczone i posmarowane specjalnym smarem do wysokiej próżni. Każdy zestaw może być oczywiście wyposażony w dodatkowe naczynia reakcyjne o kształcie i przeznaczeniu zależnym od woli eksperymentatora i możliwości technicznych szklarni. Nie sposób omówić wszystkich wariantów syntezy liniowej, więc dla ilustracji zagadnienia posłużymy się przykładem wykonania syntezy kwasu benzoowego znaczonego C^{14} w grupie karboksylowej. Syntezę tę można opisać następującym równaniem reakcji:



Do wykonania tych reakcji zestawia się linię próżniową przez dołączenie elementów D, E i F (rys. 1.12/12) do odpowiednich szlifów d_1 , e_1 i f_1 rury rozgałęznej (rys. 1.12/11). Do kolby reakcyjnej z rozdzielaczem wprowadza się do rozdzielacza (d_2) 20 ml stężonego kwasu siarkowego, a do kolby (d_4) 2,0 g węglanu barowego oraz zwitek waty szklanej (zapobiega rozpryskiwaniu się zawartości kolby, co w warunkach próżni powoduje zanieczyszczenie innych części aparatury). Następnie zamyka się odpowiednie kurki, pozostawiając otwarte kurki kolby reakcyjnej i zbiornika gazu. Włącza się próżnię i zanotowuje ciśnienie w aparaturze. Do kolby reakcyjnej F wprowadza się 0,55 g Mg, 50 ml suchego eteru i 2 ml bromobenzenu oraz kryształek jodu. Kolbę natychmiast zamraża się ciekłym azotem, po czym usuwa z niej powietrze przez podłączenie próżni. Operację powtarza się jeszcze raz celem usunięcia resztek powietrza uwięzionego w eterze (tzn. zamyka dopływ próżni, roztopia eter, ponownie zamraża i ponownie podłącza do próżni). Następnie zamyka się kurek f_3 i po roztopieniu eteru prowadzi się reakcję Grignarda chłodząc kolbę F w łaźni lodowej. Po zakończeniu reakcji magnezu kolbę zamraża się ponownie, a w kolbie D wywiązuje się CO_2 przez dodanie kropli kwasu siarkowego kroplami. Wydzielający się CO_2 zamraża się w zbiorniku gazu E, skąd przenosi się go do naczynia reakcyjnego F, ogrzewając zbiornik E i chłodząc naczynie F (oczywiście muszą być odpowiednio połączone przez otwarcie kurków e_2 i f_3). W tym czasie zachodzi reakcja karbonizacji związku Grignarda. Kolbę reakcyjną F moż-

na odłączyć od aparatury i wpuścić do niej powietrze. Zawartość kolby zakwasza się 15 ml 6 N H_2SO_4 chłodząc w łaźni lodowej i mieszając mieszadłem magnetycznym. Następnie warstwę eterową oddziela się w rozdzielaczu, po czym ekstrahuje kwas benzoowy obliczoną ilością 1 N NaOH. Z ekstraktu alkalicznego wydziela się ponownie wolny kwas przez zakwaszenie wodnym roztworem H_2SO_4 . Kwas można ekstrahować czystym eterem, a po rozdzieleniu warstw, suszy się ekstrakt bezwodnym siarczanem sodu i odparowuje eter otrzymując w wyniku ok. 85% wydajności kwasu benzoowego o temp. topn. 122-123 °C, znaczonego w grupie karboksylowej węglem C^{14} .

2. METODY FIZYCZNE W CHEMII ORGANICZNEJ

Niektóre metody fizyczne (np. destylacja, krystalizacja czy sublimacja) były stosowane nieświadomie jeszcze przed zdefiniowaniem chemii organicznej jako nauki. Większość była jednak wprowadzana stopnicwo i z oporami w miarę rozwoju nauk pokrewnych, a przede wszystkim fizyki. Bez wątplenia pierwszymi pomiarami fizycznymi, jakie w sposób celowy zostały zastosowane w chemii organicznej, były pomiary masy i temperatury. Szczególnie brzemienne w skutkach było wprowadzenie do laboratoriów chemicznych wagi. Pozwoliło to na opanowanie precyzyjnej analizy elementarnej, co przez długie lata stanowiło jedyną metodę "strukturalną" w chemii organicznej. Od tego czasu, aż do lat czterdziestych XX wieku za pomocą nieskomplikowanych metod badawczych i teorii strukturalnej osiągnięto znaczny postęp w rozwoju chemii organicznej. W gruncie rzeczy stan techniki laboratoryjnej w roku 1945 niewiele się różnił od stanu w roku 1895 czy nawet 1875. Dopiero w okresie powojennym wprowadzono wiele metod fizycznych do nauk eksperymentalnych, w tym także do chemii organicznej. Istotą niebywałego wprost postępu w tym okresie jest niewątpliwie potężny rozwój elektroniki, co pozwoliło z jednej strony przełamać barierę niesprawności technicznej aparatury znanej już dawniej, z drugiej zaś umożliwiło realizację metod badawczych, których podstawy teoretyczne były znane w poprzednim okresie. Duży wpływ na rozwój metod badawczych miało także zjawisko komercjalizacji rynku aparatury badawczej, co spowodowało przeniesienie produkcji aparatury naukowej z ośrodków uniwersyteckich do wyspecjalizowanych firm elektro-nicznych. Końcowym efektem takiego stanu rzeczy było zmniejszenie ceny aparatury badawczej przy wyraźnej poprawie jej jakości. Wszystko to było przyczyną istotnego przełomu w rozwoju chemii organicznej, polegające-go na uzupełnieniu jej jakościowej fazy rozwoju, przez fazę ilościową polegającą na ustalaniu podstaw obserwowanych zjawisk przez wprowadzenie fizycznych metod doświadczalnych popartych logicznym wnioskowaniem.

Materiał zawarty w tym rozdziale powinien ilustrować te elementy codziennej pracy chemika organika, które występują po wykonaniu reakcji chemicznej, na co się zwykle składa: oznaczenie składu mieszaniny oraz jej rozdzielanie na indywidualne, oczyszczenie każdego składnika, oznaczenie tzw. stałych fizycznych i wreszcie udowodnienie struktur dostępnymi metodami fizykochemicznymi. Ukoronowaniem tej pracy powinno być zaproponowanie i potwierdzenie mechanizmów obserwowanych zjawisk oraz ich ilościowa interpretacja. Materiał zawarty w tym rozdziale jest również niezbędny dla przyswojenia rozdziału 6, w którym wnioski wyciągnięte z pomiarów fizycznych oraz badań chemicznych są potrzebne do udowodnienia struktury nieznanego związku organicznego.

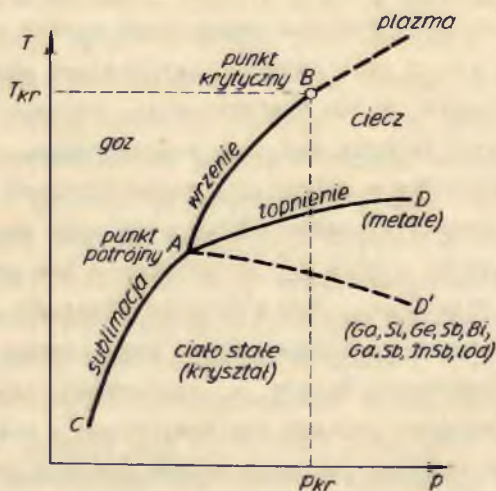
2.1. Kryteria czystości związków organicznych. stałe fizyczne

O ile pojęcie czystości związku chemicznego wydaje się intuicyjnie zrozumiałe i proste, o tyle kryteria określające stopień czystości sprawiają wiele kłopotów w ich zdefiniowaniu. Pojęcie "absolutnie" czystej substancji jest w istocie pojęciem teoretycznym. Do takiego stanu dąży się asymptotycznie w kolejnych, coraz bardziej skomplikowanych procesach oczyszczania. W praktyce przyjmuje się, że substancja jest czysta, jeżeli kolejny proces jej oczyszczania nie zmienia już jej określonych własności fizycznych. Takie pojęcie czystości jest zupełnie wystarczające dla większości problemów chemii organicznej, ponieważ większość własności chemicznych zależy w stosunkowo niewielkim stopniu od kilku czy nawet kilkunastu procent zanieczyszczeń w niej zawartych. Wprawdzie najprostszym rozwiązaniem mogłoby być podanie zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń, jednak przeważnie oznaczenie tych wartości stanowi problem trudniejszy niż oczyszczenie związku chemicznego. Współcześnie obserwuje się konkretyzację zagadnienia czystości substancji chemicznych, co polega na podaniu sposobu wykonania określonego pomiaru fizykochemicznego jako funkcji czystości związku chemicznego. Na przykład mówi się, że związek jest chemicznie czysty, chromatograficznie czysty, spektralnie czysty itp., podając jednocześnie warunki pomiarów, co umożliwia stosunkowo łatwe sprawdzenie lub porównanie czystości związków chemicznych.

Dla celów praktycznych wprowadzono w chemii organicznej pojęcie tzw. "stałych fizycznych" związków organicznych, przez które rozumie się wartości liczbowe określonych własności fizycznych zależnych głównie od czystości substancji przy ustaleniu innych parametrów mających wpływ na ich pomiar. Do powszechnie stosowanych w chemii organicznej "stałych fizycznych" należą: temperatura topnienia, temperatura wrzenia, współczynnik załamania światła, gęstość, masa cząsteczkowa i skręcalność właściwa, ponieważ są one niezbyt trudne do zmierzenia oraz w niewielkim stopniu zależne od innych czynników oprócz składu.

2.1.1. Temperatura topnienia i krzepnięcia

Temperaturą topnienia nazywa się temperaturę przemiany fazowej stałej substancji krystalicznej w stan ciekły. Czyste substancje krys-



Rys. 2.1/1. Wykres stanu układu jednoskładnikowego

taliczne mają ostre temperatury topnienia, których precyzyjne wyznaczenie jest wykorzystywane do cechowania czujników do pomiaru temperatury. Jak to wynika z wykresu fazowego na rys. 2.1/1 temperatura topnienia w niewielkim stopniu zależy od ciśnienia, co bardzo ułatwia jej oznaczenie w laboratorium za pomocą nieskomplikowanych metod. Pomiar temperatury topnienia wyróżnia się spośród innych pomiarów stałych fizycznych szybkością, dokładnością, ekonomicznością i prostotą wykonania.

W praktyce laboratoryjnej tzw. czyste związki organiczne topią się w zakresie $0,1-2^{\circ}$. Najważniejszym zjawiskiem towarzyszącym topnieniu jest znaczne obniżenie temperatury topnienia przez stosunkowo niewielką ilość zanieczyszczeń. Fakt ten wykorzystuje się jako dobre kryterium czystości, a także jako prostą metodę identyfikacji polegającą na oznaczeniu temperatury topnienia mieszaniny substancji badanej i wzorcowej. W przypadku ich identyczności nie obserwuje się depresji (obniżenia) temperatury topnienia. Oznaczenie temperatury topnienia może być także wykorzystane jako prosta metoda wyznaczenia masy cząsteczkowej oraz ilości zanieczyszczeń, ponieważ wielkość obniżki temperatury topnienia jest proporcjonalna do ułamka molowego zanieczyszczeń.

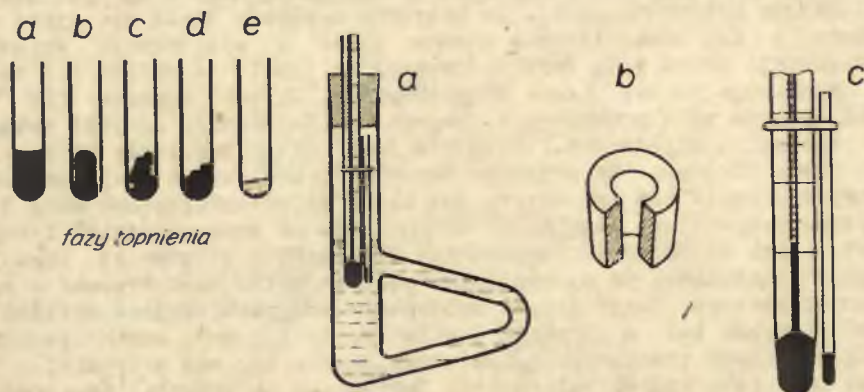
Ponieważ topnienie jest związane z rozerwaniem wiązań międzycząsteczkowych w sieci krystalicznej, wartość temperatury topnienia może dać pewne informacje o charakterze strukturalnym. Związki organiczne o strukturze symetrycznej mają wyższe temperatury topnienia niż związki o strukturze niesymetrycznej. Na przykład n-alkany topią się wyżej niż izoalkany o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Związki o konfiguracji trans mają zwykle temperatury topnienia wyższe niż związki o konfiguracji cis (kwas maleinowy 130°C , kwas fumarowy 287°C). Związki polarne mają podwyższone temperatury topnienia, co jest związane z asocjacją cząsteczek. Najwyższe temperatury topnienia mają związki o budowie jonowej. Na przykład kwasy karboksylowe mają wyższe temperatury topnienia niż ich estry, zaś kwasy aminokarboksylowe mają jeszcze wyższe temperatury topnienia ze względu na znaczny udział formy jonowej w ich strukturze. Temperatura topnienia jest również funkcją wielkości cząsteczek, co szczególnie wyraźnie można zaobserwować w szeregu homologicznym. Dosty często spotykanym przypadkiem jest rozkład substancji przed lub w trakcie topnienia, co z jednej strony utrudnia lub uniemożliwia oznaczenie temperatury topnienia, ale z drugiej strony może dać wiele innych informacji, takich jak na przykład zawartość wody, ułatwienie się substancji gazowych i inne. Czasami występuje także zjawisko przemiany polimorficznej. Wszelkie wnioski wyciągnięte na podstawie oznaczenia temperatury topnienia muszą być starannie przeanalizowane, ponieważ jest sporo zjawisk nie odpowiadających wyżej omówionym regułom. Na przykład związki izomorficzne nie dają depresji temperatury topnienia, a podobnie zachowują się mieszaniny eutektyczne, wiele związków charakteryzuje tzw. stan szklisty (dosty częsty przypadek w chemii organicznej) dlatego nie mają one ostrej temperatury topnienia, a charakteryzuje je temperatura mięknięcia.

Oznaczanie temperatury krzepnięcia ma mniejsze znaczenie w laboratorium chemii organicznej, a to głównie z powodu dużej skłonności związków organicznych do przechłodzenia, co praktycznie uniemożliwia jej oznaczenie prostymi sposobami. Jednak jako kryterium czystości temperatura krzepnięcia ma dużą wartość praktyczną, ponieważ jej wiel-

kość silnie zależy od zanieczyszczenia. Bardzo często związki zanieczyszczone nie przejawiają żadnej skłonności do krzepnięcia, mimo iż czyste mają temperatury krzepnięcia powyżej stu stopni. Zjawisko to jest wykorzystywane w normach czystości preparatów handlowych.

2.1.1.1. Oznaczanie temperatury topnienia

Do oznaczania temperatury topnienia potrzebny jest termometr oraz urządzenie do ogrzewania próbki ze stałą, żądaną szybkością. Firmy produkujące tego typu aparaturę prześcigają się w konstruowaniu coraz to bardziej wymyślnych aparatów do oznaczania temperatury topnienia włącznie do aparatów z pełną automatyką. W przeciętnych laboratoriach spotyka się najczęściej trzy typy urządzeń stosowanych do tego celu. Najprostszym jest zwykła łaźnia cieczowa ogrzewana palnikiem, w której jest zanurzony termometr oraz cienkościenne kapilara zawierająca badaną substancję. Przykładem takiego rozwiązania jest aparat Thielego przedstawiony na rys. 2.1/2, który jednak ze względu na swoje wady jest już



Rys. 2.1/2. Aparat Thielego

bardzo archaicznym przyrządem. Powszechnie stosuje się natomiast aparaty blokowe, w których równomierne ogrzewanie próbki (palnikiem gazowym lub elektrycznie) zapewnia specjalnej konstrukcji blok metalowy, najczęściej miedziany ze względu na bardzo dobre przewodnictwo cieplne tego metalu. Schemat typowego aparatu blokowego przedstawia rys. 2.1/3. Obecnie w większości laboratoriów oznaczenie temperatury topnienia wykonuje się za pomocą stolików mikroskopowych. Istotą tego rozwiązania jest obserwacja procesu topnienia przez mikroskop o umiarkowanym powiększeniu około 20-50. Wygląd takiego aparatu (np. firmy Boetius) przedstawia rys. 2.1/4. Obserwacja substancji pod mikroskopem ma dużo istotnych zalet, do których można zaliczyć:

- możliwość stanu ukształtowania kryształów,
- niewielkie zużycie substancji,

- bardzo precyzyjna obserwacja zmian zachodzących w trakcie ogrzewania (wydzielanie gazów, rozkład, przemiany polimorficzne, sublimacja itp.),

- możliwość obserwacji w świetle spolaryzowanym (kryształy są najczęściej anizotropowe, a ciecz izotropowa),

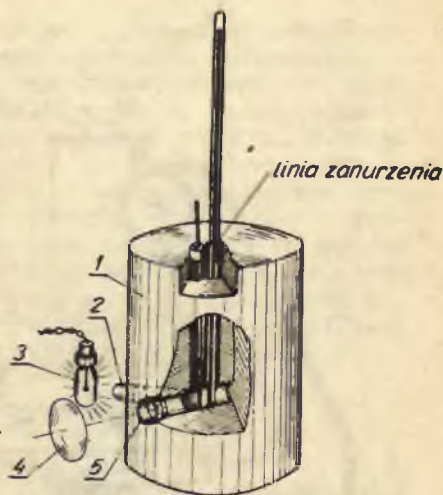
- możliwość fotografowania lub filmowania, brak konieczności kalibracji termometrów (jest on kalibrowany przez firmę i stanowi komplet z aparatem),

- łatwa i przyjemna praca.

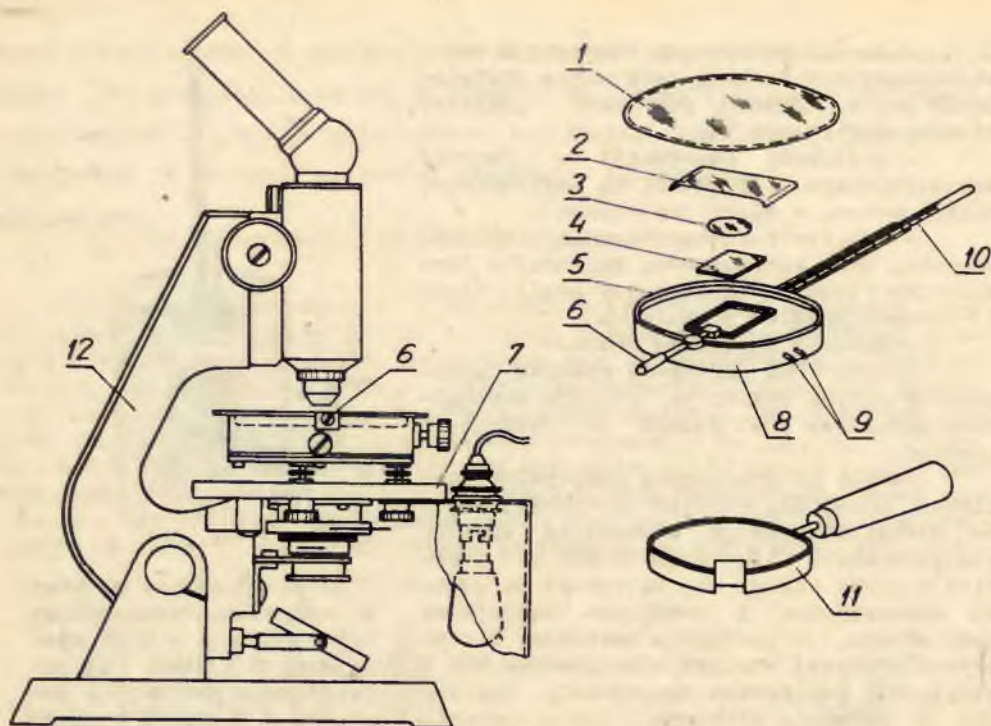
Aparat taki umożliwia również wykonywanie innych pomiarów, których szczegółowe omówienie jest podane w instrukcji obsługi.

Jeżeli do oznaczania temperatury topnienia używa się stolika mikroskopowego, to próbka nie wymaga w zasadzie żadnego przygotowania. Kilka kryształków lub odrobinę proszku nanosi się ostrożnie na szkiełko mikroskopowe i przykrywa szkiełkiem nakrywkowym, a następnie umieszcza się na płytce grzejnej stolika mikroskopowego. W przypadku oznaczania temperatury topnienia w aparacie blokowym (lub w aparacie Thielego) drobnosproszkowaną substancję umieszcza się w cienkościennej kapila-

rze. Należy pamiętać o tym, żeby mieć zczasu przygotowany zapas kapilar do oznaczania temperatury topnienia. Kapilary wyciąga się z rurek szklanych wykonanych z niskotopliwego szkła sodowego. Rurkę ogrzewa się w silnym płomieniu palnika gazowego aż do zmięknienia, po czym rozciąga zmiękzoną strefę tak, aby uzyskać rurkę kapilarną o średnicy 1-2 mm. Następnie tną się ją na kawałki o długości około 80 mm, po czym każdą starannie zatapia z jednego końca na okrągło. Kapilare napełnia się przez zanurzenie jej otworu do dobrze sproszkowanej próbki substancji, a następnie ubija się wprowadzoną w ten sposób substancję, najlepiej przez zrzucanie wielokrotne kapilary dnem do dołu na twardą powierzchnię (np. wykładzinę ceramiczną stołu laboratoryjnego) przez długą rurkę szklaną. Czynność tę powtarza się aż do uzyskania warstwy 2-4 mm dobrze ubitego osadu. W przypadku oznaczania temperatury topnienia substancji sublimujących, higroskopijnych itp. kapilare po napełnieniu zatapia się mikropalnikiem gazowym. Napełnioną kapilare umieszcza się w specjalnych otworach aparatu blokowego. Najczęściej stosowanym sposobem oznaczania temperatury topnienia jest tzw. sposób ciągły. Polega on na ogrzewaniu próbki w aparacie tak, by temperatura wzrastała ze stałą szybkością 2-4^o/min i obserwowaniu zachodzących zmian. Jako temperaturę topnienia podaje się zakres temperatur począwszy od momentu zaokrąglania się krawędzi kryształów i pojawienia się fazy ciekłej, aż do momentu w którym znika całkowicie faza stała. W przypadku oznaczania temperatury topnienia substancji nieznanej, najlepiej jest wykonać co najmniej dwa oznaczenia traktu-



Rys. 2.1/3. Aparat blokowy do oznaczania temperatury topnienia: 1 - blok miedziany; 2 - otwór do oświetlenia próbki; 3 - żarówka; 4 - lupa; 5 - otwór do obserwacji próbki



Rys. 2.1/4. Stolik mikroskopowy do oznaczania temperatury topnienia: 1 - nakrywka szklana; 2 - mostek szklany; 3 - szkiełko nakrywkowe; 4 - szkiełko przedmiotowe; 5 - uchwyt szkiełka przedmiotowego; 6 - dźwignia do regulacji położenia próbki; 7 - stolik mikroskopu; 8 - blok miedziany ogrzewany elektrycznie przez opornicę; 9 - końcówki spirali grzejnej; 10 - termometr; 11 - blok miedziany do szybkiego chłodzenia stolika; 12 - mikroskop

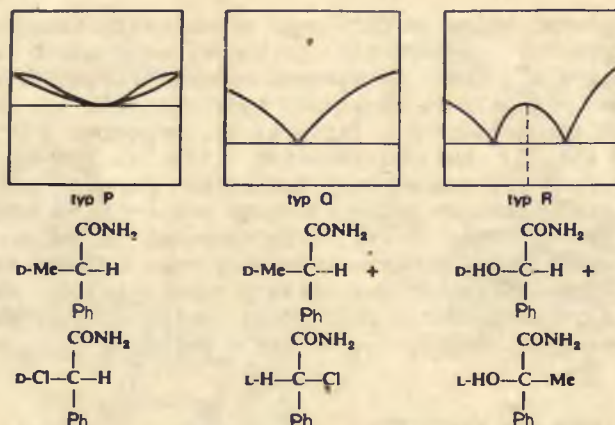
jąc wyniki pierwszego jako wstępne. Pierwsze oznaczenie przeprowadza się z dużą szybkością ogrzewania ($20-30^{\circ}/\text{min}$), aż do stopienia próbki, po czym po ochłodzeniu aparatu, wmisszcza się w nim drugą próbkę i ogrzewa szybko do temperatury $10-20^{\circ}$ poniżej odczytanej poprzednio temperatury topnienia, a następnie zmniejsza się tempo ogrzewania do $1-2^{\circ}/\text{min}$, aż do stopienia próbki. Oznaczenie powtarza się do uzyskania powtarzalnych wyników. Podczas oznaczania temperatury topnienia należy zawsze pamiętać o ograniczonym zakresie skali termometrycznej, aby nie spowodować zniszczenia termometru. Innym sposobem wykonywania oznaczenia temperatury topnienia jest tzw. topienie w równowadze. Polega ono na doprowadzeniu temperatury układu do stanu w którym wystąpi równowaga pomiędzy fazą stałą i ciekłą. Sposób ten jest zwykle rzadko stosowany, ponieważ niewiele substancji organicznych dobrze znosi dłuższe ogrzewanie, zaś sam pomiar wymaga dużo więcej czasu i cierpliwości.

Przed przystąpieniem do seryjnego wykonywania oznaczeń temperatury topnienia powinno się wykonać dla wprawy oznaczenie temperatury topnienia substancji znanej. Najstosowniejszym ćwiczeniem może być oznaczenie temperatur topnienia mieszanin sporządzonych z dwóch związków o identycznych temperaturach topnienia, np. mocznika (133°C) i kwasu cynamonowego (133°C) lub acetanilidu (113°C) i antypiryny (113°C). W tym celu oznacza się temperatury topnienia czystych składników oraz ich mieszanin sporządzonych przez staranne roztarcie składników w stosunkach 1:4, 1:1 i 4:1. Wyniki tych oznaczeń naniesione na wykres $T-x_A$, powinny umożliwić wykonanie orientacyjnego wykresu fazowego. Przykłady zastosowania oznaczenia temperatury topnienia do oznaczania masy cząsteczkowej, konfiguracji absolutnej oraz identyfikacji prostych związków organicznych znajdzie czytelnik w dalszych rozdziałach.

2.1.1.2. Analiza termiczna

Metoda analizy termicznej polega na ogrzewaniu lub oziębianiu badanej próbki z pewną stałą szybkością i rejestracji jej temperatury jako funkcji czasu, lub rejestracji różnicy temperatur badanej próbki i naczynia jako funkcji temperatury naczynia. Ten drugi sposób nazywa się różnicową analizą termiczną (ang. DTA) i znalazł dzięki opracowaniu metod wytwarzania bardzo precyzyjnej aparatury, szerokie zastosowanie do badania temperatur przemian fazowych (topnienie, wrzenie, przemiany polimorficzne), a także do sporządzania wykresów fazowych, oznaczania czystości związków chemicznych oraz subtelnego badania przebiegu reakcji chemicznych, w których występujące efekty cieplne nie są zbyt duże. Produkowane obecnie aparaty DTA umożliwiają pomiary miligramowych ilości substancji, dając w wyniku bardzo precyzyjne przebiegi zależności Δt od t .

Przykładem praktycznego zastosowania analizy termicznej może być określenie konfiguracji absolutnej substancji optycznie czynnej. Istota sposobu sprowadza się do wyznaczenia wykresu fazowego T od x dla układu składającego się z enantiomeru związku A (o znanej konfiguracji) oraz jednego z enantiomerów substancji B, której konfigurację należy wyznaczyć. Warunkiem powodzenia metody jest pokrewieństwo strukturalne związków A i B. Wykonanie eksperymentu polega na wyznaczeniu metodą DTA krzywych topnienia dla co najmniej dziewięciu mieszanin A i B_D oraz A i B_L. Odważone w odpowiednich proporcjach próbki należy starannie sproszkować i po zmieszaniu umieścić w aparacie DTA, po czym zgodnie z instrukcją obsługi wyznaczyć dla każdej mieszaniny krzywą topnienia. Jeżeli laboratorium nie dysponuje aparatem DTA, można użyć do pomiaru stolik mikroskopowy, należy jednak wówczas możliwie jak najstaranniej odczytać początek i koniec topnienia. Z wykresów temperatura-czas sporządza się wykresy temperatura-skład (wykresy fazowe). Najczęściej występujące przypadki przedstawiono na rys. 2.1/5.



Rys. 2.1/5. Wyznaczanie konfiguracji absolutnej za pomocą wykresów T,x

1. Jedna krzywa jest typu P (kryształy mieszane), druga zaś typu Q (eutektyk). Powstawanie kryształów mieszanych świadczy o większym podobieństwie niż powstawanie eutektyku. Wobec tego jeżeli mieszanina A_D i B_D da w wyniku pomiarów krzywą typu P, a A_D i B_L krzywą typu Q, oznacza to, że umownie przypisana związkowi B konfiguracja D jest prawidłowa.

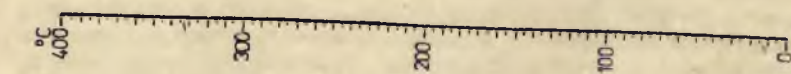
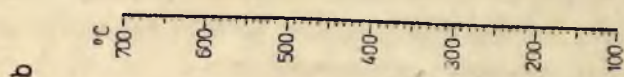
2. Jedna krzywa jest typu R (związek), druga zaś typu Q (eutektyk). W tym przypadku powstawanie związku świadczy o bliższym pokrewieństwie strukturalnym niż powstawanie eutektyku, na podstawie czego w analogicznym rozumowaniu jak w przypadku 1, możemy przypisać łatwo konfigurację poszczególnym enantiomerom.

3. Najtrudniejszym przypadkiem jest taki, w którym jedna krzywa jest typu P (kryształy mieszane) a druga typu R (związek). W zasadzie na bliższe pokrewieństwo wskazuje tworzenie się kryształów mieszanych niż związku, więc jeżeli układowi A_D i B z umownie przypisaną konfiguracją D będzie odpowiadała krzywa P, to oznacza że konfiguracja została przypisana słusznie, a jeżeli tak nie jest, to w tym przypadku należy zmienić ją na przeciwną.

W przypadkach, gdy wykresy fazowe nie są w sposób zasadniczy odmiennie (np. obydwaj typu Q) nie można tą metodą wyznaczyć konfiguracji absolutnej. Należy wówczas użyć innej, podobnej strukturalnie substancji wzorcowej, a najlepiej zastosować inną metodę np. rentgenografię strukturalną.

2.1.2. Temperatura wrzenia

Temperaturą wrzenia jest temperatura, w której prężność pary nasyconej nad cieczą jest równa ciśnieniu zewnętrznemu. Pod ciśnieniem normalnym 1013 hPa (760 mm Hg) jest ona nazywana normalną temperatu-



Kys. 2.1/6. Nomogram temperatur wrzenia

rą wrzenia albo tzw. punktem wrzenia. Ponieważ temperatura wrzenia jest w znacznym stopniu zależna od ciśnienia, jej wartość jako "stałej fizycznej" jest dużo mniejsza niż temperatury topnienia. Ma natomiast duże znaczenie praktyczne, bowiem jest podstawowym parametrem destylacji. Zależność temperatury wrzenia od ciśnienia przedstawia równanie Clausiusa-Clapeyrona, które w praktyce wykorzystuje się najczęściej w postaci scałkowanej:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

$$\lg p = \frac{-L}{4.57 T} + A = A + \frac{B}{T} .$$

L - molowe ciepło przemiany fazowej.

Dla cieczy niezasocjowanych, dla których spełniona jest reguła Troutona z wartości ciepła parowania i temperatury wrzenia normalnej można obliczyć temperaturę wrzenia dla dowolnego ciśnienia. Na tej podstawie opracowano wygodny nomogram, (rys. 2.1/6) umożliwiający znalezienie wartości temperatury wrzenia dla dowolnego ciśnienia, jeżeli zna się jej wartość dla określonego ciśnienia. Dla dużej liczby związków organicznych zestawiono w tabelach fizykochemicznych wartości stałych A i B, na podstawie których można dokładnie obliczyć temperatury wrzenia dla dowolnych ciśnień. Zagadnienie to jest niezwykle przydatne w procesie destylacji związków organicznych.

Temperatura wrzenia jest w znacznie większym stopniu zależna od struktury substancji niż temperatura topnienia, co można wytłumaczyć tym, że jest ona związana z przemianą fazy skondensowanej o dużym oddziaływaniu międzycząsteczkowym, w fazę gazową (parę nasyconą), gdzie to oddziaływanie jest znacznie mniejsze. Związki izomeryczne mają najczęściej różne temperatury wrzenia. W szeregu alifatycznym np. węglowodory o prostej budowie łańcucha mają wyższe temperatury wrzenia niż węglowodory o łańcuchu rozgałęzionym, a im bardziej rozgałęziony łańcuch, tym niższa jest temperatura wrzenia. W szeregu aromatycznym najwyżej wrzą izomery orto. Temperatura wrzenia jest funkcją wielkości cząsteczek, ale bardziej zależy od rodzaju podstawników. Wprowadzenie każdej dodatkowej grupy CH_2 podwyższa temperaturę wrzenia o około 20° . Podstawienie atomu wodoru przez inną grupę podwyższa temperaturę wrzenia, np. F o około $20-60^\circ$, Cl o około 60° , Br o $80-90^\circ$, J o $100-115^\circ$, OH o około 100° , a NH_2 o 100° . Ponieważ przewidywanie temperatury wrzenia może być bardzo przydatne w pracy z substancjami, dotychczas w literaturze nie opisanymi, opracowano wiele wzorów empirycznych, za pomocą których można wyznaczyć temperatury wrzenia, jeżeli znany jest skład pierwiastkowy substancji. Wzory te opierają się na zasadzie addytywności objętości atomo-

wych pierwiastków wchodzących w skład określonego związku chemicznego. Na przykład niezłe rezultaty uzyskuje się stosując wzór:

$$\lg T = \frac{B - 8\sqrt{M}}{M}$$

M - masa cząsteczkowa,

B - suma stałych atomowych i grupowych.

Odpowiednie wartości stałych B przedstawiono w tabeli 2.1/I. Równanie to daje zadowalające rezultaty jedynie dla związków mało zasocjowanych. Przy ocenie temperatury wrzenia dla związków zasocjowanych należy uwzględnić odpowiednią poprawkę, kierując się analogią do podobnych znanych struktur.

T a b e l a 2.1/I

Wartości atomowych i grupowych stałych B do wyliczenia temperatury wrzenia

Atom lub grupa	B	Atom lub grupa	B
Wodór	10,9	Siarka (S ^{VI})	76,0
Węgiel	23,2	Siarka (S ^{II})	105,3
Azot	39,7	Arsen (As ^{III})	222,0
Tlen	51,0	Wiązanie podwójne	16,1
Fluor	68,0	Wiązanie potrójne	33,0
Chlor	121,0	Cykl (trójwęglowy) ^{x)}	16,0
Brom	255,0	Cykl (4,5 i 6 węglowy) ^{x)}	17,7
Jod	398,0	Cykl (7,8 i 9 węglowy) ^{x)}	18,5

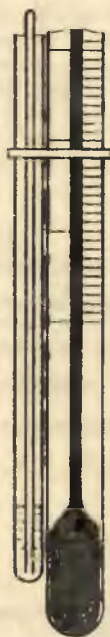
^{x)} Również cykle zawierające heteroatomy.

2.1.2.1. Oznaczanie temperatury wrzenia

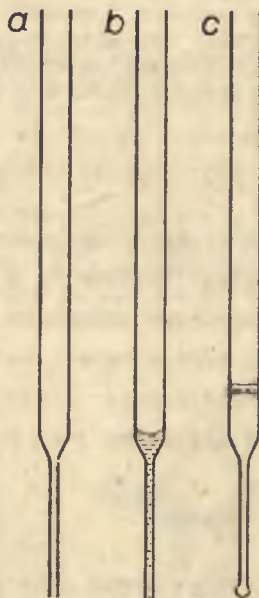
Precyzyjne oznaczenie temperatury wrzenia nie jest zadaniem łatwym i wymaga użycia dosyć skomplikowanej aparatury. Stosuje się dwie metody oznaczania temperatury wrzenia. Metoda dynamiczna polega na doprowadzeniu cieczy badanej do stanu wrzenia i odczytaniu temperatury równowagi fazowej dokładnym termometrem. Rzadziej stosuje się metodę statyczną, polegającą na pomiarze prężności pary nasyconej w określonych temperaturach. W praktyce laboratoryjnej zadowalającym rezultatem jest oznaczenie temperatury wrzenia z dokładnością 1-2°. Zwykle najpewniejszym sposobem jest przedestylowanie niewielkiej ilości cieczy w aparaturze do mikrodestylacji. Bardzo rzadko wykonuje się natomiast dokładne pomiary temperatury wrzenia, do których stosuje się różnej konstrukcji ebulliometry. Praktycznie jedynym zastosowaniem dokładnego

pomiaru temperatury wrzenia w laboratorium organicznym jest ebuliometryczne oznaczenie masy cząsteczkowej, które jest omówione w dalszych punktach. Wszystkie metody oznaczania temperatury wrzenia wymagają kilka mililitrów cieczy. Jeżeli laboratorium nie dysponuje taką ilością substancji, to można się posłużyć mikrometodą oznaczania temperatury wrzenia (np. aparatem DTA). Pomiaru takie są zwykle poprawne tylko dla bardzo czystych cieczy i dlatego w takim przypadku najlepiej jest pominąć to oznaczenie. Temperatura wrzenia jako kryterium czystości lub identyfikacji związków organicznych ma dużo mniejsze znaczenie niż temperatura topnienia, jest ona natomiast najważniejszym parametrem destylacji.

Metoda destylacyjna oznaczenia temperatury wrzenia polega na prze-destylowaniu 1-5 ml badanej cieczy za pomocą najmniejszego zestawu aparatury, jakim dysponuje dane laboratorium. Zasady prowadzenia destylacji są omówione dokładniej w dalszych rozdziałach. Przebieg destylacji należy koniecznie zanotować na wykresie T-V, lub jeżeli z przyczyn technicznych nie jest to możliwe na wykresie T-czas. Przy nieco większej wprawie można zanotować po prostu zależność temperatury wrzenia od ilości kropli destylatu. Oznaczanie temperatury wrzenia przez destylację ma dwie istotne zalety: możliwość oceny czystości cieczy (dla czystych cieczy dt/dV dąży do zera) oraz jej częściowe oczyszczenie w trakcie destylacji, dające najczęściej próbkę wystarczającą do wykonania innych pomiarów fizykochemicznych. Należy przy tym pamiętać, aby przed wykonaniem destylacji sprawdzić w osobnym eksperymencie odporność cieczy badanej na ogrzewanie. Bardzo często eksperymentator przystępuje do wykonania destylacji od razu w dużej skali, nie mając najmniejszego pojęcia o tym, jak może się zachować badany związek przy ogrzewaniu. Nietrudno sobie wyobrazić jakie skutki może spowodować wykonanie takiego eksperymentu, jeżeli tą cieczą będzie np. nitrogliceryna. Sprawdzenia odporności cieczy dokonuje się przez ogrzewanie niewielkiej jej ilości w małej próbówce, w której umieszcza się termometr. Probówkę ogrzewa się płomieniem mikropalnika i obserwuje zachowanie się cieczy. Jeżeli uda się doprowadzić ciecz do wrzenia, należy ogrzewanie kontynuować tak długo, aby orosienie (skraplająca się na ściankach próbówki ciecz) całkowicie omywało bańkę termometru. Odczytana temperatura jest wówczas przybliżoną temperaturą wrzenia cieczy (z dokładnością 2-5%). Ten prosty eksperyment pozwala także na dokonanie przybliżonej oceny czystości badanej cieczy oraz daje wiele wskazówek pozwalających na dobranie najodpowiedniejszych warunków przeprowadzenia destylacji w większej skali. Mikrometody oznaczania temperatury wrzenia polegają na zastosowaniu różnicowej analizy termicznej (DTA), lub na obserwacji znacznego wzrostu objętości fazy gazowej, związanego z przejściem fazowym ciecz-para nasycona. Ponieważ w dalszym ciągu tylko niektóre laboratoria są wyposażone w aparaty DTA, w przypadkach koniecznych stosuje się dwie bardzo stare (1886) i proste mikrometody oznaczania temperatury wrzenia: metodę Siwolobowa i metodę Imicha. W metodach tych stosuje się aparat identyczny jak do oznaczania temperatury topnienia. W metodzie Siwolobowa do pomiaru używa się dwóch zatopionych rurek szklanych (kapilarnych), z których jedna ma średnicę około 1 mm zaś druga około 4 mm. W szerszej rurce umieszcza się kroplę badanej cieczy, po czym wprowadza do niej cienką rurkę zatopionym końcem do góry. Tak przygotowany zestaw (rys. 2.1/7) wkłada się do aparatu



Rys. 2.1/7. Ilustracja metody Siwolobowa



Rys. 2.1/8. Ilustracja metody Emicha

do oznaczania temperatury topnienia, po czym rozpoczyna ogrzewanie. Podczas ogrzewania z końca zanurzonej kapilary wydobywają się pojedyncze pęcherzyki powietrza, a w chwili, gdy ciecz osiąga temperaturę wrzenia obserwuje się gwałtowny wzrost ilości pęcherzyków, związany ze znacznym wzrostem objętości fazy gazowej. Zaprzeszta się wtedy ogrzewania i pozwala się na powolne ostygnięcie aparatu. Gdy kończy się wydzielanie pęcherzyków fazy parowej, a ostatni z nich ma tendencję do cofania się do kapilary, szybko odczytuje się temperaturę, która jest temperaturą wrzenia cieczy. Pomiar powtarza się kilkakrotnie, aż do uzyskania powtarzalnych wyników. W metodzie Emicha używa się jeszcze mniejszej ilości cieczy, którą umieszcza się w rurce kapilarnej jak na rys. 2.1/8. Koniec rurki kapilarnej zanurza się na chwilę do badanej cieczy. Dzięki działaniu sił kapilarnych ciecz zostaje wciągnięta do środka. Rurkę należy wyjąć zanim poziom cieczy osiągnie przewężenie w kapilarze, po czym ostrożnie zatapia się koniec kapilary w płomieniu mikropalnika. W czasie zatapiania na końcu kapilarki tworzy się małe pęcherzyk, którego długość nie powinna przekraczać 3 mm. Następnie kapilarę umieszcza się w aparacie do oznaczania temperatury topnienia i rozpoczyna ogrzewanie. Temperaturę wrzenia odczytuje się wówczas, gdy nastąpi gwałtowne rozszerzenie się pęcherzyka, a dokładniej, gdy pęcherzyk osiągnie powierzchnię żaźni. Po ostudzeniu aparatu pomiar można ponownie powtórzyć, aż do osiągnięcia powtarzalnych wyników.

Jak widać z opisów obydwie metody są łatwe do wykonania, ale niedokładne. Nadają się praktycznie tylko do stosunkowo czystych cieczy. Spore kłopoty sprawia oznaczenie tymi metodami temperatur wrzenia cieczy o dużej lepkości lub ulegających częściowemu rozkładowi. Przy wszystkich pomiarach temperatur wrzenia należy pamiętać o konieczności odczytania i zapisania ciśnienia.

2.1.3. Współczynnik załamania światła

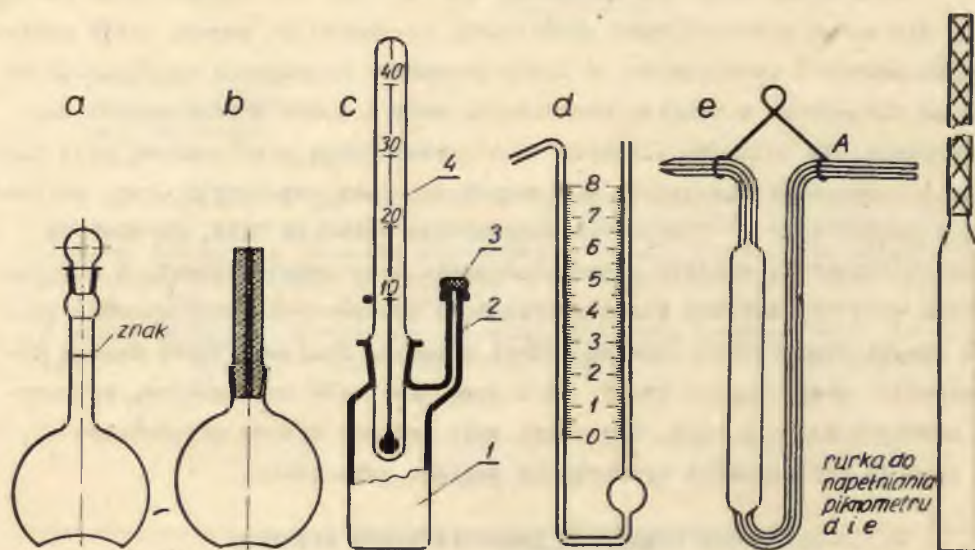
Jest to wielkość fizyczna, która znakomicie spełnia kryteria wymagane od "stałej fizycznej", a przy tym bardzo łatwa do zmierzenia. Wartości współczynników załamania światła można znaleźć w większości tabel własności fizykochemicznych związków organicznych, co niekiedy umożliwia łatwe potwierdzenie identyczności substancji organicznej. Szersze omówienie tej wielkości jest przedstawione w rozdziale 2.3.1.

2.1.4. Gęstość

Gęstość jest cechą substancji zdefiniowaną jako stosunek masy do jej objętości. W warunkach stałego ciśnienia i temperatury gęstość cieczy jest funkcją składu, a ponieważ można ją stosunkowo łatwo oznaczyć, stanowi przydatną "stałą fizyczną" związków organicznych. W praktyce laboratoryjnej pomiar gęstości ciał stałych nie ma większego znaczenia. Ze względów praktycznych wynikających ze sposobu pomiaru, operuje się najczęściej pojęciem gęstości względnej, którą można zdefiniować jako stosunek mas identycznych objętości substancji badanej i wody w określonej temperaturze. Gęstość względną oznacza się odpowiednio d_4^{20} , d_{20}^{25} itd., przez co rozumie się gęstość substancji w temperaturze 20 lub 25 °C w stosunku do wody o temperaturze 4 lub 20 °C. W laboratorium chemii organicznej mierzy się gęstość w następujących celach: jako stałą fizyczną charakteryzującą badaną substancję, jako parametr wchodzący do równania na refrakcję molekularną, aby znaleźć stężenie roztworu lub przeliczyć masę na objętość, ponieważ pomiar objętości cieczy jest łatwiejszy niż pomiar masy przy niezbyt dużych wymaganych dokładnościach.

2.1.4.1. Oznaczanie gęstości

W przypadkach, kiedy wymagana dokładność oznaczenia gęstości nie przekracza 0,005 g/ml (np. celem sprawdzenia stężenia niektórych roztworów odczynników handlowych takich jak, kwas solny, amoniak, formalina itp.) do pomiaru gęstości stosuje się odpowiedni areometr lub po prostu waży określoną objętość cieczy w cylindrze miarowym. Do identyfikacji (refrakcja molekularna) i charakteryzacji związków organicznych wymagana jest znacznie większa dokładność pomiaru (rzędu 10⁻⁴ g/ml) i wówczas stosuje się piknometry. Piknometr jest naczyniem szklanym o specjalnym kształcie i określonej pojemności. Typowe piknometry przedstawiono na rys. 2.1/9. Pomiar polega na dokładnym zważeniu



Rys. 2.1/9. Piknometry

niu cieczy zajmującej określoną objętość w piknometrze, którą wyznacza się z różnicy mas piknometru napełnionego wodą destylowaną oraz pustego. Do oznaczenia gęstości cieczy organicznej najlepiej jest użyć piknometru Sprengla. Suchy i czysty piknometr waży się dokładnie na wadze analitycznej, po czym napełnia z nadmiarem wodą destylowaną o temperaturze nieco niższej niż 20 °C, a następnie umieszcza się w ultratermostacie nastawionym na 20,0 °C. Po 15-30 min., doprowadza się poziom wody do kreski za pomocą skrawka bibuły. Piknometr z wodą waży się, wodę wylewa i przepłukuje piknometr czystym alkoholem, po czym suszy przepuszczając strumień chłodnego powietrza. Postępując analogicznie z cieczą organiczną wyznacza się jej masę zajmującą tą samą objętość piknometru, co pozwala na łatwe obliczenie gęstości względnej d_{20}^{20} , którą można przeliczyć w razie potrzeby na d_4^{20} . Ponieważ termostatowanie piknometru jest dosyć uciążliwe, można tę czynność pominąć nie popeł-

niając większego błędu pod warunkiem, że pomieszczenie, w którym wykonuje się oznaczenie utrzymuje stałą temperaturę przez dłuższy czas. Warunkom takim odpowiada najczęściej pokój wagowy. Należy przy tym pamiętać, aby wszystkie naczynia i substancje używane do pomiaru znalazły się w pokoju wagowym przynajmniej dwie godziny przed pomiarami. Piknometrów nie należy myć gorącą wodą ani suszyć w suszarce, ponieważ zmienia to dosyć istotnie ich objętość. Dla nabrania wprawy powinno się wyznaczyć najpierw gęstość cieczy wzorcowej i porównać uzyskane wyniki z odpowiednimi danymi literaturowymi.

2.1.5. Masa cząsteczkowa

Oznaczenie masy cząsteczkowej wykonuje się w laboratorium wtedy, gdy nie można zidentyfikować substancji nieznaną za pomocą metod spektroskopowych i chemicznych. W takim przypadku oznaczenie masy cząsteczkowej połączone z analizą elementarną może pomóc w rozwiązaniu zagadnienia. Dla związków o dużych cząsteczkach masa cząsteczkowa jest jedną z własności fizycznych wymaganych do opisu substancji (np. polimery i biopolimery). O ważności zagadnienia świadczy fakt, że znanych jest kilkanaście różnych metod oznaczenia masy cząsteczkowej, z których kilka jest w dalszym ciągu powszechnie stosowanych, mimo wprowadzenia do chemii organicznej spektrometrii masowej. Ponieważ znane metody oznaczania masy cząsteczkowej są najczęściej mało uniwersalne, wybrano i omówiono kilka z nich, aby można było dokonać wyboru najwłaściwszej, w wypadku konieczności wykonywania takiego oznaczenia.

2.1.5.1. Metody oparte na równaniu stanu gazowego

Jest to grupa metod, których istotą jest zastosowanie dla substancji przeprowadzonej w stan pary prawa Avogadro i równania Clapeyrona:

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

m - masa substancji,
 M - masa cząsteczkowa.

W zależności od warunków pomiaru oraz indywidualnych cech substancji można mierzyć:

- a) masę określonej objętości pary w warunkach stałej temperatury i ciśnienia,
- b) objętość pary powstałej przez odparowanie określonej masy substancji pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze,
- c) prężność pary określonej ilości substancji w stałej objętości i temperaturze.

Największym wspólnym błędem tych metod jest niespełnianie prawa gazu doskonałego przez pary substancji organicznych. Ograniczeniem metody jest możliwość jej zastosowania wyłącznie do substancji lotnych.

Opis eksperymentalnego wykonania tych pomiarów można znaleźć w podręcznikach chemii fizycznej.

2.1.5.2. Metoda krioskopowa

Obniżka temperatury krzepnięcia (topnienia) jest proporcjonalna do ułamka molowego zanieczyszczeń w roztworze. Zależność tę przedstawia równanie, które jest podstawą kriometrii.

$$\Delta T = K \cdot c_x = \frac{K \cdot m_x \cdot 1000}{M \cdot m_r}$$

K - stała krioskopowa,

c_x - molarność roztworu,

m_x - masa substancji,

m_r - masa rozpuszczalnika.

Po odpowiednim przekształceniu można z tego wzoru obliczyć masę cząsteczkową, mierząc obniżkę temperatury krzepnięcia (topnienia) spowodowaną określoną nawazką substancji badanej. Przykładem krioskopowego oznaczania masy cząsteczkowej może być metoda Rasta, która wykorzystuje bardzo dobre własności rozpuszczające kamfory oraz jej dużą stałą krioskopową. Własności krioskopowe innych rozpuszczalników stosowanych w metodzie Rasta przedstawia tabela 2.1/II. Duża wartość sta-

T a b e l a 2.1/II

Rozpuszczalniki stosowane do oznaczania masy cząsteczkowej metodą Rasta

Rozpuszczalnik	Temperatura topnienia °C	K
Benzofenon	48	9,8
Borneol	202	35,8
Bornyloamina	164	40,6
Kamfen	49	31,1
Kamfochinon	190	45,7
Kamfora	178	40,0
Cyklopentadekanon	65,6	21,3
Dwufenyl	70	8,0
Naftalen	80	6,9
Perylen	276	25,7

tej krioskopowej pozwala dosyć precyzyjnie oznaczać masę cząsteczkową za pomocą zwykłej aparatury do oznaczania temperatury topnienia. Na przykład rozpuszczenie 1 g substancji o masie cząsteczkowej około 100, w 100 g kamfory daje obniżenie temperatury topnienia o około 4° , co umożliwia użycie do pomiaru zwykłego termometru z podziałką co $0,2^{\circ}$. Wykonanie oznaczenia polega na stopieniu w próbówce 50,0 mg substancji badanej z 500 mg czystej przesublimowanej kamfory, po czym po dokładnym wymieszaniu roztworu pozwala mu się zakrzepnąć. Otrzymaną mieszaninę dokładnie się proszkuje, a następnie oznacza jej temperaturę topnienia, przyjmując za punkt topnienia temperaturę w której znika ostatni fragment fazy stałej. W osobnym pomiarze oznacza się tym samym termometrem temperaturę topnienia kamfory. Z różnicy temperatur topnienia oblicza się masę cząsteczkową. Metoda Rasta daje dobre wyniki pomiaru masy cząsteczkowej, wymaga jednak wielu ćwiczeń dla nabrania odpowiedniej wprawy. Największym źródłem błędów jest zwykle niedostateczna czystość substancji badanej lub użycie zbyt rozcieńczonego roztworu. Stężenie związku rozpuszczonego w kamforze powinno być większe niż $0,2$ mola, ponieważ w roztworach rozcieńczonych wartość K rośnie do około 50. Badana substancja musi się rozpuszczać w kamforze, w przeciwnym przypadku należy użyć innego rozpuszczalnika.

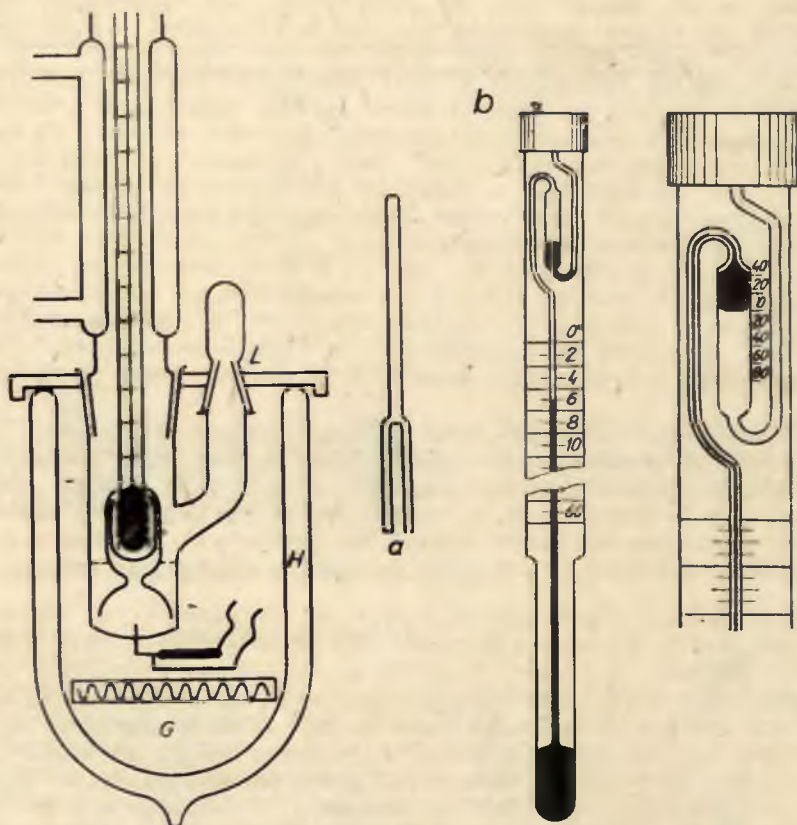
2.1.5.3. Metoda ebullioskopowa

Jak to można wyprowadzić z prawa Clausiusa-Clapeyrona i prawa Raulta, różnica między temperaturami wrzenia roztworu i czystego rozpuszczalnika jest określona wzorem:

$$\Delta T = K_e \cdot c_x = \frac{K_e \cdot m_x \cdot 1000}{M \cdot m_I}$$

K_e - stała ebullioskopowa,
 c_x - molarność roztworu,
 m_x - masa substancji,
 m_I - masa rozpuszczalnika.

Wyznaczaniem tej różnicy zajmuje się ebulliometria, która umożliwia m.in. oznaczanie masy cząsteczkowej. Zwykle w laboratoriach chemicznych można spotkać całą gamę różnorodnych ebulliometrów. Aby wyeliminować wpływ zmian ciśnienia na przebieg oznaczenia najlepiej jest użyć dwóch identycznych ebulliometrów, np. takich jak na rys. 2.1/10. Obydwa ebulliometry należy umieścić w naczyniach Dewara, po czym wprowadzić odpowiednią dla nich ilość rozpuszczalnika. Przykłady typowych rozpuszczalników stosowanych do ebulliometrii przedstawiono w tabeli 2.1/III. Następnie za pomocą autotransformatorów reguluje się ogrzewanie tak, aby ciecz energicznie wrzała i omywała bańkę termometru Beckmanna. Po 30 min. rozpoczyna się odczytywanie temperatury co 2-3 min., aż do czasu, w którym kolejne odczyty będą się różniły nie więcej niż $0,005^{\circ}$. Wtedy wyłącza się ogrzewanie i do jednego ebulliometru wprowadza się w specjalnym naczynku 100,0 mg substancji wzorcowej (np. naftalen), po czym ponownie włącza ogrzewanie i po doprowadzeniu do ustalenia temperatury odczytuje różnicę temperatur wrzenia. Następnie pomiar powtarza się dla substancji badanej i jeszcze raz dla sub-



Rys. 2.1/10. Ebulliometr: a) rurka do odważania,
b) termometr Beckmanna

Tabela 2.1/III

Rozpuszczalniki stosowane do ebulliometrycznego oznaczania masy
cząsteczkowej

Rozpuszczalnik	Temp. wrz. °C	K
1	2	3
Eter etylowy	35	2,02
Dwusiarczek węgla	46	2,34
Aceton	56	1,72
Chloroform	61	3,63
Czterochlorek węgla	77	5,03
Octan etylu	77	2,72
Etanol	78	1,22

1	2	3
Benzen	80	2,53
Cykloheksan	81	2,70
Woda	100	0,52
Dioksan	101	3,20
Izobutanol	108	2,04
Dwubromoetan	132	6,43
Fenol	181	3,56
Nitrobenzen	211	5,24

stancji wzorcowej. Z wyznaczonych podwyżek temperatury wrzenia można za pomocą równania ebulliometrii obliczyć masę cząsteczkową substancji badanej. Opisana metoda daje dobre wyniki pod warunkiem użycia czystych substancji i starannej pracy. Użycie substancji wzorcowej sprawia, że nie jest konieczna znajomość stałej ebulioskopowej rozpuszczalnika. Oczywiście rozpuszczalnik nie może reagować z substancją badaną.

2.1.5.4. Metoda destylacji izotermicznej

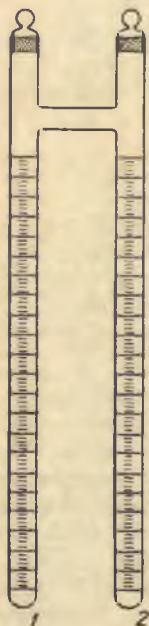
Metoda destylacji izotermicznej polega na dążności dwóch roztworów zamkniętych w wspólnym naczyniu do wyrównania swoich prężności pary. Jest to możliwe przez przedestylowanie rozpuszczalnika z roztworu o mniejszym stężeniu do roztworu o większym stężeniu. W lewym ramieniu aparatu, jak na rys. 2.1/11, umieszcza się naważkę m_0 substancji wzorcowej rozpuszczonej w określonej ilości rozpuszczalnika, w prawym zaś ramieniu naważkę m_x substancji badanej rozpuszczonej w takiej samej ilości identycznego rozpuszczalnika. Naczynie pozostawia się w termos-tacie, wykonując co 1-4 h odczyty objętości i nanosząc wyniki na wykres. Po ustaleniu się równowagi, co trwa zwykle około 24-48 h, można z warunku równowagi obliczyć masę cząsteczkową:

$$X_1 = X_2 \rightarrow \frac{m_x/M_x}{m_x/M_x + V_1 \cdot d/M_r} = \frac{m_0/M_0}{m_0/M_0 + V_2 \cdot d/M_r}$$

V_1 i V_2 - objętości roztworów w lewym i prawym ramieniu aparatu,

d - gęstość rozpuszczalnika,

M_r - masa cząsteczkowa rozpuszczalnika.



Rys. 2.1/11. Rurka do oznaczania masy cząsteczkowej metodą destylacji izotermicznej

Metoda pomiaru jest tak prosta, że nie wymaga do zastosowania szerszego opisu. Dokładność metody nie przekracza zwykle 5%. Można ją także z łatwością opracować w skali mikro umieszczając roztwory w odpowiednio przygotowanych kapilarach i obserwować pod mikroskopem przesuwanie się menisków cieczy, spowodowanych destylacją izotermiczną. Na podobnej zasadzie działają, produkowane przez wiele firm, aparaty do oznaczania masy cząsteczkowej, tzw. "Vapor pressure osmometer". W adiabatycznej komorze umieszcza się naczynie z dużą ilością czystego rozpuszczalnika oraz niewielkie naczynko zawierające kroplę roztworu zawierającego substancję, której masę cząsteczkową trzeba wyznaczyć. W naczynku jest umieszczony precyzyjny czujnik temperatury, który umożliwia zmierzenie różnicy temperatur rzędu wielkości $0,0001^{\circ}$. W wyniku destylacji rozpuszczalnika do roztworu, roztwór ogrzewa się, a przyrost temperatury jest proporcjonalny do ułamka molowego roztworu, co pozwala wyznaczyć masę cząsteczkową. Do podobnego pomiaru można użyć również aparatu DTA.

Metody oparte na zasadzie destylacji izotermicznej oszczędza dużą uniwersalność, spowodowaną nieograniczoną możliwością wyboru najodpowiedniejszego rozpuszczalnika. Za pomocą tych metod można wyznaczyć masy cząsteczkowe do 25 000 jednostek.

2.1.5.5. Metody spektrofotometryczne

Metody te opierają się na intuicyjnie słusznym założeniu, że molowe współczynniki ekstynkcji dla różnych substancji o tym samym izolowanym chromoforze są wielkością stałą. Na przykład pikryniany amin mają wartości ϵ_{380} od 13 300 do 13 500. Wykonanie więc odpowiedniej pochodnej badanego związku, zawierającej wzorcowy chromofor, pozwala na wyznaczenie masy cząsteczkowej z dokładnością prawie równą dokładności oznaczenia ϵ . Wykonanie pomiaru jest zależne tylko od pomysłowości eksperymentatora w dobraniu najodpowiedniejszej pochodnej. Dla amin np. mogą to być wspomniane już pikryniany, dla alkoholi dwuntrobenzoesany itd. Podobną pochodną wykonuje się dla substancji wzorcowej, po czym wybiera się odpowiednią długość fali i mierzy ekstynkcję dla roztworu badanego i wzorcowego. Znając stężenia tych roztworów można obliczyć masę cząsteczkową substancji nieznannej:

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 \frac{E_1 \cdot M_1 \cdot V_1}{m_1} = \frac{E_2 \cdot M_2 \cdot V_2}{m_2}$$

E - ekstynkcja roztworu badanego i wzorcowego,

M - masy cząsteczkowe,

V - objętości roztworów,

m - naważki substancji wzorcowej i badanej.

Używając do tego oznaczenia dobrego spektrofotometru rejestrującego, można bez trudu dokonać kilku obliczeń z dwóch pomiarów widm absorpcyjnych.

2.1.6. Inne stałe fizyczne

Stałymi fizycznymi związków organicznych mogą być także inne ich własności fizyczne, takie jak np. skręcalność właściwa dla substancji optycznie czynnych, widma absorpcyjne w ultrafiolecie czy podczerwieni, widma magnetycznego rezonansu jądrowego, widma masowe, własności magnetyczne i elektryczne itp. Ponieważ jednak są to wielkości mające dużo większe znaczenie w badaniach strukturalnych, niektóre z nich będą omówione w dalszych rozdziałach.

2.2. Metody rozdzielania i oczyszczania związków organicznych

Reakcje organiczne bardzo rzadko przebiegają w jednym kierunku, wobec czego produkt reakcji stanowi mniej lub bardziej złożoną mieszaninę związków. Sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana, kiedy mamy do czynienia ze związkami pochodzenia naturalnego. Z tych powodów metody oczyszczania i wydzielenia indywidualnych związków organicznych z mieszanin odgrywały zawsze dużą rolę w chemii organicznej. Metody te mają osęsto także aspekt analityczny, a różnica między zastosowaniem preparatywnym i analitycznym polega głównie na skali eksperymentu oraz na tym, że w aplikacjach analitycznych metody nie zachodzi konieczność wydzielenia związku, można się bowiem zadowolić wyłącznie jego oznaczeniem. Oznaczenie składu mieszaniny poredakcyjnej jest jednym z podstawowych warunków do przeprowadzenia rozważań mechanistycznych.

Początkującemu eksperymentatorowi wiele trudności sprawia dokonanie najwłaściwszego wyboru jednej z bardzo licznych metod rozdzielania i oczyszczania związków organicznych. Strategia wyboru polega na tym, że z kilku możliwości wybiera się zwykle taką, która przy minimalnych nakładach pracy zapewnia maksymalny efekt. Jeżeli np. można oczyścić substancję przez destylację lub przez krystalizację, należy wybrać krystalizację, która jest najczęściej bardziej wydajna i zapewnia otrzymanie produktu o wyższej czystości. Zwykle zagadnienie jest bardziej skomplikowane, ponieważ samych tylko technik chromatograficznych znanych jest aż kilkanaście.

2.2.1. Krystalizacja

Krystalizacją nazywa się proces przechodzenia fazy ciekłej lub gazowej w stałą fazę krystaliczną. Potocznie przez krystalizację w chemii organicznej rozumie się wydzielenie ciała stałego z cieczy (z roztworu lub stopu ciekłego), a proces krystalizacji z fazy parowej nazywany jest potocznie sublimacją. Krystalizacja jest jedną z najdoskonalszych metod oczyszczania związków organicznych, które w użytecznym zakresie temperatur mogą występować w stanie stałym. Jest to metoda selektywna i zachowawcza, a więc bardzo dobrze się nadaje do oczyszczania związków nietrwałych. Mało jest procesów stosowanych w laboratorium chemii organicznej, które dają tyle wzruszeń estetycznych o tworzenie się pięknych, często kolorowych, uporządkowanych kryształów. Ten fakt jak i również konieczność posiadania specjalnego daru, umożliwiającego niektórym chemikom wykonanie krystalizacji, w przypadkach dla innych nieosiągalnych, pozwala na stwierdzenie, że krystalizacja jest sztuką. Doskonałość krystalizacji polega także na tym, że np. 1 g substancji stałej to jest "dużo", 1 g cieczy natomiast - "mało". Taką ilością ciała stałego można łatwo operować, podczas gdy ta sama ilość cieczy wymaga już specjalnych zabiegów, aby jej większość nie pozostawała na ściankach naczyń laboratoryjnych. W celu oczyszczenia substancji przez krystalizację przeprowadza się ją w fazę ciekłą przez rozpuszczenie lub stopienie, po czym przez zagęszczenie lub ochłodzenie powoduje ponowne powstanie fazy stałej.

2.2.1.1. Krystalizacja z rozpuszczalnika

Jest to najczęściej stosowany sposób krystalizacji. Zasada oczyszczania substancji przez krystalizację z rozpuszczalnika polega na wykorzystaniu różnic w rozpuszczalności substancji oczyszczanej i zanieczyszczeń. Prawidłowo wykonana krystalizacja składa się z następujących etapów: dobranie ilości i rodzaju rozpuszczalnika, rozpuszczenie surowej substancji w wybranym rozpuszczalniku, odsączenie nierozpuszczonych zanieczyszczeń połączone ewentualnie z odbarwieniem roztworu, pozostawienie do krystalizacji (ochłodzenie lub powolne zagęszczenie roztworu), oddzielenie kryształów, suszenie, kontrola czystości (stałych fizycznych) i wreszcie powtórzenie procesu krystalizacji w przypadkach koniecznych.

Przed przystąpieniem do krystalizacji należy wybrać stałą fizyczną najodpowiedniejszą do kontroli procesu oczyszczania związku orga-

nicznego. Zwykle najlepszym sposobem śledzenia postępu oczyszczania jest mierzenie temperatury topnienia substancji na każdym etapie krystalizacji. Można także stosować inne pomiary fizyczne, np. skręcalność właściwa, widma absorpcyjne, metody chromatograficzne itp. Wyboru rozpuszczalnika do krystalizacji dokonuje się na podstawie danych literaturowych (zwykle w tablicach własności fizykochemicznych związków organicznych jest podany rozpuszczalnik, z którego związek był krystalizowany, a często także rozpuszczalność związku w różnych temperaturach), albo eksperymentalnie. Powodzenie krystalizacji zależy głównie od wzorowego wyboru rozpuszczalnika. Jedyną pożyteczną regułą jaką można się kierować w doborze rozpuszczalnika jest stara zasada: "similia similibus solventur" czyli podobne rozpuszczają podobne. W praktyce laboratoryjnej nie ma istotnych ograniczeń jeśli chodzi o wybór rozpuszczalnika ze względu na niedużą skalę eksperymentu. W pewnym stopniu należy się tu kierować następującymi uwagami:

- rozpuszczalnik nie może reagować z substancją oczyszczaną,
- powinien mieć dużą różnicę rozpuszczalności na zimno i na gorąco, ponieważ od tego zależy wydajność krystalizacji,
- powinien rozpuszczać zanieczyszczenia bardzo dobrze lub nie rozpuszczać ich wcale,
- powinien sprzyjać wydzieleniu dobrze ukształtowanych kryształów (jedną z cech za to odpowiedzialnych jest lepkość rozpuszczalnika, która powinna być jak najmniejsza),
- powinien mieć umiarkowaną temperaturę wrzenia (substancję trudno jest wysuszyć po krystalizacji z wysokowrzącego rozpuszczalnika, a zastosowanie niskowrzącego rozpuszczalnika powoduje trudności z uzyskaniem odpowiedniej różnicy temperatur),
- w miarę możliwości rozpuszczalnik nie powinien tworzyć solwatów (np. usumięcie wody krystalizacyjnej wymaga dodatkowych zabiegów),
- nie powinien być toksyczny, wyciekający z naczynia lub nietrwały,
- powinien być możliwie bezpieczny i tani.

O ostatecznej przydatności rozpuszczalnika decydują jednak próby krystalizacji, których zwykle trzeba przeprowadzić kilka lub kilkanaście zanim osiągnie się powodzenie tego etapu. W tym celu odważa się próbki 0,050-0,100 g substancji, które umieszcza się w kalibrowanych probówkach. Do próbówki dodaje się po kropki wybranego rozpuszczalnika i obserwuje proces rozpuszczania. Jeżeli do rozpuszczenia wystarczy 0,5-1 ml rozpuszczalnika na zimno to nie jest on odpowiedni do krystalizacji. W przypadku słabej rozpuszczalności na zimno, probówkę ogrzewa się płomieniem mikropalnika tak, aby rozpuszczalnik łagodnie wrzał. Jeżeli substancja rozpuszcza się we wrzącym rozpuszczalniku dodaje się po kropki tyle rozpuszczalnika, ile potrzeba go do rozpuszczenia związku (zanotować objętość!). Należy przy tym obserwować czy pozostała substancja stała nie jest zanieczyszczeniem trudniej rozpuszczalnym, ponieważ prowadzi to do sztucznego zawyżenia potrzebnej ilości rozpuszczalnika. Zwykle jest to łatwe do zauważenia, ponieważ zanieczyszczenia różnią się najczęściej postacią krystaliczną od substancji oczyszczanej. Następnie chłodzi się probówkę w strumieniu zimnej wody lub w lodzie, pocierając bagietką wewnętrzną ściankę próbówki. Jeżeli przy tym wypada obficie krystaliczny osad, to rozpuszczalnik może się nadawać do krystalizacji. Najlepiej jest w ten sam sposób wykonać

próby dla kilku rozpuszczalników, po czym pozostawić próbki do krystalizacji do następnego dnia, jeżeli czas na to pozwala. Wykorzystuje się również próbki, w których użyty rozpuszczalnik rozpuścił substancję na zimno. Do próbek tych można dodać "nierozpuszczalnika" do zmętnienia roztworu i pozostawić do krystalizacji. Po wykryciu krystalizacji odsącza się osad mikroaparaturą, przemywa niewielką ilością zimnego rozpuszczalnika i suszy, a następnie waży i oznacza odpowiednią stałą fizyczną, np. temperaturę topnienia. Na podstawie danych z kilku prób dokonuje się wyboru najodpowiedniejszego rozpuszczalnika oraz sporządza bilans procesu, co umożliwia obliczenie ilości rozpuszczalnika do przekrystalizowania większej ilości substancji oraz pozwoli na oszacowanie wydajności procesu, co wskazuje, zwykle na potrzebę zagospodarowania ługów pokrystalizacyjnych. Jeżeli żaden z rozpuszczalników nie dał zadowalających rezultatów, należy wypróbować układy dwóch rozpuszczalników, z których jeden dobrze rozpuszcza substancję, drugi zaś nie. Powszechnie stosowanymi układami są: eter-eter naftowy, benzen-cykloheksan, alkohol-woda, alkohol-aceton, chlorek metylenu-czterochlorek węgla. Jeżeli również i te sposoby zawiodą, najlepiej jest poddać substancję innym procesom oczyszczania, a dopiero później krystalizacji, lub pozostawić próbki na dłuższy czas. Zwykle po kilku miesiącach substancja krystalizuje.

Po dokonaniu wyboru rozpuszczalnika przystępuje się do wykonania krystalizacji. W tym celu do odważonej substancji wlewa się około 2/3 ilości rozpuszczalnika obliczonej na podstawie prób, a następnie ogrzewa się mieszaninę do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po rozpuszczeniu substancji (w razie potrzeby należy dodawać porcjami dodatkową ilość rozpuszczalnika) odsącza się zanieczyszczenia stosując aparaturę do sączenia na gorąco. Jeżeli roztwór jest zabarwiony substancjami smolistymi lub wysokocząsteczkowymi, przed sączeniem należy dodać odpowiednią, minimalną ilość adsorbenta odbarwiającego. Najczęściej do tego celu stosuje się węgiel aktywny, ale można także stosować ziemię okrzemkową, ziemię Fullera, aktywny tlenek glinu lub żel krzemionkowy. Ilość stosowanego adsorbenta dobiera się metodą prób. Najlepiej jest obserwować stopień odbarwienia roztworu po zdekantowaniu adsorbenta i w razie potrzeby dodać jego większą ilość. Należy przy tym pamiętać o tym, że stosowanie nadmiernych ilości adsorbentów może spowodować również częściową adsorpcję substancji oczyszczanej. Czasami stosuje się chemiczne odbarwianie roztworów, np. resztki bromu odbarwia się siarczynem lub tiosiarczanem.

Krystalizację substancji wywołuje się dwoma sposobami. Jeżeli substancja krystalizuje w postaci bardzo dobrze ukształtowanych kryształów, najlepiej jest pozostawić roztwór do powolnego ochłodzenia. Otrzymane kryształy są wówczas bardzo czyste i łatwe do przemycia. Jeżeli natomiast substancja krystalizuje w postaci dużej ilości drobnokrystalicznych zlepeków, w których okluduje się sporo zanieczyszczeń z ługu macierzystego, najlepiej jest roztwór ochłodzić szybko przy energicznym mieszaniu. Wydzielony produkt składa się wtedy z drobnych kryształków, które są znacznie łatwiejsze do przemycia, a także do wysuszenia. Uzyskane kryształy odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym przemywa kilkakrotnie jak najmniejszymi porcjami zimnego rozpuszczalnika, a następnie suszy, waży, oznacza temperaturę topnienia i oblicza wydajność krystalizacji. W razie potrzeby zagospo-

darowuje się ługi pokryształacyjne, najczęściej przez odparowanie ich na wyparce rotacyjnej do około $1/3-1/4$ ich pierwotnej objętości i pozostawienie do kryształacji. W ten sposób prawie zawsze można otrzymać dodatkową ilość substancji. Jest ona jednak nie tak czysta, jak pierwszy rzut kryształów. Oczyszczanie przez kryształację prowadzi się aż do osiągnięcia określonej, literaturowej temperatury topnienia, albo do czasu w którym kolejna kryształacja nie zmienia już mierzonych własności fizycznych, np. temperatury topnienia. Wygodnym sposobem oceny czystości otrzymanych kryształów jest ich obserwacja pod mikroskopem. Związek o dużej czystości ma zwykle bardzo regularną budowę krystaliczną o wyraźnie ukształtowanych ścianach kryształów i nie-dużej ilości defektów strukturalnych. Oznaczanie temperatury topnienia za pomocą stolika mikroskopowego umożliwia również obserwację kryształów pod mikroskopem.

Trudności występujące podczas kryształacji. Podczas wykonywania kryształacji eksperymentator może napotkać wiele trudności i w takich przypadkach powodzenie procesu jest zależne od znalezienia najodpowiedniejszego sposobu postępowania.

1. Zamiast kryształów z roztworu wydziela się olej, jest to najczęściej spotykany przypadek i sprawia on zwykle najwięcej kłopotów. Najlepiej jest wtedy zastosować inny sposób oczyszczania, a dopiero potem kryształację, ponieważ uporczywie wykonywane próby zmuszenia substancji do kryształacji zabierają zwykle bardzo dużo czasu. Jeżeli natomiast nie ma wyboru, to stosuje się następujące sposoby.

- Zaszczepienie nasyconego roztworu. Można tu użyć kryształów substancji nieoczyszczonej, albo w małej próbce wykonać najpierw kryształację zaszczepki, którą następnie dodaje się do całej ilości roztworu. Czasami dobre wyniki daje zaszczepienie roztworu kryształkami innej substancji, najlepiej izomorficznej, albo dodanie obcej, krystalicznej fazy stałej, np. drobnosproszkowanego kwarcu.

- Spowodowanie zakrzepnięcia oleju (np. przez silne oziębienie). Stop należy potem starannie rozetrzeć w moździerz w zimnym rozpuszczalnikiem, odsączyć i obficie przemyć rozpuszczalnikiem dokładnie odciskając osad na sączku. Zwykle po takiej operacji otrzymany osad uda się bez trudu ponownie przekryształować.

- Przeprowadzenie substancji w pochodną o dużo wyższej temperaturze topnienia, a następnie przekryształowanie pochodnej, po czym rozłożenie jej z powrotem do substancji pierwotnej i powtórzenie kryształacji. Sposób ten, mimo iż jest dosyć żmudny daje bardzo dobre rezultaty.

- Rozpuszczenie substancji w niskowrzącym dobrym rozpuszczalniku. Dodać następnie "nierozpuszczalnika" do pierwszego zmętnienia roztworu i pozostawić próbkę do powolnego odparowania rozpuszczalnika, najlepiej w jak najniższej temperaturze. Powolny wzrost przesyceń roztworu może spowodować wypadanie krystalicznego osadu.

2. Roztwór przesycony nie kryształuje.

W takich przypadkach kryształację można wywołać następującymi sposobami:

- Zaszczepienie roztworu, jak to omówiono wcześniej.

- Pocieranie wewnętrznej ścianki naczynia bagietką. Ponieważ kryształacja zachodzi na granicy fazy stałej i ciekłej mikroskopijne

kawałki szkła oraz drobne rysy powstające w trakcie tej czynności działają jak zarodki krystalizacji.

- Silne oziębienie w mieszaninie chłodzącej (czasami najlepsze rezultaty daje po prostu wrzucanie do roztworu kawałeczka stałego dwutlenku węgla). Trzeba jednak pamiętać o tym, że ilość zarodków krystalizacji rośnie wraz z obniżeniem temperatury roztworu, ale za to maleje znacznie szybkość krystalizacji, a w dodatku znacznie rośnie lepkość roztworu. Należy wobec tego roztwór krótko i mocno oziębować, po czym pozwolić mu na ogrzanie się do temperatury pokojowej. Silne oziębienie roztworu powoduje czasem zakrzepnięcie rozpuszczalnika, ale nie jest to zjawisko szkodliwe ponieważ może również stymulować krystalizację substancji.

- Ostatecznością jest pozostawienie roztworu na dłuższy czas.

3. Substancja jest wrażliwa na temperaturę i po ogrzaniu w rozpuszczalniku ulega częściowemu bądź całkowitemu rozkładowi. W takim przypadku najlepszym sposobem jest zastosowanie wspomnianego już układu rozpuszczalnik-nerozpuszczalnik. Po rozpuszczeniu na zimno substancji w rozpuszczalniku, dodaje się przy silnym mieszanii "nerozpuszczalnika", aż do pierwszego zmętnienia, po czym pozostawia do krystalizacji. W trakcie krystalizacji można powoli zwiększać stężenie nierozpuszczalnika. Można także zastosować łatwo lotny rozpuszczalnik i usuwać go z roztworu w niskiej temperaturze (np. pod zmniejszonym ciśnieniem).

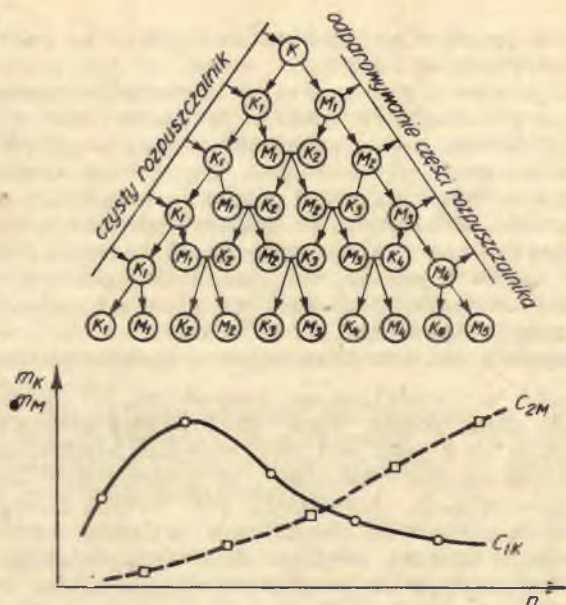
4. Substancja jest wrażliwa na działanie czynników atmosferycznych. Najczęściej stosuje się wówczas specjalną aparaturę, umożliwiającą przeprowadzenie krystalizacji bez dostępu powietrza w atmosferze gazu obojętnego (Ar , N_2 lub CO_2). Aparaturę taką można zestawić kierując się własnym wycuciem, lub korzystając ze wskazówek literaturowych. Inny sposób postępowania polega na zastosowaniu do krystalizacji łatwo lotnego rozpuszczalnika, którego pary tworzą "poduszkę" ochronną, nie dopuszczając do kontaktowania się substancji z czynnikami atmosferycznymi.

2.2.1.2. Krystalizacja przez wysalanie

Wiele substancji organicznych bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie, a bardzo trudno w roztworach soli nieorganicznych. Na tej zasadzie oparty jest prosty i chętnie stosowany w praktyce sposób oczyszczania związków organicznych, takich jak barwniki, sole kwasów organicznych, niektóre produkty naturalne itp. Sposób ten nadaje się także do frakcjonowania mieszaniny substancji organicznych. Na przykład zmieniając odpowiednio stężenie soli nieorganicznej można uzyskać rozdzielenie białek bez ich denaturacji. Sposób ten jest często stosowany w biochemii do izolowania indywidualnych enzymów. Przykładem zastosowania wysalania znajdzie czytelnik w części preparatywnej.

2.2.1.3. Krystalizacja frakcyjna

Krystalizację frakcyjną z rozpuszczalnika stosuje się wówczas, kiedy mamy do czynienia z mieszaniną zbliżonych ilości związków o podobnych (ale nie identycznych) własnościach. Klasycznym przykładem



Rys. 2.2/1. Schemat przebiegu krystalizacji frakcyjnej

takiej krystalizacji jest rozdział diastereoizomerów. Sposób ten polega na tym, że substancję poddaje się wielokrotnej krystalizacji, stosując każdy następnny ług macierzysty jako rozpuszczalnik dla kryształów otrzymanych z poprzedniego roztworu. Istotę tego sposobu najlepiej ilustruje schemat postępowania przedstawiony na rys. 2.2/1. Po wykonaniu krystalizacji frakcyjnej otrzymuje się zwykle czyste kryształy jednego składnika, oraz ługi pokryształacyjne zawierające koncentrat drugiego składnika. Odparowanie ługów, a następnie krystalizacja z innego rozpuszczalnika może w wyniku doprowadzić do wydzielenia drugiego składnika mieszaniny. Szczególnymi przypadkami krystalizacji frakcyjnej mogą być:

1. Wykorzystanie różnicy szybkości krystalizacji składników A i B, przy takiej samej lub zbliżonej ich rozpuszczalności. Zróżnicowanie szybkości krystalizacji można osiągnąć np. przez zaszczerpienie roztworu dobrze ukształtowanymi kryształami jednego składnika mieszaniny.

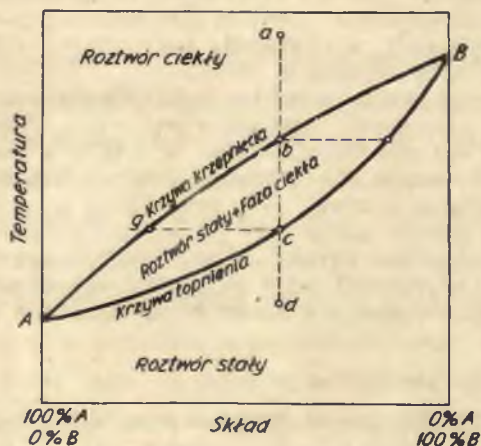
2. Frakcjonowane strącanie, które polega na dodawaniu do roztworu odpowiednio dobranego "nierozpuszczalnika", w takiej ilości, aby wytrącała się tylko niewielka część substancji. Cierpliwe kontynuowanie tego procesu może doprowadzić do rozdzielenia mieszaniny.

3. Przy odrobinie szczęścia lub przy wykorzystaniu znajomości wykresu fazowego, można spowodować, że składniki mieszaniny będą krystalizować z roztworu osobno, w postaci dobrze ukształtowanych kryształów o różnych postaciach krystalograficznych. W takim przypadku po wykonaniu krystalizacji można dokonać pod mikroskopem mechanicznego rozdziału obydwu składników.

W warunkach wspólnego laboratorium krystalizację frakcyjną prowadzi się stosunkowo rzadko, ponieważ znana jest wystarczająca ilość innych technik rozdzielczych, dających znacznie lepsze rezultaty.

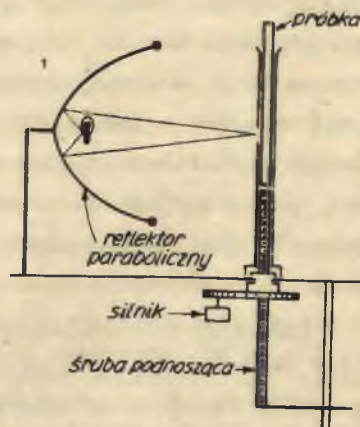
2.2.1.4. Krystalizacja ze stopu, topienie strefowe

Krystalizacja ze stopu, której szczególnym przypadkiem jest topienie strefowe, polega na wykorzystaniu różnicy w składach fazy ciekłej i będącej z nią w równowadze fazy stałej. Dla układu dwóch składników np. o całkowitej mieszalności w obydwu fazach (rys. 2.2/2), fazie stałej o składzie X_1 odpowiada w temperaturze T faza cie-



Rys. 2.2/2. Wykres fazowy

kła o składzie X_2 , wzbogacona w składnik o niższej temperaturze topnienia. Metoda przypomina więc rektyfikację, a ponieważ jedną z faz jest wysoko uporządkowany stan krystaliczny, uzyskuje się w ten sposób związki o bardzo wysokiej czystości. Tą metodą otrzymuje się np. materiały elektroniczne, w których ilość zanieczyszczeń nie przekracza $10^{-4}\%$. Na rysunku 2.2/3 przedstawiono zasadę działania aparatu do topienia strefowego. W celu oczyszczenia substancji metodą topienia strefowego, wstępnie oczyszczoną substancję umieszcza się w rurze szklanej odpowiednio dopasowanej do aparatu, po czym ostrożnie się ją topi przez ogrzewanie małym płomieniem palnika, tak aby wytworzyła się możliwie jednorodna faza ciekła pozbawiona pęcherzyków gazu. W razie potrzeby rurkę szklaną wypełnia się



Rys. 2.2/3. Prosty aparat do oczyszczania strefowego małych ilości substancji

gazem obojętnym lub zatapia w próżni. Następnie rurkę z substancją wkłada się do przewodnicy aparatu, nastawia się odpowiedni czas przesuwu oraz temperaturę spirali grzejnej. Szybkość przesuwu wynosi zwykle około 2 cm/h, a temperatura powinna być dobrana tak, aby strefa ciekła była możliwie jak najmniejsza. Aparat tak skonstruowano, że po przejściu całej rurki przez strefę ogrzewaną, następuje szybki, automatyczny powrót do pozycji wyjściowej i powtórzenie procesu. Automatyczne sterowanie aparatu umożliwia jego wielodniową pracę. Szkolnym przykładem może być oczyszczenie mieszaniny acetanilidu zanieczyszczonego 4% ilością p-aminoazobenzenu. Po 3-5 krotnym przejściu rurki przez strefę ogrzewaną można wizualnie (p-aminoazobenzon jest barwny) zaobserwować postęp oczyszczania. Po zakończeniu procesu można spektrofotometrycznie oznaczyć zawartości p-aminoazobenzenu w poszczególnych frakcjach, a następnie sporządzić wykres zależności ilości zanieczyszczenia od długości rurki.

Właściwie jedynym poważnym ograniczeniem stosowania metody jest trwałość związku w warunkach topienia strefowego. Związek poddawany takiej operacji musi oczywiście krzepnąć w realnym czasie. Często się bowiem zdarza, że substancja nie wykazuje żadnych tendencji do krzepnięcia, dlatego niektóre aparaty są wyposażone w urządzenia chłodzące, które wytwarzają strefę zimną po przejściu strefy gorącej. W takim przypadku jest konieczne użycie rury z bardzo dobrego szkła (najlepiej kwarcowej). Aby przyspieszyć szybkość oczyszczania aparat jest zwykle wyposażony naprzemiennie w kilka stref gorących i zimnych.

2.2.1.5. Związki klatratowe

Niektóre związki organiczne krystalizują w taki sposób, że w ich sieci krystalicznej pojawiają się regularne przestrzenie. Ponieważ wielkość tych przestrzeni jest ściśle uwarunkowana siecią krystaliczną, mogą się w nich "zmieścić" tylko cząsteczki innych związków o bardzo określonych wymiarach. Na przykład mocznik może krystalizować w sieci heksagonalnej, w której występują długie kanały zdolne pomieścić cząsteczki związków organicznych o prostych łańcuchach. Umożliwia to selektywne rozdzielanie tych związków od innych, które nie mogą się wbudować w podobny sposób do sieci krystalicznej ze względu na odmienną strukturę. Przykładami praktycznymi może być rozdzielanie mieszaniny pentanu i nonanu lub chlorobenzenu i czterobromku węgla.

Związek addycyjny nonan-mocznik

Do 30 ml nasyconego roztworu mocznika w metanolu dodaje się ostrożnie po ściankach naczynia około 4 ml mieszaniny 1:1 nonanu i pentanu. Prawie natychmiast na granicy faz rozpoczyna się krystalizacja i tworzą się białe igły związku klatratowego. Mieszanina ogrzana do 40 °C rekrytalizuje dając w wyniku pryzmatyczne kryształy czystego klatratu. Po odsączeniu poddaje się kryształy działaniu wody, co powoduje wydzielenie oczyszczonego nonanu.

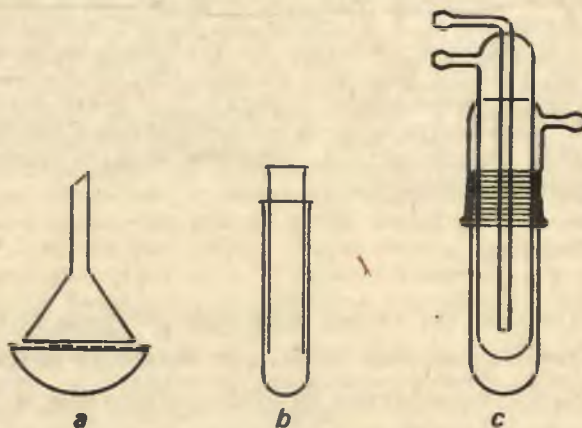
Rozdzielenie mieszaniny chlorobenzen-czterobromek węgla

Mieszaninę zawierającą 25 g chlorobenzenu i 3,5 g czterobromku węgla wytrząsa się mechanicznie przez kilkanaście godzin z 8 g sproszkowanego mocznika i 1 ml metanolu. Po tej operacji osad poddaje się sączeniu, a przesącz oznacza się ilościowo na zawartość chlorobenzenu (chromatografia gazowa). Dobrze odciśnięty osad związku addycyjnego mocznik-czterobromek rozkłada się przez działanie 60 ml gorącej wody. Po ochłodzeniu mieszaniny krystalizuje około 3 g czterobromku węgla, który odsącza się i przemywa wodą, a następnie suszy i oznacza temperaturę topnienia.

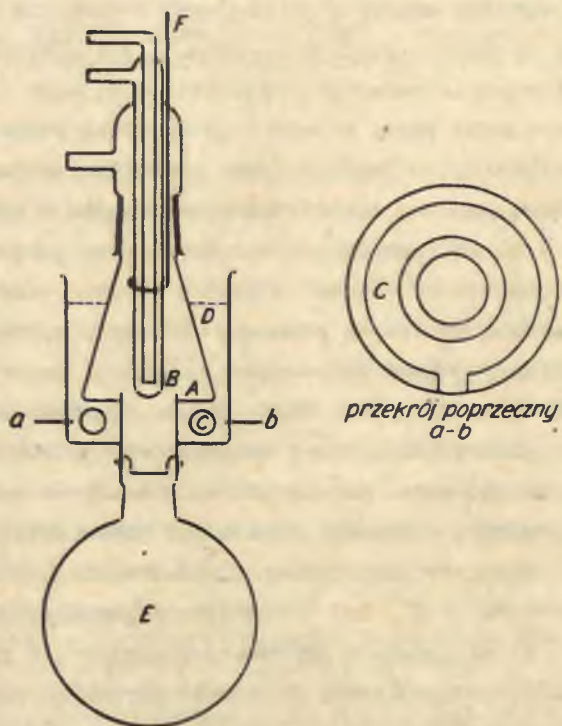
2.2.2. Sublimacja

Sublimacją nazywa się proces przejścia fazowego ze stanu stałego w stan pary z pominięciem fazy ciekłej. W potocznym rozumieniu sublimacja oznacza sposób oczyszczania związków, polegający na przeprowadzeniu stałej lub ciekłej substancji organicznej w stan pary, po czym spowodowanie krystalizacji z pominięciem fazy ciekłej. Sublimacja związku jest możliwa wtedy, gdy ciśnienie w układzie jest mniejsze niż prężność pary w punkcie potrójnym (rys. 2.1/1). Sublimacja jest cennym sposobem oczyszczania związków organicznych mającym w stanie stałym dostateczną prężność pary. Najważniejszą zaletą sublimacji jest wysoka czystość produktów, co jest związane z przejściem fazowym od układu bardzo rozproszonego do układu skondensowanego o dużym stopniu uporządkowania. Wyższość sublimacji nad krystalizacją jest spowodowana brakiem roztworu, który zawsze w pewnym stopniu zanieczyszcza kryształ. Przez analogię do innych równowag fazowych można zdefiniować temperaturę sublimacji, jako temperaturę, w której prężność pary nad substancją jest równa ciśnieniu zewnętrznemu. Oczywiście jest możliwe wykonanie sublimacji poniżej tej temperatury, jednak wówczas szybkość procesu jest bardzo mała. Ze względu na stosunkowo małą prężność pary nad ciałami stałymi, większość substancji organicznych poddaje się sublimacji pod znacznie zmniejszonymi ciśnieniami. Obniżenie ciśnienia do około $0,0133 \text{ Pa}$ (10^{-4} Tr) powoduje, że średnia droga swobodna jest porównywalna z odległością ogrzewacz-kondensator, a proces taki nosi nazwę sublimacji molekularnej. Obniżenie prężności pary (przez co zapobiega się także skraplaniu substancji) można również uzyskać przez przepuszczanie gazu obojętnego. Sposób ten stosuje się jednak tylko w uzasadnionych przypadkach. Najbardziej istotnymi niedogodnościami

sublimacji jest długi czas prowadzenia procesu oraz niemożność rozdzielania składników mieszaniny w przypadku, kiedy wszystkie sublimują.



Rys. 2.2/4. Proste zestawy do wykonania sublimacji



Rys. 2.2/5. Aparat do sublimacji preparatywnej

Tabela 2.2/I

Dane dotyczące niektórych związków organicznych

Związek	Temperatura topnienia °C	Sublimacja pod ciśnieniem 0,5-1 mm Hg		
		Temperatura kapeleli, °C	Czas, h	Wydajność, %
Naftalen	79	50	0,5	86
Kumaryna	68	40	2,8	100
Acetanilid	113	70	2,25	99,8
Jodoform	119	75	0,5	97
β-Naftol	122	75	1,25	99,6
Kwas benzoesowy	120	80	0,75	99,9
Bezwodnik ftalowy	129	80	2,5	99,5
Kwas cynamonowy	132	90	2,25	99,7
Mocznik	132	95	3,25	99,2
Atropina	114	85	42	99,2
Antracen	215	100	5	99,1
Kwas acetylosalicylowy	135	105	21	99,7
Izatylna	200	110	10	99,7
Cholesterol	145	130	7	99,5
Sacharyna	224	150	1,5	99,9
Alizaryna	285	180	9	99,7

Sublimację niewielkiej ilości substancji organicznej można wykonać korzystając z dowolnie wymyślonego przez siebie urządzenia. Przykłady prostych zestawów do wykonania sublimacji przedstawia rys. 2.2/4. Przeprowadzenie sublimacji na skalę preparatywną wymaga użycia bardzo starannie zestawionej aparatury. Praktyczny i łatwy w obsłudze zestaw do sublimacji 5-100 g substancji przedstawiono na rys. 2.2/5.

Za pomocą lejka z długą nóżką wsypuje się do pojemnika A odważoną ilość substancji, po czym rozmieszcza się ją równomiernie w pojemniku. Następnie uszczelnia się starannie wszystkie szlify smarem próżniowym, podłącza się pompę próżniową i włącza dopływ czynnika chłodzącego. Łażnię olejową D ogrzewa się spiralą elektryczną zasilaną przez autotransformator regulując temperaturę tak, aby była ona mniejsza o 20-30° od temperatury topnienia (wyznaczyć przed wykonaniem sublimacji!), a szybkość sublimacji niezbyt duża, aby pary substancji nie porywały cząstek fazy stałej. Substancja kondensuje w postaci krystalicznej na chłodnicy, z której przenosi się ją do odbieralnika E za pomocą specjalnego zgarniacza F. Po zakończeniu procesu

aparaturę chłodzi się i wpuszcza powietrze, po czym waży się produkt, określa jego czystość oraz oblicza wydajność sublimacji.

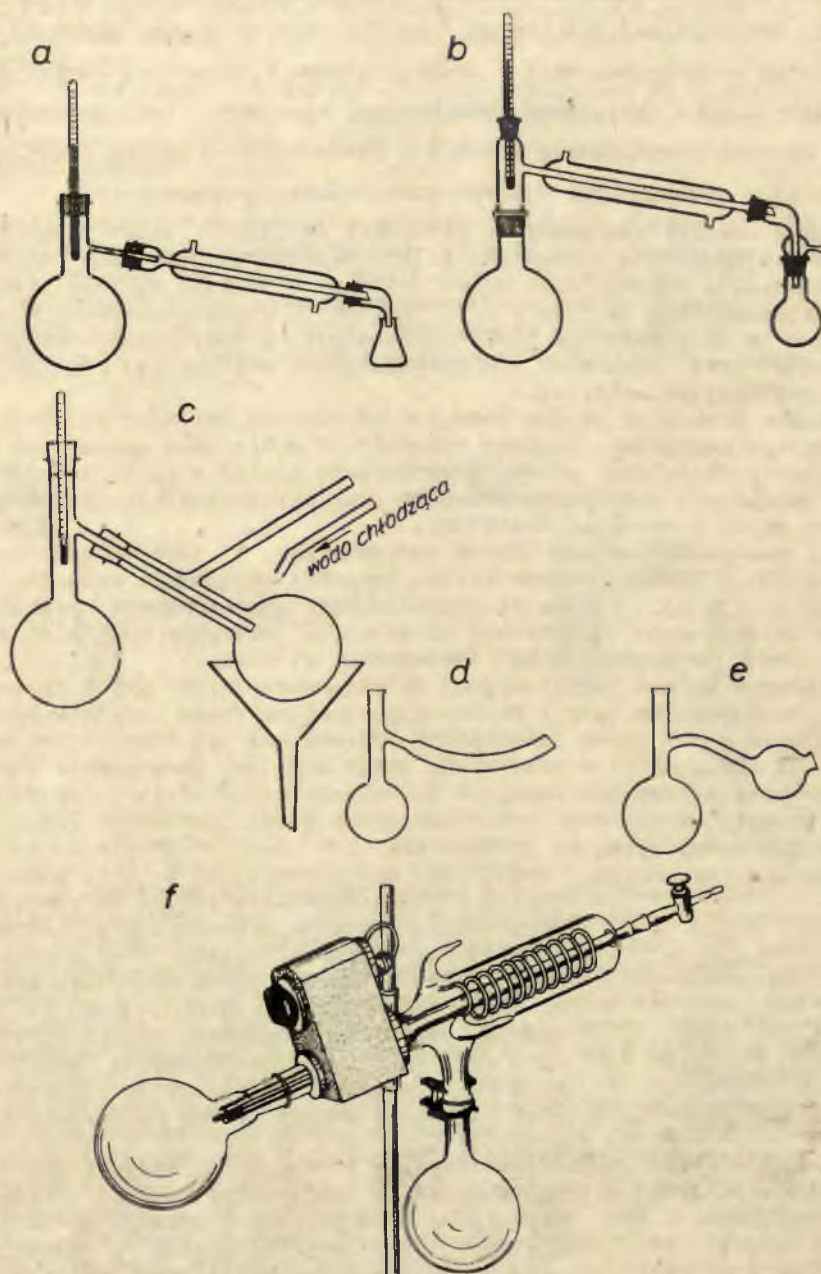
Aby uzmysłowić czytelnikowi jakie korzyści może dać oczyszczanie przez sublimację, a także pokazać, że proces ten jest możliwy do wykonania także dla substancji, co do których uważa się powszechnie, że nie sublimują, przedstawiono w tabeli 2.2/1 przykłady związków oczyszczanych przez sublimację wraz z najważniejszymi parametrami procesu.

2.2.3. Destylacja

Destylacją nazywa się proces polegający na przeprowadzeniu substancji w stan pary, a następnie skropleniu par i zebraniu skroplonej cieczy w innym naczyniu. Destylacja niekoniecznie musi się odbywać przez wrzenie cieczy (wystarczy stałe utrzymywanie różnicy temperatur kotła destylacyjnego i chłodnicy), jednak najczęściej wykonuje się ją w temperaturze wrzenia cieczy ze względu na znacznie wyższe współczynniki wymiany masy i ciepła w tej temperaturze. Celem destylacji jest najczęściej oczyszczenie substancji lub rozdzielenie mieszaniny związków, ale może być też odparowanie rozpuszczalnika lub oznaczenie temperatury wrzenia. Destylacja jest jednym z najstarszych i najczęściej stosowanych procesów fizycznych w chemii organicznej. Wprawdzie nie jest ona tak skuteczna jak krystalizacja, ale z powodu wielu innych zalet, takich jak: prostota wykonania, duża uniwersalność i duża szybkość (szczególnie w przeliczeniu na jednostkę objętości aparatu), jest ona chętnie stosowana nie tylko dla cieczy, ale również dla niektórych niskotopliwych substancji stałych oraz skroplonych gazów. Ze względów metodologicznych można podzielić destylację na kilka rodzajów, które będą omówione w dalszym ciągu tego rozdziału.

2.2.3.1. Destylacja prosta

Destylacją prostą (zwykłą) nazywa się taką, podczas której skroploną parę (destylat) odbiera się w jednej, lub kilku porcjach (frakcjach). Stosuje się ją do rozdzielania mieszanin, w których tylko jeden składnik jest lotny lub temperatury wrzenia składników różnią się w sposób zasadniczy (co najmniej 80°), bądź do odparowania rozpuszczalnika z roztworu. Destylacja prosta daje także informacje o tem-



Rys. 2.2/6. Zestawy do destylacji prostej: a) zmontowany przy pomocy korków; b) zestaw szlifowy; c) dla cieczy o wysokiej temperaturze wrzenia; d) i e) dla cieczy łatwo krzepnących; f) wyparka rotacyjna

peraturze wrzenia substancji. Podczas wykonywania destylacji prostej dzieli się destylat najczęściej na trzy frakcje: przedgon (zawierający łatwotne zanieczyszczenia), frakcję główną (koncentrat oczyszczanego związku) oraz tzw. pogon (zawierający niewielką ilość zanieczyszczeń o wyższej temperaturze wrzenia). Pozostałość w kolbie destylacyjnej zawiera nietlone lub trudnolotne zanieczyszczenia.

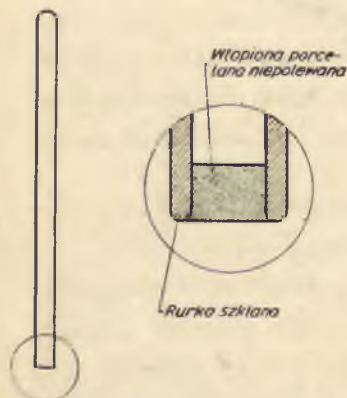
Typowe zestawy aparatury do wykonania destylacji prostej składają się z następujących elementów: kolba, nasadka destylacyjna, termometr, chłodnica i odbieralnik. Kilka typowych zestawów do destylacji prostej przedstawiono na rys. 2.2/6. Wielkość i rodzaj aparatury muszą być dobrane w zależności od ilości substancji, przewidywanej temperatury wrzenia oraz własności fizykochemicznych substancji. Pomocne tu mogą być następujące wskazówki:

- Kolba destylacyjna nie może być wypełniona bardziej niż do $\frac{2}{3}$ jej nominalnej objętości. Większe wypełnienie kolby może spowodować zanieczyszczenie destylatu przez przerzucenie cieczy z kolby do odbieralnika związane z gwałtownym wrzeniem lub pienieniem się substancji, a niekiedy nawet rozerwanie aparatury.

- Do destylacji należy używać sprawdzonego i dopasowanego termometru. Kulka z cieczą termometryczną musi być całkowicie omywana przez pary substancji (nieprzestrzeganie tego stanowi źródło poważnych błędów w odczytywaniu temperatury wrzenia), a termometr musi mieć zakres dopasowany do przewidywanej temperatury wrzenia.

- Ciecz w kolbie destylacyjnej należy zabezpieczyć przed przegrzaniem. Przegrzaniem cieczy nazywa się zjawisko braku wrzenia pomimo osiągnięcia przez ciecz temperatury wyższej niż jej temperatura wrzenia. Jest to związane z trudnościami jakie napotyka powstawanie nowej fazy, a głównie działaniem napięcia powierzchniowego cieczy. Aby mogło nastąpić wrzenie cieczy jest konieczna pewna ilość "zarodków" fazy parowej. Najprostszym sposobem wytworzenia ich jest wrzucenie do kolby tzw. kamyczków wrzennych (kawałeczki niepolewanej porcelany, pumeks itp.), których działanie polega na powolnym wydzielaniu drobnych pęcherzyków powietrza podczas ogrzewania. Załączki fazy parowej można także wytwarzać przez przepuszczanie niedużego strumienia gazu obojętnego lub używając odpowiednio wykonaną kapilarę wrzenną (rys. 2.2/7). Dobrym sposobem zapobiegającym przegrzewaniu cieczy jest stosowanie mieszania mechanicznego (mieszadło magnetyczne).

- Rodzaj i długość chłodnicy powinny być dobrane do temperatury wrzenia cieczy. Dla cieczy o temperaturze wrzenia do 30°C najlepiej jest użyć chłodnicy o płaszczu chłodzonym mieszaniną chłodzącą (np. aceton - stały CO_2), od 30°C do 150°C chłodnicy z płaszczem wodnym, a powyżej 150°C sto-

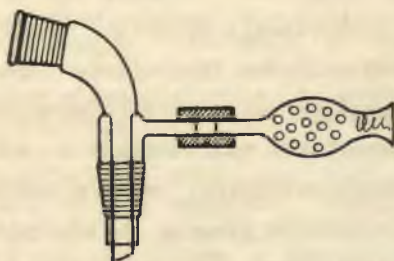


Rys. 2.2/7. Kapilara wrzenna

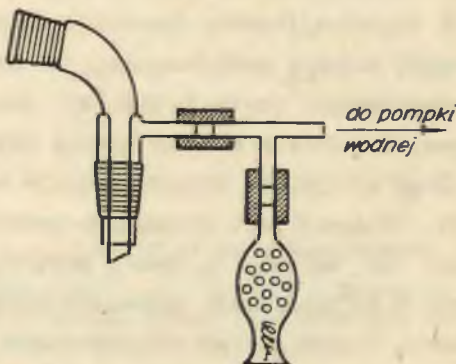
suje się zwykle chłodnice powietrzne, ze względu na duże naprężenia, na jakie jest narażone szkło ogrzane do tych temperatur.

- Aparatura powinna być dobrana wielkością do ilości substancji. Użycie zbyt dużej aparatury powoduje znaczne straty ze względu na dużą powierzchnię szkła zwilżanego warstewką cieczy.

- Połączenie aparatury z atmosferą powinno być w razie potrzeby odpowiednio zabezpieczone. W przypadku destylacji cieczy higroskopijnej stosuje się rurkę ze środkiem wiążącym wilgoć (rys. 2.2/8). Jeżeli destyluje się ciecz, która w czasie ogrzewania wydziela niebezpieczne gazy lub pary, należy zastosować odpowiedni absorber, lub w ostateczności podłączyć aparaturę do pompki wodnej przez T-rurkę (rys. 2.2/9).



Rys. 2.2/8



Rys. 2.2/9

- Aparatura do destylacji musi być porządnie zestawiona i szczelna, a jej wnętrze musi być koniecznie połączone z atmosferą.

Po zestawieniu odpowiedniej aparatury napełnia się kolbę destylacyjną cieczą (kamyczki wrzenne!), po czym rozpoczyna ogrzewanie obserwując jednocześnie zachowanie cieczy. Po rozpoczęciu wrzenia cieczy, reguluje się tempo ogrzewania tak, aby ciecz łagodnie wrzała, a szybkość destylacji nie przekraczała od 1 do 3 kropli na sekundę. W chwili, kiedy pierwsza kropla destylatu spadnie do odbieralnika, rozpoczyna się zapisywanie przebiegu destylacji, najlepiej na uprzednio przygotowanym wykresie, na którym na osi Y nanosi się temperaturę wrzenia, na osi X zaś objętość destylatu, lub jeżeli pomiar objętości nie jest możliwy - czas destylacji. Obserwację i zapis temperatury wrzenia należy wykonywać tak często jak to tylko jest możliwe i potrzebne. Notowanie przebiegu destylacji na wykresie daje możliwość dokładnej, bieżącej obserwacji $\Delta T/\Delta V$, co jest miarą czystości i jednorodności frakcji. Pozwala na wymianę odbieralnika w najodpowiedniejszym czasie, tzn. wtedy, gdy w sposób wyraźny zaczyna się zmieniać temperatura wrzenia. Destylację kończy się, gdy ciecz mimo ogrzewania nie destyluje, pamiętając przy tym, że nie należy nigdy des-

tylować do "sucha", ponieważ można doprowadzić do niekontrolowanego rozkładu pozostałości w kolbie destylacyjnej. Po przedestylowaniu substancji poszczególne frakcje się waży, oznacza ich czystość (mierząc stałe fizyczne, lub chromatograficznie) i oblicza wydajność. Z wykresu destylacji odnotowuje się temperatury wrzenia poszczególnych frakcji.

2.2.3.2. Destylacja frakcyjna i rektyfikacja

O destylacji frakcyjnej można mówić wtedy, gdy destylat dzieli się na większą ilość frakcji na podstawie ich temperatur wrzenia. Każdą frakcją można poddać kolejnej destylacji, po czym połączyć frakcje o zbliżonych temperaturach wrzenia i proces powtórzyć ponownie. W niektórych przypadkach można w ten sposób doprowadzić do dość dobrego rozdzielenia mieszaniny substancji. Ten długi i skomplikowany sposób destylacji można uprościć przez zastosowanie tzw. deflegmatora lub lepiej kolumny destylacyjnej, na których jednocześnie zachodzi wiele jednostkowych procesów wymiany masy i ciepła między fazą ciekłą i parową. Zasadnicza różnica między kolumną destylacyjną a deflegmatorem polega na tym, że kolumna pracuje adiabatycznie, a tzw. orosienie (powrót, flegma) jest wytwarzane przez dodatkową chłodnicę, po czym zawracane do kolumny w sposób kontrolowany za pomocą głowicy destylacyjnej. W deflegmatorze natomiast orosienie jest wytwarzane przez wykroplenie części par na chłodniejszych od nich ściankach deflegmatora. Proces destylacji z kolumną destylacyjną nazywa się rektyfikacją. Trzeba pamiętać, że samo użycie kolumny nie decyduje o zakwalifikowaniu destylacji jako rektyfikacji. Istotna różnica między destylacją zwykłą (jej szczególnym przypadkiem jest destylacja frakcyjna) a rektyfikacją polega na tym, że w destylacji zwykłej w ruchu jest tylko faza parowa, podczas gdy w rektyfikacji w ruchu są dwie fazy: ciekła i parowa, i to w dodatku w przeciwnym kierunku. Często się zdarza, że eksperymentator o tym zapomina i chcąc znacznie przyspieszyć tempo destylacji zamienia kolumnę destylacyjną w przewód parowy. Oczywiście szybkość destylacji znacznie wzrośnie, ale nie będą na kolumnie zachodziły jednostkowe procesy wymiany masy i ciepła, wobec tego będzie to niemal destylacja zwykła.

Aby zrozumieć działanie kolumny destylacyjnej rozpatrzmy układ dwóch cieczy mieszających się w dowolnych stosunkach, w którym oddziaływanie międzycząsteczkowe różnych substancji jest podobne do od-

działywania między cząsteczkami czystych składników. Prężność par nad takim układem jest funkcją składu cieczy i opisuje ją prawo Raoula:

$$P_A = P_{OA} X_A$$

P_A - cząstkowa prężność składnika A,

P_{OA} - prężność pary czystego składnika,

X_A - ułamek molowy składnika A w roztworze.

Wykres fazowy takiej mieszaniny przedstawiono na rys. 2.2/10. Cieczy o składzie X_1 , odpowiada para o składzie Y_1 , wzbogacona w składnik o niższej temperaturze wrzenia, czyli o większej lotności. Skroplenie pary o składzie Y_1 daje ciecz, której w równowadze odpowiada para o składzie Y_2 jeszcze bardziej wzbogacona w składnik niższej wrzący. Ilustruje to możliwość rozdzielania takiej mieszaniny przez wielokrotnie powtarzaną destylację frakcyjną lub rektyfikację. Zasadniczym parametrem określającym taką możliwość jest tzw. lotność względna, którą definiuje się jako stosunek prężności par składników w temperaturze destylacji. Z definicji lotności względnej i prawa Raoula można wyprowadzić równanie wyrażające zależność między względnym stężeniem składnika bardziej lotnego w parze i cieczy:

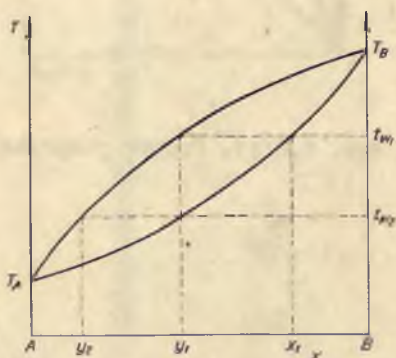
$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x}, \quad \alpha = \frac{P_{OA}}{P_{OB}}$$

α - lotność względna.

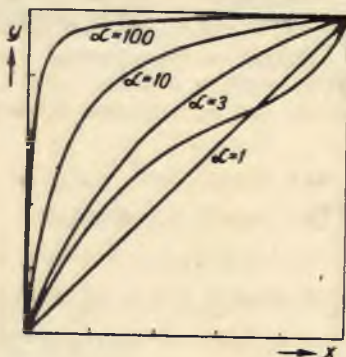
Rozdzielenie dwóch składników jest możliwe tylko wtedy, gdy $\alpha \neq 1$. Na rysunku 2.2/11 przedstawiono zależność składu pary od składu cieczy dla dwuskładnikowych mieszanin o różnych α . Oczywiście n-krotne powtórzenie skraplania i destylacji jest opisane równaniem:

$$\frac{y_n}{1-y_n} = \alpha^n \cdot \frac{x_1}{1-x_1}$$

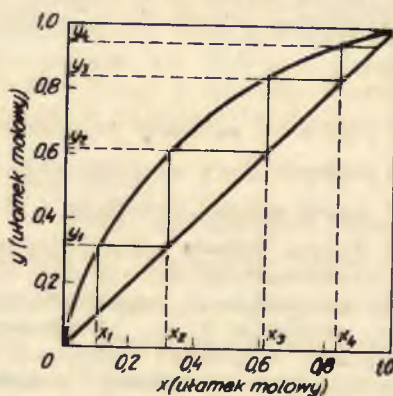
Proces ten można zilustrować wykresem na rys. 2.2/12. Obrazuje to potęgujące działanie kolumny destylacyjnej, a wykładnik potęgowy jest ilością jednostkowych, równowagowych wymian masy i ciepła, czyli liczbą tzw. pótek teoretycznych kolumny. Na rysunku 2.2/13 przedstawiono wykresy destylacji mieszaniny benzenu i toluenu. Krzywa A jest krzywą destylacji zwykłej, krzywa B natomiast obrazuje przebieg desty-



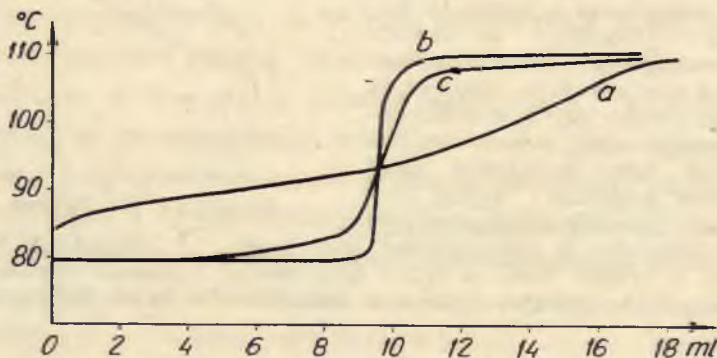
Rys. 2.2/10. Wykres fazowy



Rys. 2.2/11. Krzywe równowagi



Rys. 2.2/12

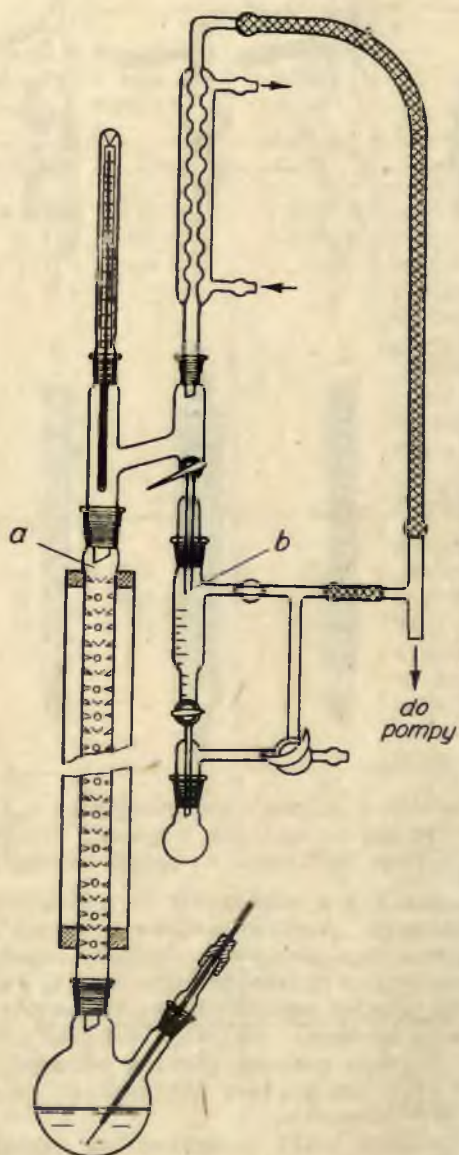


Rys. 2.2/13. Krzywe wrzenia mieszaniny benzen-toluen

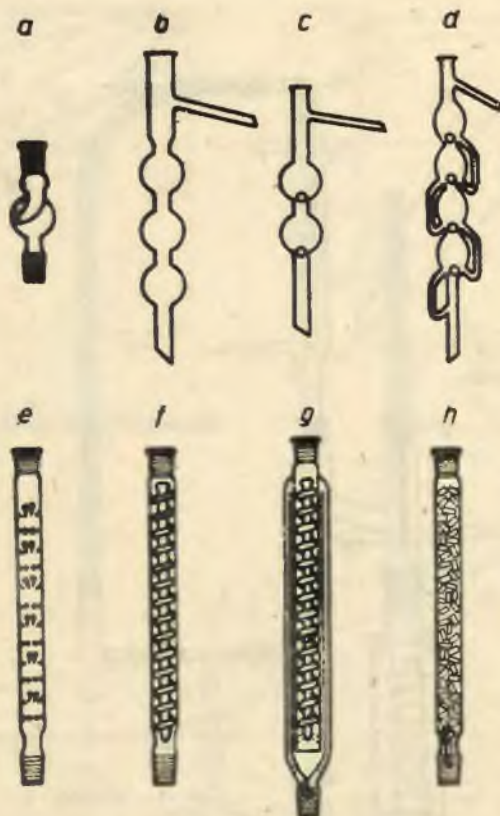
lacji z zastosowaniem deflegmatora o nominalnej ilości póltek teoretycznych równej 12, zaś krzywa C ilustruje przebieg rektyfikacji z kolumną o 12 pólkach teoretycznych przy stosunku orosienia (liczbie powrotu) równym 10.

Aparatura do rektyfikacji składa się z: kolby destylacyjnej do odparowania cieczy (tzw. surówki), kolumny (w przypadku destylacji frakcyjnej deflegmatorów), głowicy kolumny i odbieralnika. Typowy zestaw do wykonania rektyfikacji przedstawiono na rys. 2.2/14. Sprawność rozdzielczą jest zależna w głównej mierze od właściwego doboru kolumny destylacyjnej. Kilka typowych kolumn destylacyjnych przedstawiono na rys. 2.2/15, a ich charakterystykę w tabeli 2.2/II. Pracę kolumny destylacyjnej charakteryzują następujące parametry:

1. Ilość póltek teoretycznych. Jest ona synonimem możliwości rozdzielczych kolumny. Można ją obliczyć w sposób przybliżony metodą graficzną (rys. 2.2/12) znając eksperymentalne stężenia fazy ciekłej i gazowej (pary). Kolumna nie ma stałej liczby póltek teoretycznych, po-



Rys. 2.2/14. Aparatura do rektyfikacji



Rys. 2.2/15. Deflegmatory i kolumny destylacyjne: a, b, c i d) deflegmatory jedno- i wielokulkowe; e) kolumna Vigreux; f) kolumna Widmera; g) kolumna Duftona; h) kolumna Hempła

nieważ liczba ta zmienia się w zależności od rodzaju mieszaniny, ciśnienia, obciążenia kolumny, stosunku orosienia oraz sprawności izolacji termicznej (kolumna musi pracować adiabatycznie).

2. Stosunek orosienia (liczba powrotu - R_D). Jest to liczba wyrażająca stosunek ilości cieczy zawróconej do kolumny do ilości odebranego destylatu. Najlepszą sprawność uzyskuje kolumna przy $R_D = \infty$. Zadanie regulacji liczby powrotu spełnia głowica kolumny. Należy zaznaczyć, że orosienie powinno mieć temperaturę zbliżoną do temperatury równowagowej (nie powinno być "zimne").

3. Obciążenie kolumny. Jest to maksymalna szybkość destylacji (ml/h), którą można osiągnąć na danej kolumnie bez spadku jej zdolności rozdzielczych. Kolumny powinny pracować nieco poniżej tego parametru.

4. Zatrzymanie kolumny. Jest to ilość cieczy koniecznej do zwilżenia powierzchni czynnej kolumny. Parametr ten jest związany z objętością cieczy, jaką można wydajnie przedestylować używając określoną kolumnę. Mając do dyspozycji niewielką ilość cieczy należy wybrać kolumnę o małym zatrzymaniu. W niektórych przypadkach, w celu podwyż-

Tabela 2.2/II

Rodzaje kolumn

Rodzaj kolumny	Średnica (mm)	Obciążenie (ml/h)	Wysokość równoważna półce teoret. (cm)	Uwagi
1	2	3	4	5
Pusta rura ✓	24 6 6	400 115 10	15 15 1,7	mała pojemność operacyjna i mały spadek ciśnienia; nadaje się dobrze do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i do destylacji w skali półmikro; mała sprawność, wyjątkowo niskie obciążenie i dlatego dobra sprawność trudna do uzyskania; sprawność obniża się wraz ze wzrostem średnicy
Kolumna Vigreux ✓	24 12 12	510 294 54	11,5 7,7 5,4	podobne dane, jak dla pustej rury, ale dzięki większej powierzchni nieco lepsza sprawność, większa pojemność operacyjna i spadek ciśnienia; nadaje się do destylacji pod mniejszym ciśnieniem i w skali półmikro
Kolumna wypełniona kulkami szklanymi 3 x 3 mm me		100...800	6,0	pod zwykłym ciśnieniem dopuszczalne duże obciążenie; sprawność w dużej mierze niezależna od obciążenia; duża pojemność operacyjna; nieodpowiednia do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i w skali półmikro
Kolumna wypełniona siodełkami (porcelana) 4 x 4 ✓ 6 x 6 ✓	30 30	400 400	5,3 8,2	lepiej nadaje się do destylacji pod lekko obniżonym ciśnieniem niż inne wyliczone tu kolumny z wypełnieniem (małe opory przepływu); dopuszczalne duże obciążenie; duża pojemność operacyjna

1	2	3	4	5
Kolumna wypełniona pierścieniami Raschiga 4,5 x 4,5 mm	24 24 24	600 500 400	8,2 7,6 7,0	najmniejsza sprawność spośród wszystkich wypełnień; nie nadaje się do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem; duża pojemność operacyjna
Kolumna wypełniona spiralami brunszwickimi 2 x 2 mm 4 x 4 mm	24 24	500 500	1,95 2,86	duża sprawność; dopuszczalne mierne obciążenie; duży spadek ciśnienia; duża pojemność operacyjna
Kolumna Bruuna, 20 półek prakt.	25	400	15 półek teoretycznych	nadaje się do destylacji większych ilości (więcej niż 1 l) pod zwykłym ciśnieniem; nie nadaje się do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem; dopuszczalne duże obciążenie
Kolumna z wirującą wstęgą	5	50...100	ok. 2,5	nadaje się do celów analitycznych i w skali półmikro; bardzo mała pojemność operacyjna i bardzo mały spadek ciśnienia; nadaje się dobrze do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

szenia wydajności rektyfikacji dodaje się celowo do surówki większą ilość trudniej lotnej substancji trzeciej, której zadaniem jest właśnie zwilżenie powierzchni czynnej kolumny w czasie destylacji (substancja ta może również korzystnie zmieniać lotność względną, co prowadzi do polepszenia rozdziału).

5. Spadek ciśnienia na kolumnie. Parametr ten jest miarą oporów przepływu pary i cieczy przez kolumnę. Przy znacznych spadkach ciśnienia na kolumnie temperatura w kolbie destylacyjnej może osiągnąć wartość wyższą od temperatury rozkładu substancji.

Po dokonaniu wyboru kolumny i zestawieniu aparatury, napełnia się kolbę destylacyjną cieczą (kamyczki wrzenne!), a następnie rozpoczyna ogrzewanie kolby przy zamkniętym odbiorze destylatu ($R_D = \infty$). Podczas ogrzewania obserwuje się ustalanie równowagi pracy kolumny regulując odpowiednio ogrzewanie płaszcza i kolby. Po ustaleniu równowagi należy ustawić wybrany stosunek oroczenia, tak aby szybkość des-

tylacji i rozdział były optymalne. Dobrze wyposażone aparaty do rektyfikacji są sterowane elektronicznie, co zapewnia automatyczne sterowanie ogrzewania kolby i płaszczu kolumny oraz regulację liczby powrotu. Następnie rozpoczyna się odbieranie destylatu, nanosząc jednocześnie wszystkie parametry pracy kolumny na uprzednio przygotowany wykres. W przypadku dzielenia destylatu na frakcje o różnych objętościach, można zapisywać przebieg rektyfikacji w odpowiednio przygotowanej tabeli, w której notuje się: temperatury wrzenia, kolby, żaźni oraz odpowiednich segmentów kolumny, objętość destylatu, stosunek orosienia oraz czas bieżący destylacji, a po zakończeniu destylacji również odpowiednie stałe fizyczne i oznaczone składy frakcji. Aparaturę wyje się przez przedestyłowanie odpowiedniego, niskowrzącego rozpuszczalnika, po czym suszy strumieniem ciepłego powietrza. Niedopuszczalne jest mycie aparatury wodą.

Do wykonania destylacji frakcyjnej z deflegmatorem zestawia się najczęściej podobną aparaturę. Deflegmator izoluje się przez owinięcie go tkaniną azbestową (nie jest to konieczne, jeżeli jest on umieszczony w płaszczu próżniowym), po czym wykonuje destylację w podobny sposób, jak to opisano wyżej, z tą różnicą że stosunek orosienia reguluje się szybkością destylacji lub stosując tzw. "palec chłodzący", którego zadaniem jest wykroplenie części par, celem wytworzenia odpowiedniej ilości orosienia. Użycie deflegmatora bez częściowego skraplania par i zwracania orosienia bardzo pogarsza sprawność rozdziału. Stosunek orosienia określa się licząc krople spadające do kolby destylacyjnej i do odbieralnika. Zarówno w przypadku rektyfikacji, jak i destylacji frakcyjnej wygodnie jest używać odbieralnika pośredniego, np. Anschutza-Thielego, którego wygląd i zasadę działania omówiono w następnym punkcie.

2.2.3.3. Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem

Wielu związków organicznych nie można przedestyłować pod ciśnieniem normalnym, ponieważ rozkładają się częściowo lub całkowicie przed osiągnięciem temperatury wrzenia. W takich przypadkach stosuje się destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, co pozwala na obniżenie temperatury wrzenia (patrz pkt 2.1.2) poniżej temperatury ich rozkładu. Innym, często stosowanym przypadkiem wykonywania destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem jest odparowywanie rozpuszczalnika z roztworu. Bardzo rzadko natomiast prowadzi się destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w innym celu. Czasami można np. rozdestylować mieszaninę azeotropową, której skład jest zależny od ciśnienia. Stosując destylację lub rektyfikację pod zmniejszonym ciśnieniem należy pamiętać o tym, że na ogół wraz ze zmniejszeniem się ciśnienia, maleje różnica między temperaturami wrzenia składników oraz znacznemu zmniejszeniu ulega gęstość pary nasyconej, a więc spada szybkość destylacji. Z tych powodów należy ten

sposób destylacji stosować tylko wtedy, gdy jest to koniecznością, a jeżeli się już stosuje, to należy destylować pod ciśnieniem najwyższym, jakie jest możliwe. Konieczne jest także uświadomienie sobie, że do przepływu par z kolby do odbieralnika jest potrzebny pewien gradient ciśnienia, wynikający z praw przsplywu. Z tych powodów do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem należy używać pomp charakteryzujących się dobrymi wydajnościami, bo w przeciwnym wypadku destylacja może trwać bardzo długo. Wpływ gradientu ciśnienia na szybkość destylacji bardzo dobrze ilustruje tabela 2.2/III. Należy także pamiętać o tym, że każda kolumna destylacyjna pracująca pod zmniejszonym ciśnieniem ma dużo mniejszą liczbę póltek teoretycznych, niż pod ciśnieniem normalnym. Jeżeli wobec tego zasadniczej zmianie nie ulegną lotności względne składników mieszaniny, to nie należy oczekiwać rozdziału lepszego niż pod ciśnieniem normalnym.

T a b e l a 2.2/III

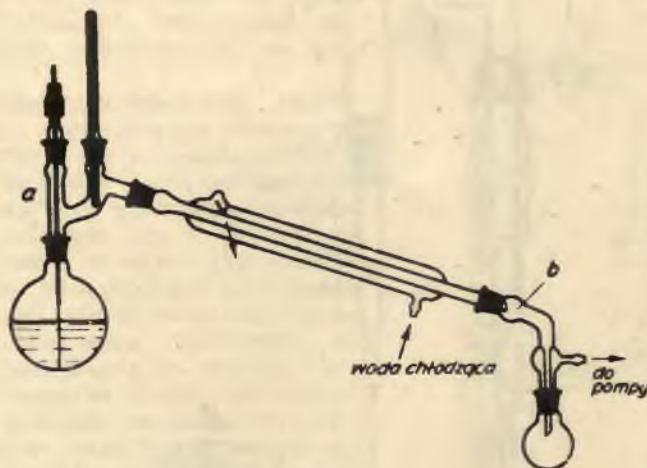
Wpływ gradientu ciśnienia na szybkość destylacji

Gradient ciśnienia		Czas destylacji 1 g substancji
Pa	mm Hg	
1333	10	0,5 min.
133,3	1	1,0 h
13,33	0,1	1 tydzień
1,333	0,01	2 lata
0,1333	0,001	40 lat

Zasadnicze elementy aparatury do destylacji czy rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem są takie same, jak do destylacji pod ciśnieniem normalnym. Obowiązują również podobne zasady prowadzenia procesu. Wszelkie różnice wynikają z wytworzenia w aparaturze ciśnienia mniejszego niż normalne. Typowy zestaw aparatury do wykonywania destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem przedstawiono na rys. 2.2/16. Podczas zestawiania aparatury do wykonywania destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem należy się kierować następującymi uwagami:

- Do destylacji próżniowej należy używać wyłącznie kolb okrągłodennych lub naczyń wykonanych specjalnie do prac pod zmniejszonym ciśnieniem.

- Aparatura musi być szczelna, a złącza szlifowe starannie nasmarowane specjalnym smarem próżniowym. Duże nieszczelności uniemożliwiają wykonanie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, drobne nieszczelności natomiast są przyczyną poważnych kłopotów podczas prowa-

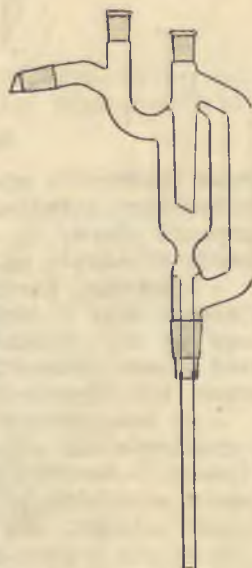


Rys. 2.2/16. Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

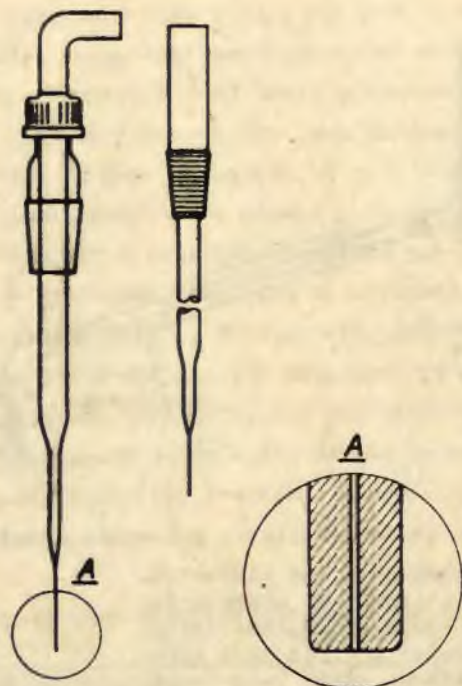
dzenia procesu, polegających na niekontrolowanych zmianach ciśnienia w aparaturze, w związku z czym substancja chwilami destyluje bardzo energicznie i ciecz jest przetrzucana do odbieralnika, albo nie destyluje wcale.

- Do zwykłej destylacji próżniowej należy używać nasadki Claisena, która zapobiega zanieczyszczeniu destylatu wskutek porywania cząstek cieczy przez przepływającą parę, a ponadto umożliwia łatwe zainstalowanie kapilary wrzonnej. W przypadku destylacji cieczy ulegających silnemu pienieniu należy dodać parę kropli substancji antypieniającej lub zastosować specjalną nasadkę (rys. 2.2/17).

- Podczas destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem ciecz ulega szczególnie łatwo przegrzaniu, ponieważ gaz zawarty w cieczy (stanowiący zarodki fazy parowej) jest z niej szybko usuwany wskutek istniejącego w aparaturze podciśnienia. Z tego samego powodu nie jest skuteczne stosowanie kamyczków wrzennych. Przegrzewaniu cieczy podczas destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem zapobiega się przez użycie specjalnej kapilary wrzonnej (rys. 2.2/18), wykonanej z odpowiedniej, grubościennej rurki z nietopliwego szkła. Rurkę szklaną wyciąga się w płomieniu palnika tak, aby średnica jej części kapilarnej była jak najmniejsza. Poprawnie wyciągnięta kapilara ma taką średnicę, że po włączeniu próżni (przed ogrzaniem cieczy!) wydobywają się z niej po-



Rys. 2.2/17. Nasadka destylacyjna zapobiegająca przetrzucaniu cieczy do odbieralnika



Rys. 2.2/18. Kapilary wrzenne

jedyncze pęcherzyki powietrza. W razie konieczności przepuszcza się przez kapilarę strumień gazu obojętnego. Innym sposobem zapobiegania przegrzania cieczy w czasie destylacji próżniowej jest zastosowanie sprawnego mieszania np. mieszadłem magnetycznym.

- Aparaturę łączy się z manometrem i pompą próżniową za pomocą specjalnych węży próżniowych. Muszą one mieć odpowiedni przekrój i nie powinny być zbyt długie. Użycie bardzo długich lub cienkich węży daje znaczne spadki ciśnienia, co powoduje że ciśnienie odczytane na manometrze nie odpowiada ciśnieniu w aparaturze.

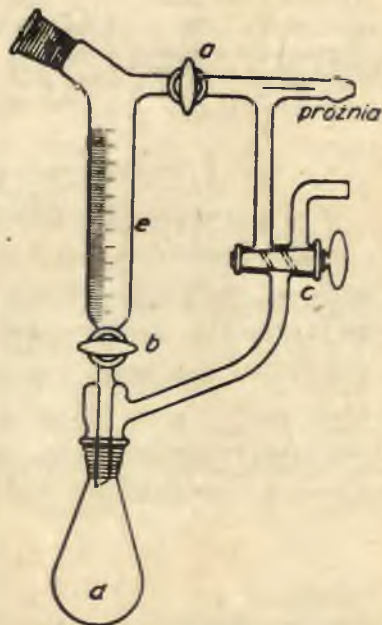
- Po zmontowaniu aparatury należy sprawdzić jej szczelność. W tym celu uruchamia się pompę próżniową i manometr, po czym po ustaleniu się wskazania manometru zamyka się kurek pompy próżniowej i obserwuje wskazania manometru. Jeżeli w ciągu minuty ciśnienie nie ulegnie zasadniczym zmianom, to aparaturę można uznać za szczelną.

- Należy zawsze pamiętać o tym, aby kurek manometru był włączany tylko w momencie odczytywania ciśnienia, ponieważ w przeciwnym razie można łatwo zniszczyć manometr przez przypadkowe wpuszczenie powietrza do układu.

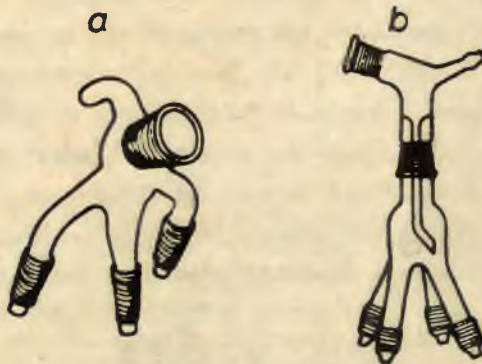
- Jeżeli przewiduje się konieczność podzielenia destylatu na frakcje, należy użyć odpowiedniego przedłużacza. Najlepszy do tego celu jest odbieralnik pośredni Anschutza-Thielego (rys. 2.2/19), który umożliwia podział destylatu na frakcje, bez konieczności przerywania destylacji pod mniejszym ciśnieniem. Często stosuje się innego ty-

pu przedłużacze i odbieralniki, umożliwiające podział destylatu na ograniczoną ilość frakcji. Przykłady takich rozwiązań przedstawiono na rys. 2.2/20.

Po zestawieniu aparatury napełnia się kolbę destylacyjną cieczą, po czym natychmiast włącza pompę próżniową, aby nie dopuścić do wciągnięcia cieczy do kapilary wrzennej. Ogrzewanie kolby rozpoczyna się dopiero wtedy, gdy w aparaturze osiągnie się ciśnienie nominalne. Wcześniejsze ogrzewanie może spowodować gwałtowne wrzenie substancji po obniżeniu ciśnienia do odpowiedniej wartości, co kończy się zwykle przerzuceniem cieczy do odbieralnika lub zerwaniem aparatury. Ponieważ w czasie destylacji próżniowej ogrzewanie kolby destylacyjnej musi być dosyć dokładnie kontrolowane, najlepiej użyć odpowiednią łąźnię, której temperaturę mierzy się dodatkowym termometrem. Przebieg destylacji jest podobny do opisanej już poprzednio destylacji zwykłej i rektyfikacji. Należy pamiętać o konieczności bieżącego zapisywania odczytów manometru na wy-



Rys. 2.2/19. Odbieralnik pośredni Anschutza-Thielego



Rys. 2.2/20. Przedłużacze do destylacji frakcyjnej: a) trójpalczasty, b) krówka

kresie destylacji. Po zakończeniu destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem należy ostudzić aparaturę, a dopiero potem wyłączyć pompę i wpuścić do aparatury powietrze lub gaz obojętny, gdy zachodzi uzasadniona obawa, że zetknięcie pozostałości destylacyjnej z powietrzem może być niebezpieczne.

Jeżeli do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem używa się pompy olejowej, należy ją zabezpieczyć przed parami organicznymi stosując odpowiednie absorbery, lub lepiej wyrażanie par za pomocą specjalnego układu chłodzonego ciekłym azotem lub mieszaniną aceton-stały CO₂.

2.2.3.4. Destylacja molekularna

Istotą destylacji molekularnej jest odparowywanie cieczy pod bardzo niskim ciśnieniem, poniżej 0,13 Pa (10^{-3} Tr). Formalnie więc można traktować destylację molekularną jako odmianę destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Jednak podobieństwo jest tylko pozorne. Pod tak niskim ciśnieniem cząsteczki opuszczające fazę ciekłą mają tak dużą średnią drogę swobodną, że osiągają powierzchnię chłodnicy praktycznie bez zderzeń międzycząsteczkowych. Na przykład dla cząsteczek powietrza średnia droga swobodna pod różnymi ciśnieniami jest następująca:

	Pa	133,3	13,33	1,333	0,1333
Ciśnienie	Tr	1,0	0,1	0,01	0,001
Średnia droga swobodna (mm)		0,056	0,56	5,6	56

Biorąc to pod uwagę, można powiedzieć że ciecz w tym procesie destyluje dzięki różnicy energii cząsteczek znajdujących się na powierzchni ogrzewacza i cząsteczek znajdujących się na powierzchni chłodnicy. W destylacji molekularnej nie może być więc mowy o temperaturze wrzenia cieczy, ponieważ destylacja ta przebiega w każdej temperaturze, jeżeli tylko powierzchnia chłodnicy jest dużo zimniejsza niż powierzchnia ogrzewacza. Są więc dosyć zasadnicze różnice między destylacją molekularną a destylacją pod zmniejszonym ciśnieniem. Szybkość destylacji molekularnej opisuje równanie podane przez Langmuira:

$$w = 0,1 p S \sqrt{\frac{1}{2 \pi M R T}}$$

w - szybkość destylacji w mol/s,

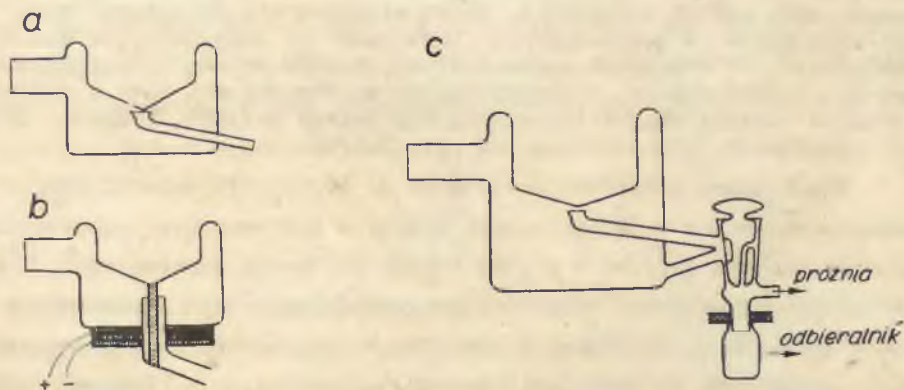
p - ciśnienie w Pa,

M - masa cząsteczkowa,

S - powierzchnia parowania.

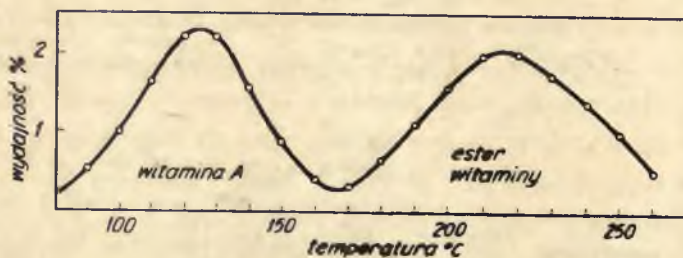
Jak widać z tego równania zależy ona od ciśnienia, temperatury i masy cząsteczkowej, podczas gdy w destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

niem zależy głównie od ilości dostarczonego ciepła. Stosunek ilości poszczególnych składników w destylacie zależy zarówno od ciśnienia cząstkowego składnika, jak i również od masy cząsteczkowej, w destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem natomiast stosunek ilości składników w destylacie jest proporcjonalny do ich ciśnień cząstkowych, a wpływ masy cząsteczkowej objawia się jedynie w sposób pośredni (rodzaj substancji). W związku z tym, destylacja molekularna ma bardzo małą zdolność rozdzielczą. Nie dochodzi nigdy do ustalenia się stanu równowagi między fazą ciekłą i gazową, ponieważ nie ma zderzeń międzycząsteczkowych. Najważniejszą zaletą destylacji molekularnej jest bardzo duże obniżenie temperatury "wrzenia", dochodzące nawet do 300° , co umożliwia przedestylowanie bez rozkładu wielu związków organicznych o wysokich temperaturach wrzenia i dużej masie cząsteczkowej. Proces ten jest także chętnie stosowany na skalę przemysłową.



Rys. 2.2/21. Aparaty do destylacji molekularnej: a) Hickmana, b) Sandorfa, c) urządzenie do odbierania większej ilości frakcji w czasie destylacji molekularnej

Zasadniczym warunkiem, jaki musi spełniać urządzenie do wykonywania destylacji molekularnej jest, aby odległość między powierzchnią ogrzewanej cieczy (ogrzewacza) i powierzchnią chłodnicy nie była większa niż średnia droga swobodna cząsteczek. Przykład aparatu do wykonania destylacji molekularnej przedstawia rys. 2.2/21. Naczynie destylacyjne napełnia się lejkiem z długą nóżką (ciecze o dużej lepkości należy uprzednio rozpuścić w łatwopolnym rozpuszczalniku), po czym za pomocą pompy olejowej usuwa się z substancji lotne zanieczyszczenia. Następnie napełnia się chłodnicę (wymrażalnik) odpowiednią mieszaniną chłodzącą (ciekły azot lub aceton-stały CO_2) i łączy aparat z pompą dyfuzyjną dającą próżnię poniżej $0,013 \text{ Pa}$ (10^{-4} Tr). Po ustabilizowaniu wskazań manometru, rozpoczyna się łagodne ogrzewanie na



Rys. 2.2/22. Krzywa eliminacji witaminy A i jej estru wyodrębnionych z tłuszczu wątroby dorsza

elektrycznej łaźni olejowej zasilanej przez autotransformator. Podczas ogrzewania obserwuje się przebieg procesu i dobiera temperaturę łaźni tak, aby szybkość destylacji była wymierna, a związek nie uległ rozkładowi (towarzyszy temu zwykle znaczne pogorszenie próżni). Za pomocą tego aparatu można także wykonać frakcyjną destylację molekularną, zmieniając w destylacji odbieralniki i podnosząc stopniowo temperaturę łaźni. Substancje organiczne w destylacji molekularnej charakteryzuje tzw. krzywa eliminacji, którą wyznacza się analizując zawartość składników w poszczególnych frakcjach w zależności od temperatury cieczy. W warunkach znormalizowanych maksimum na tych krzywych jest łatwo odtwarzalne, a odpowiadająca mu temperatura jest z dokładnością 2° cechą charakterystyczną dla danego związku. Przykład krzywej eliminacji przedstawiono na rys. 2.2/22.

Współczesne konstrukcje aparatów do destylacji molekularnej zapewniają minimalne zetknięcie się cieczy z powierzchnią ogrzewania (czas zetknięcia poniżej 1 s), co osiąga się przez odparowywanie cieczy z przepływającego filmu lub przez podawanie jej na wirujący z dużą szybkością, ogrzewany rotor. Dzięki temu można stosować destylację molekularną do wielu związków nie wytrzymujących dłuższego ogrzewania.

2.2.3.5. Destylacja z parą wodną

W układzie dwóch cieczy o całkowitej wzajemnej nierozpuszczalności, każda z nich ma swoją granicę faz między fazą ciekłą a parową. Prędkość par nad takim układem jest równa sumie prędkości par czystych składników w tej temperaturze:

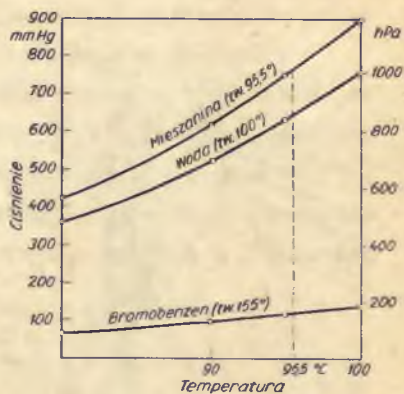
$$P = P_{oA} + P_{oB}$$

Jeżeli taki układ podda się destylacji, to temperatura wrzenia mieszaniny będzie niższa od temperatury wrzenia niższej wrzącego składnika. To zjawisko jest wykorzystane w praktycznym sposobie oczysz-

czania substancji organicznych, który nazywa się potocznie destylacją z parą wodną. Wiele związków organicznych słabo się rozpuszcza w wodzie, a ich temperatury wrzenia są wyższe niż temperatury rozkładu. Łatwo więc można obniżyć temperaturę destylacji w ten sposób, że poddaje się destylacji heterofazową mieszaninę substancji organicznej z wodą. Na wykresie 2.2/23 przedstawiono zależność prężności pary od temperatury dla układu bromobenzen-woda. Jak widać z tego wykresu, temperatura wrzenia mieszaniny wynosi 95,5 °C, a więc znacznie niżej niż temperatura wrzenia bromobenzenu. Ten typ destylacji, podobnie jak destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem, nosi nazwę destylacji zachowawczej. Stosunek mas obydwu składników w destylacie jest proporcjonalny do ich prężności par i do stosunku ich mas cząsteczkowych:

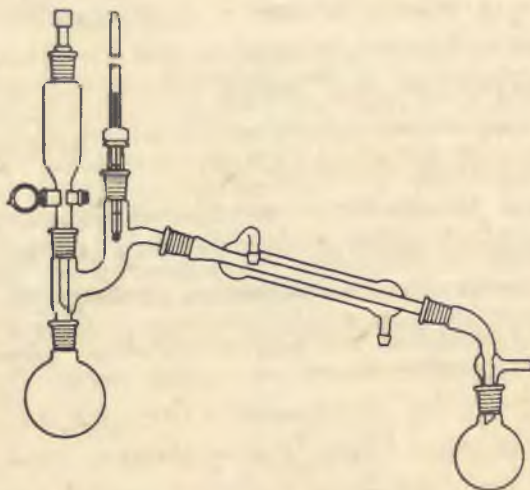
$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{M_1 P_{o1}}{M_2 P_{o2}}$$

Ponieważ woda ma małą masę cząsteczkową i stosunkowo niewysoką prężność par, wobec tego ich iloczyn jest również nieduży, co powoduje, że stosunek masy przedestylowanej wody do masy substancji organicznej jest bardzo korzystny ze względu na duże masy cząsteczkowe substancji organicznych. W związku z tym destylacja z parą wodną jest opłacalna ekonomicznie nawet w skali przemysłowej. Dalsze zwiększenie ilości substancji organicznej może być spowodowane przez zastosowanie przegrzanej pary wodnej, dzięki czemu wzrasta temperatura, a co za tym idzie prężność substancji organicznej. Na podobnej zasadzie są oparte inne techniki destylacji, w których zamiast pary wodnej stosuje się pary innych cieczy niemieszających się z oczyszczaną substancją, a można także przepuszczać gazy. Dalsze obniżenie temperatury wrzenia można osiągnąć stosując destylację z parą wodną pod zmniejszonym ciśnieniem. Oprócz obniżenia temperatury wrzenia destylacja z parą wodną ma wiele innych zalet, z których można wymienić:



Rys. 2.2/23

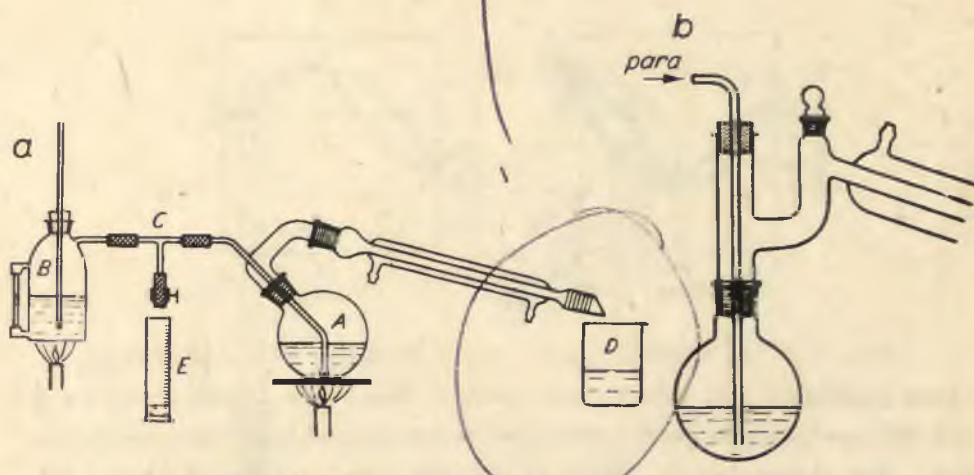
- możliwość selektywnego oddzielenia substancji lotnych z parą wodną od substancji smolistych i związków rozpuszczalnych w wodzie,
- łatwość wykonania destylacji oraz nietrudne wydzielenie produktu, który jest w wodzie nierozpuszczalny, wobec czego wystarczy po wykonaniu destylacji rozdzielić dwie fazy,
- możliwość wydestylowania substancji organicznych z gęstych, ciastowatych mieszanin lub bezpośrednio z surowca naturalnego. Są to przypadki, w których wszystkie inne metody są zwykle zawodne.



Rys. 2.2/24. Zestaw do destylacji z parą wodną łatwo lotnych olejków eterycznych

Zwykle stosuje się dwa sposoby wykonywania destylacji z parą wodną. Pierwszy sposób, stosowany do łatwo lotnych olejków eterycznych, polega na wkraplaniu surowca do wrzącej wody umieszczonej w kolbie aparatury do destylacji prostej (rys. 2.2/24). Drugi sposób natomiast, stosowany dla substancji trudniej lotnych, polega na umieszczeniu substancji w kolbie aparatury, jak do destylacji zwykłej i przepuszczeniu przez nią pary wodnej za pomocą rurki szklanej doprowadzonej prawie do dna kolby. Parę wodną wytwarza się w osobnym naczynku (kociołek) lub korzysta się z ujęcia pary technologicznej. Typowy zestaw aparatury do destylacji z parą wodną przedstawia rys. 2.2/25.

W kolbie destylacyjnej umieszcza się substancję organiczną z niewielką ilością wody, po czym ogrzewa się ją łagodnie do temperatury około 100 °C, a następnie wprowadza powoli silny strumień pary wodnej. Należy unikać wprowadzania pary wodnej do zimnej substancji, ponieważ powoduje to gromadzenie się znacznych ilości wody w kolbie destylacyjnej w wyniku skraplania się pary wodnej, a ponadto może spowodować pęknięcie kolby wskutek wystąpienia zjawiska kawitacji. Należy pamiętać

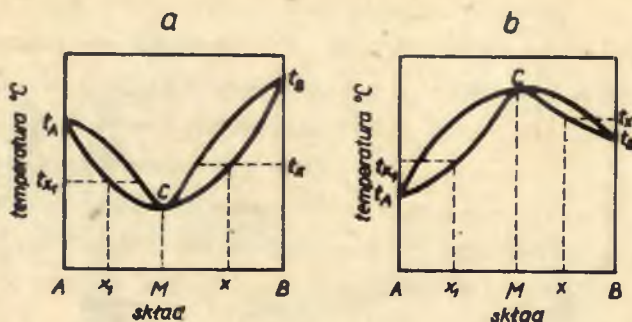


Rys. 2.2/25. Zestawy do destylacji z parą wodną

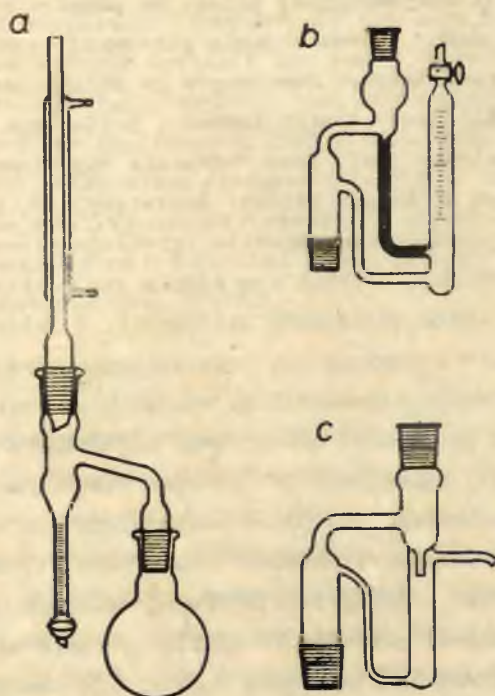
o tym, że woda ma duże ciepło skraplania, wobec czego do wykraplania par należy użyć dostatecznie sprawnej chłodnicy. Podczas destylacji z parą wodną nie używa się oczywiście termometru. Destylację prowadzi się aż do chwili, kiedy zaczyna destylować czysta woda, co można poznać po wyglądzie skroplin (brak oleistych kropli substancji organicznej). W razie krystalizacji substancji organicznej w chłodnicy, należy zamknąć dopływ wody chłodzącej, co spowoduje ogrzanie i stopienie substancji, która bez przeszkód spłynie do odbieralnika. Wówczas należy dopływ wody chłodzącej uregulować tak, aby substancja nie krzepła w chłodnicy. Ponieważ w czasie destylacji z parą wodną wykrapla się znaczna ilość wody, należy przygotować wcześniej odpowiedniej wielkości odbieralnika. Jako odbieralnika można użyć dużego rozdzielacza, jeżeli substancja organiczna jest lżejsza od wody. Nadmiar wody można usuwać co jakiś czas z odbieralnika. Jeżeli substancja organiczna jest częściowo w wodzie rozpuszczalna, stosuje się dodatkowo ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym lub nasycę się destylat solą nieorganiczną (wysalanie).

2.2.3.6. Destylacja azeotropowa

Bardzo częstym zjawiskiem jest silniejsze (lub słabsze) oddziaływanie między cząsteczkami różnych składników w roztworze, niż oddziaływanie między cząsteczkami czystych składników. W takich przypadkach roztwór nie stosuje się do prawa Raoult'a, a odchylenie może być tak duże, że na wykresach fazowych może się pojawić minimum lub maksimum temperatury lub prężności par (rys. 2.2/26). Układy takie nazywa się układami azeotropowymi, a ciecz o składzie wykazującym ekstremum prężności pary nazywa się azeotropem. Jeżeli mieszanina wykazuje maksimum prężności par, to nazywa się ją azeotropem dodatnim, a w przypadku mi-



Rys. 2.2/26. Wykresy fazowe dla azeotropów dwuskładnikowych minimum prężności par, azeotropem ujemnym. Azeotropy ujemne stanowią ponad 90% spotykanych przypadków azeotropii. Oczywiście ekstremum prężności par odpowiada na wykresie izobarycznym ekstremum temperatur, a skład cieczy jest w tym punkcie równy składowi pary. W związku z tym azeotropu nie można rozdzielić na drodze destylacji zwykłej. Sposób rozdzielania azeotropu wymaga każdorazowo indywidualnego rozwiązania. Można je rozdzielać za pomocą reakcji chemicznej jednego ze składników, selektywnej sorpcji, frakcjonowanej krystalizacji, zmiany ciśnienia destylacji lub dodanie trzeciej substancji zmieniającej lotność względne składników. Tworzenie się mieszanin azeotropowych jest najczęściej zjawiskiem niekorzystnym, ponieważ uniemożliwia bądź poważnie utrudnia wydzielenie czystych substancji organicznych. W tym rozdziale będą omówione sposoby wykorzystania tworzenia się azeotropów w technice laboratoryjnej. Proces destylacji azeotropowej wykorzystuje się najczęściej do odwadniania rozpuszczalników organicznych, oraz do usuwania wody powstającej w wyniku reakcji chemicznej (np. estryfikacja) dzięki czemu przesuną się korzystnie równowagę reakcji w kierunku zwiększenia ilości produktu. W tych przypadkach wykorzystuje się powstawanie azeotropów z minimum temperatury wrzenia. Podczas destylacji takiej mieszaniny, najpierw destyluje azeotrop (a z nim większość wody), a następnie czysty składnik. Najprostszym przypadkiem destylacji azeotropowej jest osuszenie rozpuszczalnika zawierającego nieznaczną ilość wody, które polega na przedestylowaniu go w aparaturze do destylacji prostej. Odrzucenie pierwszej frakcji (najczęściej mętnej od wody) pozwala zwykle na uzyskanie dostatecznie suchego rozpuszczal-



Rys. 2.2/27. Odbieralniki do destylacji azeotropowej

nika. Przykładem może być oczyszczanie toluenu. Najczęściej jednak stosuje się dodanie tzw. czynnika azeotropującego. Takimi czynnikami są: benzen, toluen, ksylen, chloroform, czterochlorek węgla i inne. Ponieważ nie zna się najczęściej składu azeotropu, do usuwania wody stosuje się nadmiar czynnika azeotropującego. Destylację z tymi czynnikami prowadzi się za pomocą specjalnie skonstruowanych odbieralników, które są jednocześnie rozdzielaczami. Przykłady aparatury do odwadniania azeotropowego przedstawiono na rys. 2.2/27. Nasadki azeotropujące są najczęściej kalibrowane, co umożliwia śledzenie postępu odwadniania lub reakcji. W przypadkach, kiedy woda jest stosunkowo dobrze rozpuszczalna w czynniku azeotropującym stosuje się inne sposoby jej usuwania, a najczęściej wiązanie jej środkiem wiążącym. Przykłady zastosowań destylacji azeotropowej są podane w części chemicznej.

2.2.3.7. Destylacja ekstrakcyjna

Zasada destylacji ekstrakcyjnej polega na zmianie względnej lotności składników mieszaniny, przez dodanie substancji trzeciej. Dodawana substancja nie powinna tworzyć azeotropów ze składnikami mieszaniny i powinna mieć dużo mniejszą od nich lotność. Najlepszym sposobem wykonania destylacji ekstrakcyjnej jest dodawanie odpowiednio ogrzanego czynnika ekstrakcyjnego na szczyt kolumny destylacyjnej, przez co uzyskuje się stale duże stężenie tego czynnika, powodujące znaczne poprawienie rozdziału mieszaniny. Czynnikiem ten działa jak selektywny rozpuszczalnik jednego lub kilku składników mieszaniny. W laboratorium sposób ten nie jest chętnie stosowany do rozdzielania mieszanin, z powodu trudności w dobraniu odpowiedniego czynnika ekstrakcyjnego. Jedyną pomocną radą jest stosowanie zawsze jako czynnika ekstrakcyjnego, substancji wysokowrzącej należącej do szeregu homologicznego z jednym ze składników mieszaniny, np. przez uwodornienie toluenu (t.w. 111 °C) otrzymuje się metylocykloheksan (t.w. 101 °C), zanieczyszczony wyjściowym toluenem. Rektyfikacja takiej mieszaniny wymaga znacznych zabiegów, podczas gdy dodanie aniliny pozwala na łatwe, całkowite rozdzielanie składników i pełną regenerację aniliny, z użyciem stosunkowo mało sprawnej kolumny.

2.2.3.8. Wyparka rotacyjna

Powszechnie spotykanym przyrządem w każdym laboratorium organicznym jest wyparka rotacyjna. Działanie wyparki rotacyjnej polega na zastosowaniu kulistych złączy szklanych (lub odpowiednich dławików mechanicznych) dzięki czemu kolbę destylacyjną można obracać silnikiem z przekładnią, bez naruszania szczelności aparatury. Współcześnie produkowane wyparki rotacyjne mogą być wykorzystywane do destylacji zwykłej i frakcyjnej, do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, do liofilizacji, ekstrakcji i azeotropowego odwadniania, wykonywania wielu reakcji chemicznych i innych operacji i procesów jednostkowych. Jednak najczęściej stosuje się wyparki rotacyjne do odparowywania dużych ilości rozpuszczalników z roztworów, celem wydzielenia substancji. Ponieważ kolba destylacyjna wyparki jest poddawana stale ruchowi obrotowemu, nie zachodzi obawa przegrzania cieczy i z tego powodu stosowanie wyparki rotacyjnej jest dużo korzystniejsze niż zwykłej aparatu-

ry do destylacji. Zalety wyparki rotacyjnej są szczególnie widoczne, gdy zachodzi konieczność odparowania roztworu heterofazowego, lub gdy podczas odparowywania wydziela się osad. W takich przypadkach użycie aparatury do destylacji zwykłej jest niebezpieczne, ponieważ kamyczki wrzenne (również kapilary) szybko ulegają dezaktywacji (zatykają się pory) i ciecz łatwo ulega przegrzaniu. Wygląd typowej wyparki rotacyjnej przystosowanej do oddestylowywania większej ilości rozpuszczalnika (za pomocą rurki z kurkiem doprowadza się w sposób ciągły roztwór), przedstawia rys. 2.2/6f.

2.2.4. Ekstrakcja

Ekstrakcja jest metodą rozdzielania substancji polegającą na przeniesieniu związków między kontaktującymi się fazami: ciało stałe-ciecz lub olej-ciecz. Z tego względu jest to metoda pokrewna chromatografii, a szczególnie chromatografii rozdzielczej. Istotą ekstrakcji jest użycie selektywnych rozpuszczalników, które umożliwiają rozdzielanie wielu związków chemicznych dzięki korzystnym stanom równowagi międzyfazowej. Ekstrakcję stosuje się najczęściej w celu wydzielenia bądź rozdzielania związków chemicznych z mieszaniny. Można ją także stosować jako operację wstępną przed dalszymi etapami oczyszczania lub oznaczania substancji pochodzenia biologicznego bądź syntetycznego. Najważniejszą zaletą ekstrakcji jest zachowawczość procesu, która wynika z możliwości stosowania umiarkowanych temperatur (często poniżej 0°C) oraz neutralnych rozpuszczalników. Umożliwia to wydzielenie substancji wrażliwych na działanie ciepła lub środowiska. Do niewątpliwych zalet ekstrakcji można zaliczyć także prostotę wykonania oraz możliwość przeprowadzenia niezbędnych obliczeń, dzięki którym można przewidywać wynik eksperymentu. Najpoważniejszą wadą tego procesu jest konieczność stosowania sporych ilości rozpuszczalników, z których najlepsze są zazwyczaj stosunkowo drogie i często niebezpieczne. Ponieważ produktem ekstrakcji jest zwykle roztwór (tzw. ekstrakt), konieczne jest stosowanie dodatkowych operacji, celem wydzielenia pożądanej substancji z ekstraktu. Zwykle stosuje się odparowanie rozpuszczalnika. Ze względu na rodzaj występujących równowag fazowych można podzielić ekstrakcję na ekstrakcję ciał stałych i cieczy. Osobnym zagadnieniem

jest rozdzielcza ekstrakcja przeciwprądowa, która jest techniką zbliżoną do chromatografii.

2.2.4.1. Ekstrakcja ciał stałych

Ekstrakcję ciała stałego stosuje się aby wyodrębnić rozproszoną w nim substancję chemiczną. Efektywność ekstrakcji substancji z ciała stałego zależy głównie od rozpuszczalności substancji i od szybkości transportu międzyfazowego. Rozpuszczalnik dobiera się tak, aby do roztworu przechodziła przede wszystkim substancja pożądana, albo w przeciwnym przypadku, żeby ekstrahowane były związki niepożądane. Ten ostatni proces jest nazywany potocznie przemywaniem. Szybkość transportu międzyfazowego natomiast zależy w głównej mierze od szybkości dyfuzji, a w konsekwencji od takich czynników jak: powierzchnia wymiany, gradient stężeń i temperatura. Wynika z tego, że najkorzystniejsze warunki dla ekstrakcji ciał stałych można stworzyć przez rozdrobnienie substancji: energiczne mieszanie oraz zastosowanie możliwie wysokiej temperatury. Najlepsze wyniki uzyskuje się przez ekstrakcję wrzącymi rozpuszczalnikami, ponieważ współczynniki wymiany masy i ciepła są wówczas bardzo wysokie. Najprostszym sposobem ekstrakcji ciała stałego jest zmieszanie go z rozpuszczalnikiem na zimno i po ustaleniu się równowagi przesączenie mieszaniny (ługowanie lub maceracja). Kilkakrotne powtórzenie tej operacji z użyciem jak najmniejszych ilości rozpuszczalnika daje oczywiście lepszy efekt, niż jednorazowa ekstrakcja całą ilością rozpuszczalnika. W operacji tej można także stosować rozpuszczalnik gorący (tzw. digestia), lub prowadzić ekstrakcję w przeciwprądzie (tzw. perkolacja). Prosty perkolator przedstawiono na rys. 2.2/28. Proste sposoby ekstrakcji są zwykle mało skuteczne, dlatego też stosuje się wiele różnej konstrukcji ekstraktorów, które mogą pracować automatycznie przez dłuższy czas, zużywając przy tym niewielką ilość rozpuszczalnika. Jednym z najbardziej znanych jest ekstraktor Soxhleta (rys. 2.2/29).

W odpowiedniej wielkości aparacie Soxhleta umieszcza się specjalną gilzę ekstrakcyjną (wykonaną z bibuły lub ze spieku szkła porowatego), w której umieszcza się substancję ekstrahowaną (tzw. surówkę). Następnie napełnia się kolbę odpowiednim rozpuszczalnikiem i rozpoczyna ogrzewanie (kamyczki wrzenne!) tak, aby ciecz w kolbie energicznie wrzała. Pary wrzącej cieczy skraplają się w chłodnicy zwrotnej



Rys. 2.2/28



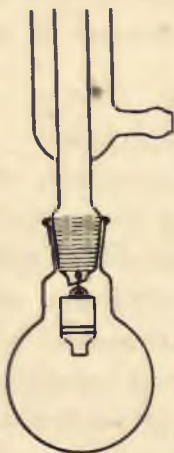
Rys. 2.2/29 Aparat Soxhleta

i zbierają się w gilzie ekstraktora, tak długo aż poziom cieczy w ekstraktorze nie przekroczy wysokości rurki przelewowej (lewarka). Wtedy ciecz zostaje zassana przez lewarek i spływa z powrotem do kolby, a cały cykl powtarza się od początku. Tempo wrzenia musi być takie, aby ciecz zdecydowanie przelewała lewarek, w przeciwnym wypadku aparat nie będzie działał w sposób należyty. Postęp ekstrakcji można śledzić dowolnie wybraną metodą, a najlepiej spektrofotometrycznie. W tym celu, co jakiś czas przerywa się pracę aparatu i mierzy stężenie pożądanego substancji w ekstrakcie. Zwykle proces prowadzi się z nadmiarem ilości stopni ekstrakcji, co zabezpiecza całkowite wyekstrahowanie substancji z surówki. W przypadku stosowania aparatu Soxhleta do ekstrakcji substancji wrażliwych na ogrzewanie, należy stosować rozpuszczalnik o możliwie najniższej temperaturze wrzenia lub co jakiś czas wymieniać ekstrakt na świeży rozpuszczalnik.

Do ekstrakcji ciągłej niewielkich ilości ciał stałych stosuje się różnych konstrukcji mikroekstraktory, z których najbardziej rozpowszechniony jest ekstraktor Blounta (rys. 2.2/30).

2.2.4.2. Ekstrakcja cieczy

Jeżeli do układu dwóch cieczy nie mieszających się ze sobą doda się substancję trzecią, to stosunek stężeń tej substancji w obydwu fa-



Rys. 2.2/30. Ekstraktor
Blounta

W rzeczywistości prawo podziału jest spełniane dosyć rzadko, a przyczyną tego jest wiele zjawisk zachodzących w roztworach, np. asocjacja, dysocjacja, solwatacja. Pozwala to jednak na wykonanie przybliżonych obliczeń ekstrakcji. Na przykład można łatwo udowodnić, że więcej substancji można wyekstrahować stosując wielokrotną ekstrakcję małymi porcjami rozpuszczalnika, niż jednorazową ekstrakcję dużą porcją rozpuszczalnika:

$$m_n = m_0 \cdot \left(\frac{K \cdot V}{K \cdot V - V_r} \right)^n$$

m_n - masa substancji pozostałej w surówce po wykonaniu n ekstrakcji,

m_0 - masa substancji w surówce przed ekstrakcją,

V - objętość surówki,

V_r - objętość każdej porcji rozpuszczalnika.

Oczywiście najlepsze wyniki uzyskuje się stosując w tym przypadku ekstrakcję przeciwwprądową.

Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz jest najczęstszym przypadkiem ekstrakcji w laboratorium i w skali przemysłowej. Najważniejszym zagadnieniem związanym z tym procesem jest dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika do ekstrakcji. Zagadnienie to jest zbliżone do podobnego problemu w krystalizacji, ale największe podobieństwo występuje do chromatografii. Najważniejszymi cechami rozpuszczalnika do ekstrakcji (ekstrahenta) są:

- korzystny stosunek podziału z fazą ekstrahowaną (surówką),
- jak najmniejsza rozpuszczalność wzajemna z surówką,

zach jest wartością stałą. Zależność ta wyrażona wzorem, nosi nazwę prawa podziału Nernsta i jest podstawą interpretacji zjawisk w układzie fazowym ciecz-ciecz.

$$\frac{c_1}{c_2} = K.$$

Współczynnik podziału K jest stałą niezależną od stężenia, zależy natomiast od temperatury i ciśnienia. Jeżeli substancja jest w ograniczonym stopniu rozpuszczalna w obydwu rozpuszczalnikach, to wartość współczynnika podziału jest w przybliżeniu równa stosunkowi rozpuszczalności tej substancji w obydwu

- możliwie jak największa różnica gęstości rozpuszczalnika i surowki,
- brak skłonności do tworzenia emulsji (duże napięcie powierzchniowe),
- łatwość usunięcia z ekstraktu.

T a b e l a 2.2/IV

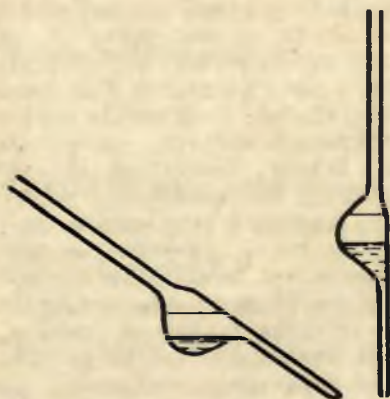
Rozpuszczalniki najczęściej stosowane do ekstrakcji

Rozpuszczalnik	T.w.	C.wł.	Rozpuszczalnik	T.w.	C.wł.
Heksan	36	0,63	Dioksan	106	1,03
Heptan	98	0,68	Octan etylu	77	0,90
Cykloheksan	81	0,78	Octan metylu	57	0,92
Benzen	80	0,88	n-Butanol	117	0,81
Toluen	111	0,87	Etanol	78	0,79
Chlorek metylenu	42	1,34	Metanol	65	0,79
Czterochlorek węgla	77	1,60	Pirydyna	115	0,98
Chloroform	61	1,5	Kwas octowy lod.	118	1,05
Eter dwuetylowy	35	0,72	Formamid	105	1,14
Aceton	56	0,79	Woda	100	1,00

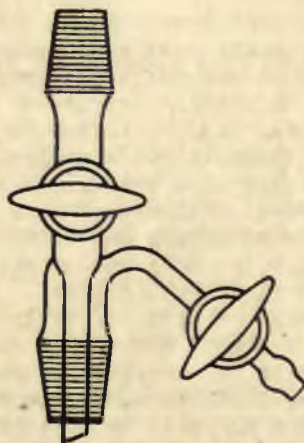
Poszukiwanie odpowiedniego rozpuszczalnika powinno się opierać na znajomości własności fizykochemicznych substancji ekstrahowanej i surowki. Najczęściej stosowane rozpuszczalniki do ekstrakcji przedstawiono w tab. 2.2/IV. Kolejność ta jest zgodna z tzw. szeregiem eluotropowym rozpuszczalników w chromatografii rozdzielczej. Ponieważ w praktyce stosuje się przeważnie ekstrakcję z roztworów wodnych, używa się najczęściej rozpuszczalników z początku tej tabeli. Jeżeli współczynnik podziału różni się znacznie od jedności, stosuje się ekstrakcję pericydyczną, a w przypadkach mniej korzystnych zachodzi konieczność stosowania ekstrakcji ciągłej. Do często stosowanych w laboratorium typów ekstrakcji zalicza się ekstrakcja rozpuszczalnikami chemicznie czynnymi. Z roztworu mieszaniny substancji organicznych można np. wydzielić substancje o charakterze kwaśnym przez ekstrakcję roztworem zasady, lub analogicznie substancje alkaliczne przez ekstrakcję roztworem kwasu. Innym przypadkiem może być ekstrahowanie substancji pożądanej za pomocą rozpuszczalnika tworzącego z nią addukty lub związki kompleksowe. Sposoby te odznaczają się zwykle bardzo dużą selektywnością.

Najprostszym aparatem do ekstrakcji okresowej jest zwykły rozdzielacz. Do rozdzielacza o odpowiedniej wielkości wlewa się surowkę i ekstrahent, w takich ilościach, aby w sumie nie przekraczały 2/3 objętości nominalnej rozdzielacza. Następnie zawartość rozdzielacza wytrząsa się energicznie, pamiętając o okresowym wyrównywaniu ciśnienia między wnętrzem rozdzielacza i atmosferą. W niektórych przypadkach ekstrakcji rozpuszczalnikami chemicznie czynnymi towarzyszy wydzielanie gazów, a niekiedy silne ogrzewanie. Należy wówczas zachować dużą os-

trożność, aby nie spowodować wyrzucenia cieczy z rozdzielacza, bądź jego rozerwania. Po kilkunastu minutach wytrząsania, pozostawia się rozdzielacz w statywie, aż do rozwarstwienia układu, po czym wypuszcza dolną warstwę do osobnego naczynia i kontynuuje ekstrakcję dalej, dodając świeżą porcję rozpuszczalnika. Należy pamiętać o gęstościach poszczególnych faz, aby nie wylać do zlewu ekstraktu, co się często zdarza początkującym. O potrzebie kontynuowania ekstrakcji można się łatwo przekonać wykonując odpowiednie oznaczenia, lub w prosty sposób, polegający na odparowaniu niewielkiej ilości ekstraktu na szkiełku zegarkowym. Jeżeli pozostałość po odparowaniu rozpuszczalnika jest znaczna, to należy ekstrakcję kontynuować. Przy korzystnych wartościach współczynnika podziału wystarcza zwykle trzykrotna ekstrakcja. Połączone ekstrakty poddaje się dalszej przeróbce polegającej na wydzieleniu substancji i regeneracji rozpuszczalnika. Najczęściej stosuje się odparowanie rozpuszczalnika z wysuszonego środkiem suszącym ekstraktu. Podczas wykonywania ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz bardzo często powstają trwałe emulsje i zawiesiny, które utrudniają lub uniemożliwiają rozdzielenie warstw. W takich przypadkach pomocne może być dodanie do roztworu wodnego jakiegokolwiek soli nieorganicznej, która zwiększy napięcie powierzchniowe i gęstość, a obniży rozpuszczalność substancji organicznych (wysalanie). Niekiedy stosuje się dodatek rozpuszczalnika zmniejszającego gęstość roztworu, a najlepiej użyć od razu właściwszego rozpuszczalnika. W ostateczności stosuje się wirowanie mieszaniny w wirówce o odpowiednich obrotach, co prawie zawsze prowadzi do rozdzielenia emulsji i zawiesin.



Rys. 2.2/31. Pipeta Gorbacha



Rys. 2.2/32. Nasadka do ekstrakcji półmikro

Często konieczne jest poddanie ekstrakcji niewielkiej ilości cieczy. W takich przypadkach można się posłużyć probówką, a ciecz po wytrząśnięciu rozdzielić rurką kapilarną, albo pipetką Gorbacha (tzw. dziób bociani), którą przedstawiono na rys. 2.2/31. Zaletą pipetki Gorbacha jest możliwość wypuszczania lżejszej lub cięższej warstwy



Rys. 2.2/33. Ekstraktor do lekkich rozpuszczalników



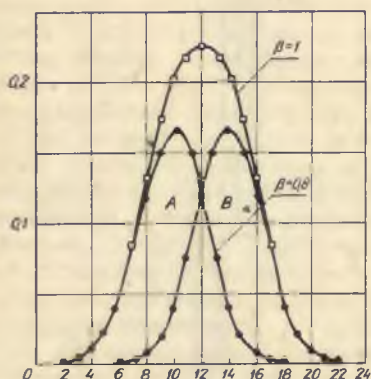
Rys. 2.2/34. Ekstraktor do ciężkich rozpuszczalników

w zależności od jej położenia. Wygodne jest stosowanie specjalnej nasadki do ekstrakcji w skali półmikro, (rys. 2.2/32), którą stosuje się podobnie jak rozdzielacz.

Do ekstrakcji ciągłej stosuje się najczęściej dwa typy aparatów, w zależności od gęstości rozpuszczalnika zastosowanego do ekstrakcji. Jeżeli ekstrahent ma gęstość mniejszą niż surówka, to stosuje się ekstraktor, jak na rys. 2.2/33, a kiedy ekstrahent ma gęstość większą niż surówka, stosuje się ekstraktor, jak na rys. 2.2/34. Gdy brak takich ekstraktorów, można je bez trudu skompletować z typowych zestawów szkła szlifowego, lub niewielkim nakładem odpowiednio przystosować aparat Soxhleta. Przed przystąpieniem do wykonania ekstrakcji ciągłej należy się upewnić, czy dany układ nie tworzy trwałych emulsji, które uniemożliwiają wykonanie ekstrakcji ciągłej. W przypadku ekstrahowania substancji mało odpornych na długotrwałe ogrzewanie stosuje się ekstrakcję ciągłą bez obiegu rozpuszczalnika, zbierając ekstrakt w osobnym naczyniu i zasilając ekstraktor stale świeżym rozpuszczalnikiem. Sposób ten wymaga jednak bardzo dużych ilości rozpuszczalnika oraz wydzielenia substancji z bardzo rozcieńczonego roztworu.

2.2.4.3. Rozdzielcza ekstrakcja przeciwprądowa

Istotą metody jest wymiana masy między przepływającymi względem siebie w przeciwprądzie dwiema fazami ciekłymi. Jest to więc metoda przypominająca rektyfikację. Rozdzielcza ekstrakcja przeciwprądowa



Rys. 2.2/35. Zależność rozdzielności od ilości przeniesień i współczynnika selektywności

K_1 - współczynnik podziału substancji 1,

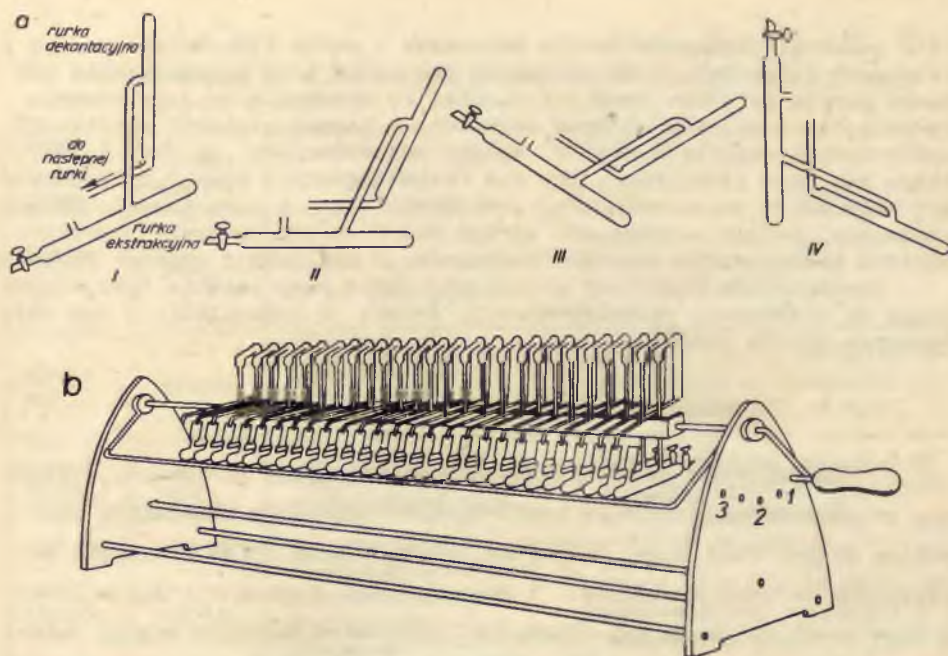
K_2 - współczynnik podziału substancji 2

Jeżeli $\beta = 1$ dla danych dwóch rozpuszczalników, to bez względu na tzw. liczbę przeniesień (ilość stopni ekstrakcji) substancje nie ulegną rozdzieleniu. Im bardziej natomiast będzie różne od 1, tym łatwiejszy będzie rozdział. Można to zagadnienie zilustrować wykresem przedstawionym na rys. 2.2/35. Za pomocą rozdzielczej ekstrakcji przeciwprądowej można więc rozdzielać i identyfikować dosyć złożone mieszaniny związków, a łagodne warunki prowadzenia procesu (niska temperatura, neutralny rozpuszczalnik) umożliwiają jej zastosowanie do prawie wszystkich substancji organicznych. Metoda ta ustępuje jedynie chromatografii, ale niewątpliwie przewyższa ją możliwościami znacznego powiększenia skali procesu, tak że znane są nawet przemysłowe instalacje do ekstrakcji przeciwprądowej, o dużej sprawności i wydajności.

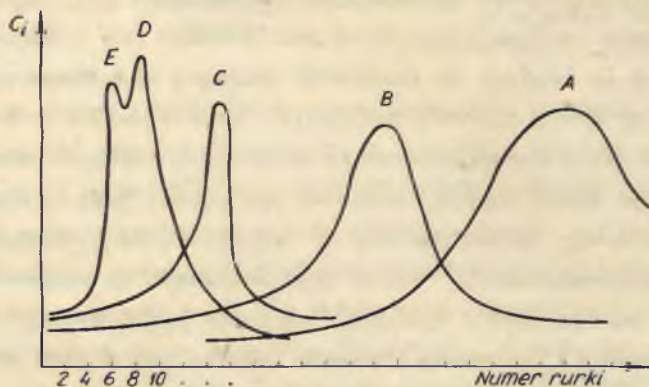
W laboratorium można wykonać ekstrakcję przeciwprądową za pomocą prostego sposobu, polegającego na użyciu od kilkunastu do kilkudziesięciu rozdzielaczy. Sposób ten jest jednak niesłychanie żmudny i wymaga stale napiętej uwagi eksperymentatora, aby nie pomylić kolejności postępowania. W praktyce wykonuje się rozdzielczą ekstrakcję przeciwprądową w specjalnych zestawach złożonych z kilkudziesięciu szklanych jednostek, uruchamianych jednocześnie za pomocą specjalnego układu mechanicznego. Każda jednostka składa się z rurek ekstrakcyjnych i dekantacyjnych, połączonych razem (rys. 2.2/36). Wszystkie jednostki są

(opracowana przez Craiga) była przed wprowadzeniem chromatografii najlepszą metodą rozdziału związków organicznych o zbliżonych własnościach. Dla uproszczenia rozważmy zachowanie się dwóch substancji organicznych w dwufazowym układzie rozpuszczalników. Możliwość ich rozdzielania między dwie fazy jest określona stosunkiem ich współczynników podziału, który nazywa się współczynnikiem selektywności:

$$\beta = \frac{K_2}{K_1}$$



Rys. 2.2/36. Położenia jednostek szklanych i zestaw do rozdzielczej ekstrakcji przeciwwądowej



Rys. 2.2/37. Rozkład stężeń składników mieszaniny rozdzielanej w rozdzielczej ekstrakcji przeciwwądowej

tak połączone ze sobą, aby ciecz można było przenieść z każdej z nich do następnej. Ekstrakcja zachodzi przez wahadkowe poruszanie rurek z położenia I do położenia III i z powrotem. Po ustaleniu stanu równowagi, pozostawia się wszystkie rurki w położeniu III, aż do rozdzielania się warstw, po czym ostrożnie obraca w położenie IV, przy czym warstwa górna przelewa się do rurki dekantacyjnej, a dolna pozostaje w tym samym naczyniu. Dalsze obrócenie rurek z położenia IV do położe-

nia i powoduje przelanie warstw ekstraktu z rurek dekantacyjnych do następnych jednostek, a do pierwszej jednostki jest automatycznie dozowana porcja świeżego rozpuszczalnika. Po wykonaniu każdego stopnia ekstrakcji, z aparatu wypływa ekstrakt, w którym stężenia substancji rozdzielanych zmieniają się w sposób przedstawiony na rys. 2.2/37. Wykres ten jest identyczny, jak dla chromatografii. Aparat do rozdzielczej ekstrakcji przeciwprądowej jest zwykle w znacznym stopniu zautomatyzowany, a jego obsługa nie wymaga dużych nakładów pracy. Szczegółowy tok postępowania znajdzie czytelnik w instrukcji obsługi aparatu.

Bardzo dobre rezultaty osiąga się przez zastosowanie specjalnych kolumn do ekstrakcji przeciwprądowej, jednak w laboratoriach są one stosowane bardzo rzadko.

2.2.5. Chromatografia i metody pokrewne

Chromatografią nazywa się metody rozdzielania mieszanin, polegające na wykorzystaniu różnic współczynników podziału składników mieszaniny między dwie fazy: fazę stałą (ciało stałe lub ciecz umieszczona na stałym nośniku) i fazę ruchomą (ciecz lub gaz). Istotą tego rozdziału może być adsorpcja, wymiana składników między dwiema fazami (podobnie jak w ekstrakcji czy rektyfikacji), lub wymiana jonowa. Klasyfikacja metod chromatograficznych może być dokonana na podstawie rodzaju występującego zjawiska, rodzaju faz uczestniczących w podziale lub ze względu na stosowaną technikę eksperymentalną. Przykładowy podział metod chromatograficznych przedstawiono w tabeli 2.2/V. Czasami jednoczesne zakwalifikowanie stosowanej techniki chromatograficznej może być dosyć trudne, ponieważ nie zawsze jest oczywiste z jakiego typu równowagą fazową ma się do czynienia. Na przykład w chromatografii cienkowarstwowej, która jest zaliczana do chromatografii adsorpcyjnej, bardzo często występuje zjawisko zatrzymywania fazy ciekłej na adsorbencie, a istotą procesów rozdzielczych jest wtedy równowaga między cienką warstwą zatrzymanego eluenta, a eluentem przepływającym dzięki siłom kapilarnym. Z tego względu, dla przejrzystości sagadnienia, najlepiej jest dokonać podziału metod chromatograficznych ze względu na stosowaną technikę laboratoryjną. Można więc mówić o chromatografii kolumnowej, cienkowarstwowej, bibułkowej, gazowej, jonowymiennej, molekularnej itp.

Wspólną zaletą wszystkich technik chromatograficznych jest niewątpliwie ich znaczna uniwersalność i bardzo dobre parametry rozdziel-

T a b e l a 2.2/V

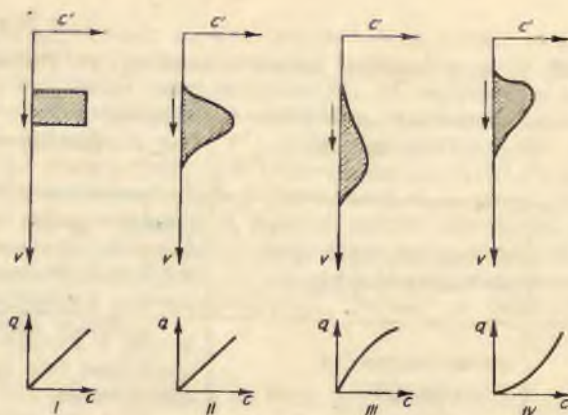
Podział i zastosowanie metod chromatograficznych

Faza nieruchoma	Faza ruchoma	Metoda	Zastosowanie
ciało stałe	gaz	chromatografia gazowa (adsorpcyjna)	głównie gazy: H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO ₂ , SO ₂ itd. oraz niskie węglowodory (do C ₅).
ciało stałe	ciecz	chromatografia adsorpcyjna	stałe i ciekłe związki organiczne bez specjalnych ograniczeń
ciecz	gaz	chromatografia gazowa (rozdzielcza)	lotne związki organiczne o temp. wrzenia do 300 °C i trwałe termicznie
ciecz	ciecz	chromatografia rozdzielcza cieczowa i chromatografia bibułowa	stałe i ciekłe związki organiczne bez specjalnych ograniczeń
jonit	elektrolit	chromatografia jonowymienna	związki organiczne zdolne do wymiany jonowej np. aminokwasy, peptydy itd.

cze, nieosiągalne innymi technikami. Wszystkie techniki chromatograficzne mogą być stosowane zarówno w aspekcie analitycznym, jak i do preparatywnego rozdzielania złożonych mieszanin związków chemicznych. Wszystkie mogą być również bogato oprzyrządowane, co bardzo ułatwia pracę i zapewnia dużą powtarzalność uzyskiwanych wyników, wymaga jednak od eksperymentatora dużych umiejętności manualnych, do uzyskania których potrzebny jest pewien "trening". Poważne oszczędności czasowe stanowią jednak ważny bodziec w opanowaniu technik chromatograficznych.

2.2.5.1. Chromatografia kolumnowa

Chromatografia kolumnowa cieczowa jest najstarszą techniką chromatograficzną (Cwiak 1899). Pod tym pojęciem rozumie się technikę chromatograficzną, posługującą się określonym zestawem aparatury. Najważniejszym elementem takiego zestawu jest kolumna, czyli rurka szklana o stosunku średnicy do długości od 1:15 do 1:60, w której umiesz-



Rys. 2.2/38. Izotermy adsorpcji i krzywe elucji

T a b e l a 2.2/VI

Szereg eluotropowy rozpuszczalników

wg Troppege	wg Straina
Eter naftowy	Eter naftowy (30-50°)
Cykloheksan	Eter naftowy (50-70°)
Czterochlorek węgla	Eter naftowy (70-100°)
Trójchloroetylen	Czterochlorek węgla
Toluen	Cykloheksan
Benzen	Dwusiarczek węgla
Dwuchlormetan	Eter etylowy
Chloroform	Aceton
Eter etylowy	Benzen
Octan etylu	Toluen
Aceton	Estry kwasów organicznych
n-Propanol	1,2-Dwuchloroetan
Etanol	Alkohole
Metanol	Woda
Woda	Pirydyna
Pirydyna	Kwasy organiczne
Szereg adsorbentów wg Straina	
1	
1. Sacharcza, skrobia	
2. Inulina	
3. Cytrynian magnezowy	

4. Talk
5. Węglan sodowy
6. Węglan potasowy
7. Węglan wapniowy
8. Fosforan wapniowy
9. Tlenek magnezowy
10. Tlenek wapnicwy
11. Aktywowany kwas krzemowy
12. Aktywowany krzemian magnezowy
13. Aktywowany tlenek glincwy
14. Aktywcowany węgiel kostny
15. Aktywowany tlenek magnezowy

czony jest adsorbent (chromatografia adsorpcyjna), lub faza ciekła naniesiona na stały nośnik (chromatografia rozdzielcza). Jeżeli na szczyt takiej kolumny wprowadzi się mieszaninę związków, a następnie będzie się przepuszczać odpowiedni rozpuszczalnik (eluent), to w wyniku różnic adsorpcji (lub współczynników podziału) dla poszczególnych składników tej mieszaniny nastąpi jej rozdzielenie na indywidualne substancje, które będą opuszczać kolumnę w określonej kolejności i mogą być oznaczone lub wydzielone z poszczególnych frakcji eluatu. Różnica między chromatografią adsorpcyjną i rozdzielczą polega między innymi na innym kształcie wymywanych pasm. Wynika to z różnic izotermy adsorpcji i prawa podziału. Ilustruje to rys. 2.2/38. Częściej stosuje się w laboratorium kolumnową chromatografię adsorpcyjną, ze względu na dużą prostotę wykonania. Do uzyskania dobrego rozdzielenia mieszaniny ważniejszy jest właściwy dobór adsorbenta i eluenta. W tabeli 2.2/VI uszeregowano najczęściej stosowane adsorbenty według ich wzrastającej aktywności, oraz najczęściej stosowane eluenty według ich wzrastającej polarności. Zasadę dobierania adsorbenta i eluenta ilustruje rys. 2.2/39. Większość produkowanych obecnie adsorbentów do chromatografii kolumnowej ma ściśle sprecyzowane i odtwarzalne własności, co zapewnia dużą powtarzalność procesu. Czasami jednak aktywność adsorbenta jest zmienna i zależna od wielu, często nieuchwytnych czynni-



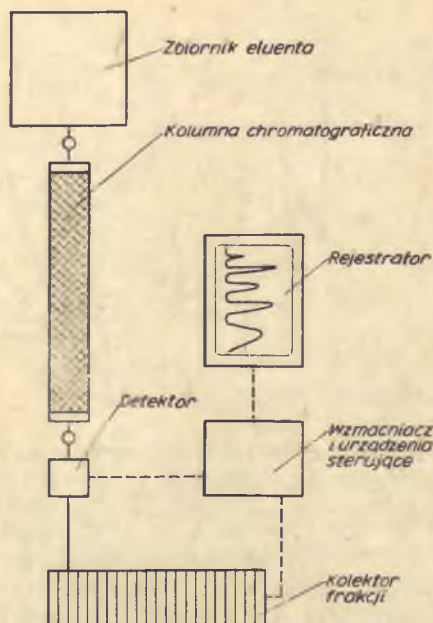
Rys. 2.2/39. Zasada wyboru eluenta i adsorbenta

Najlepsze rezultaty uzyskuje się stosując elucję kolejnymi rozpuszczalnikami o wzrastającej polarności, zgodnie z szeregiem eluotropowym. Sposób ten wymaga jednak dużych ilości różnorodnych rozpuszczalników, których mieszanina jest później trudna do regeneracji. Czasami stosuje się także elucję za pomocą eluenta dwuskładnikowego, w którym składniki mają różną polarność.

Kolumnową chromatografię rozdzielczą stosuje się rzadziej. Fazą nieruchomą (wypełnienie kolumny) jest obojętny nośnik stały zwilżony cieczą. Stosuje się zwykle dwa przypadki: polarna faza stacjonarna (np. woda lub odpowiedni roztwór buforowy na żelu krzemionkowym) i faza ruchoma o mniejszej polarności (np. rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się z wodą), lub niepolarna faza stacjonarna (np. niepolarna ciecz organiczna naniesiona na odpowiednio spreparowany nośnik hydrofobowy), faza ruchoma zaś stanowi polarny rozpuszczalnik (np. woda lub roztwór buforowy). Ten ostatni przypadek nosi nazwę techniki faz odwróconych. Chromatografię rozdzielczą stosuje się w przypadku, kiedy zawodzi chromatografia adsorpcyjna.

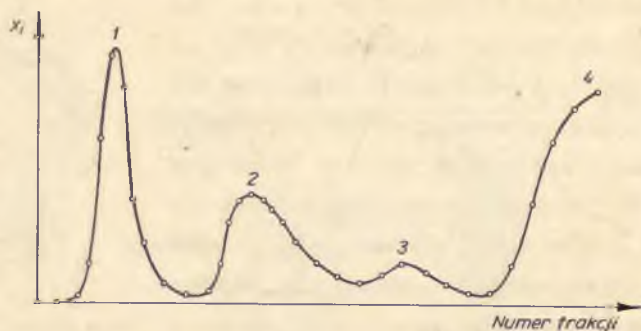
Typowy zestaw do chromatografii kolumnowej składa się ze zbiornika eluenta, kolumny, kolektora frakcji, detektora z odpowiednim wzmacniaczem i rejestratorem. Schemat blokowy takiego zestawu przedstawiono na rys. 2.2/40. Najważniejszą czynnością jest przygotowanie kolumny chromatograficznej. Po wybraniu adsorbenta należy obliczyć ilość potrzebną do rozdzielania mieszaniny. W przypadku rozdzielania mieszaniny związków znacznie różniących się własnościami (na próbnym chromatogramie cienkowarstwowym odpowiada takiemu przypadkowi duża różnica R_f), ilość adsorbenta stanowi zwykle 20-50-krotną masę próbki rozdzielanej. Podczas rozdzielania związków o zbliżonym powinowactwie adsorpcyjnym, ilość adsorbenta przekracza nawet tysiąckrotnie ilość próbki rozdzielanej. Kolumny o zastosowaniu analitycznym napełnia się zaw-

ków (np. od nieznacznej zawartości wody). Elenty stosowane do chromatografii muszą być starannie oczyszczone i suche, ponieważ niewielkie zanieczyszczenie silnie polarnym związkiem powoduje zasadniczą zmianę własności chromatograficznych eluenta. W praktyce, wyboru odpowiedniego adsorbenta i eluenta dokonuje się metodą chromatografii cienkowarstwowej, przenosząc uzyskane za pomocą tej metody wyniki na chromatografię kolumnową.



Rys. 2.2/40. Schemat blokowy zestawu do chromatografii

sze dużo większą ilością adsorbenta, niż kolumny preparatywne. Adsorbent wprowadza się do kolumny metodą suchą (przez nasypanie), lub mokrym (przez wlanie do kolumny uprzednio przygotowanej papki adsorbenta z eluentem). Przy napełnianiu kolumny należy zwrócić szczególną uwagę na równomierne ułożenie adsorbenta w kolumnie. Uzyskuje się to dzięki nieprzerwanemu dodawaniu adsorbenta do kolumny z taką szybkością, aby nie następowało frakcjonowanie jego ziaren. Napełnioną kolumnę łączy się przewodami z pozostałymi częściami aparatury, po czym uruchamia (zgodnie z instrukcją obsługi) kolektor frakcji i monitor (detektor ze wzmacniaczem i rejestrator). Po wypuszczeniu nadmiaru eluenta z kolumny (nad słupem adsorbenta nie ma wówczas eluenta), nanosi się na kolumnę mieszaninę substancji rozpuszczonej w minimalnej ilości eluenta, po czym ustala szybkość wypływu z kolumny (zwykle kilka ml na minutę), a po wsiąknięciu roztworu do adsorbenta na szczycie kolumny, zmywa się resztę substancji niewielkimi porcjami rozpuszczalnika i włącza jego stały dopływ. Tempo podawania eluenta na szczyt kolumny musi być tak wyregulowane, aby nie doprowadzić do "wyschnięcia" adsorbenta. Elucję prowadzi się tak długo, aż doprowadzi się do wymycia z kolumny wszystkich składników mieszaniny, zmieniając w razie potrzeby eluent na kolejny, o wyższej polarności. Przebieg rozdzielania uzyskuje się na wykresie z rejestratora (rys. 2.2/41). Frakcje zawierające czyste składniki łączy się razem i odparowuje na wyparce rotacyjnej, otrzymując po odparowaniu rozpuszczalnika czyste związki. Rozpuszczalniki zbiera się w osobnych naczyniach, celem poddania ich regeneracji.

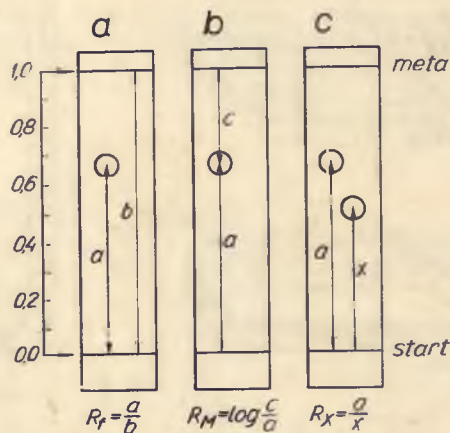


Krs. 2.2/41. Krzywa elucji

Przykładem zastosowania adsorpcyjnej chromatografii kolumnowej może być rozdzielenie mieszaniny izomerów nitroanilin, powstających w wyniku nitrowania acetanilidu. Kolumnę przygotowuje się przez wprowadzenie do rury szklanej o wymiarach 10 x 300 mm (można użyć biurety) papki sporządzonej z 15 g obojętnego tlenku glinu w odpowiedniej ilości chloroformu. Żug po krystalizacji p-nitroaniliny odparowuje się do sucha na wyparce rotacyjnej, a z otrzymanej pozostałości pobiera się 1-2 g i rozpuszcza w 1-3 ml chloroformu. Roztwór ten nanosi się na kolumnę, po czym prowadzi elucję chloroformem, dzieląc wyciek na frakcje o objętości 2 ml. Z wykresu elucji odczytuje się numery próbek kolektora frakcji, zawierających maksymalne ilości rozdzielonych związków. Frakcje te można również analizować metodą chromatografii cienkowarstwowej, nanosząc na chromatogramy odpowiednie wzorce (o-, m-, i p-nitroanilina oraz 2,4-dwunitroanilina). Frakcje zawierające czyste składniki odparowuje się na wyparce rotacyjnej, a otrzymane produkty waży i identyfikuje dowolną metodą, po czym oblicza wydajność poszczególnych nitroanilin.

2.2.5.2. Chromatografia cienkowarstwowa

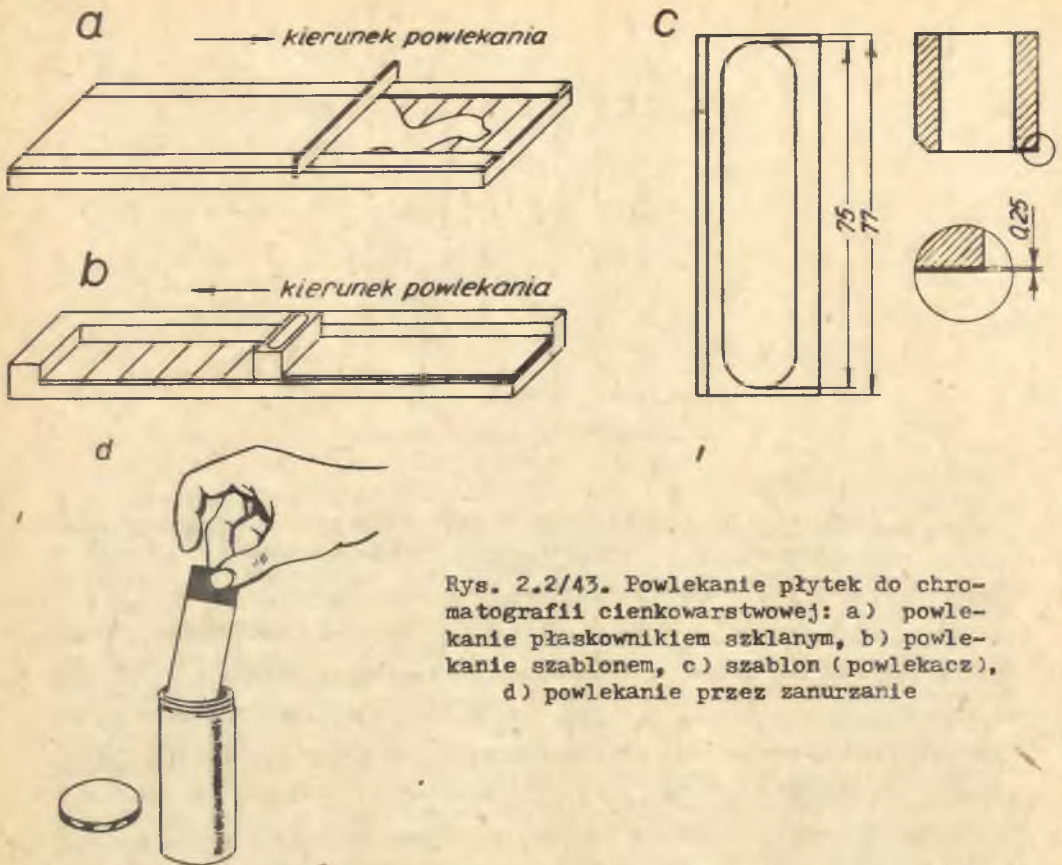
Chromatografia cienkowarstwowa jest odmianą chromatografii adsorpcyjnej, w której kolumna jest zastąpiona przez cienką warstwę adsorbenta (ok. 0,25 mm), nałożoną na płytkę szklaną lub z innego materiału (folia poliestrowa, aluminium). Chromatografia cienkowarstwowa jest oparta na podobnych zasadach, co chromatografia kolumnowa, a uzyskane tą metodą wyniki można z dużym prawdopodobieństwem przenieść na większą skalę w chromatografii kolumnowej. Chromatografia cienkowarstwowa jest stosowana przede wszystkim jako niezwykle efektywna i szybka metoda analizy jakościowej i ilościowej, ale może być również stosowana jako mikrometoda rozdzielania preparatywnego. Elucja w chromatografii cienkowarstwowej zachodzi dzięki działaniu sił kapi-



Rys. 2.2/42. Wygląd chromatogramu i definicje niektórych wielkości stosowanych w chromatografii cienkowarstwowej

larnych w warstwie adsorbenta, które powodują, że ciecz (eluent) wędruje wzdłuż płytki, a wraz z nią wędrują składniki mieszaniny. Cechą charakterystyczną każdej substancji (w określonym układzie adsorbenta i eluenta) jest tzw. R_f (z ang. ratio of front), zdefiniowane jako stosunek drogi przebytej przez substancję do drogi przebytej przez eluent. Porównanie wartości R_f dla substancji badanej i wzorca, w różnych układach eluentów stanowi podstawę jej identyfikacji, a porównanie wielkości plamek umożliwia ocenę ilości naniesionych substancji. Typowy chromatogram cienkowarstwowy przedstawiono na rys. 2.2/42. Liczne zalety tej techniki, takie jak: szybkość rozwijania chromatogramu (rzadko wymaga dłuższego czasu niż godzina, a zwykle kilka minut), duża powtarzalność wyników, możliwość stosowania szerokiej gamy odczynników wywołujących, łatwa dostępność różnorodnych adsorbentów, czy wreszcie niesłychana prostota wykonania, spowodowały jej powszechne zastosowanie do podstawowego badania w laboratorium chemicznym, jakim jest określenie czystości i jednorodności substancji chemicznych uzyskanych w reakcji chemicznej lub ze źródła naturalnego.

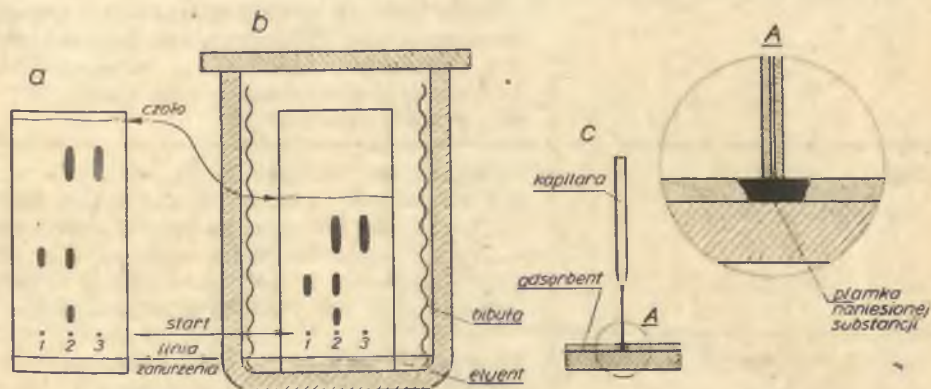
Obecnie w laboratoriach chemicznych stosuje się najczęściej gotowe płytki do chromatografii cienkowarstwowej, produkowane przez wiele firm wytwarzających odczynniki chemiczne. Płytki te mają precyzyjnie określoną grubość warstwy adsorbenta, co przy dobrej odtwarzalności jego własności fizycznych, powoduje bardzo dobrą powtarzalność uzyskiwanych wyników. W razie potrzeby można łatwo przygotować sobie



Rys. 2.2/43. Powlekanie płytek do chromatografii cienkowarstwowej: a) powlekanie płaskownikiem szklanym, b) powlekanie szablonem, c) szablon (powlekaacz), d) powlekanie przez zanurzenie

odpowiednią ilość płytek do chromatografii cienkowarstwowej, posługując się jedną z dalej opisanych technik. Do celów jakościowych stosuje się najczęściej płytki wykonane przez naniesienie warstwy adsorbenta na zwykłe szkiełka podstawowe do mikroskopów (wymiary płytek 25 x 75 mm). Jeżeli płytki chromatograficzne są potrzebne natychmiast, to stosuje się metodę zanurzeniową. Polega ona na zanurzeniu w zawieszynie sporządzonej z adsorbenta i łatwo lotnego rozpuszczalnika, dwóch płytek złożonych razem. Przygotowuje się np. papkę żelu krzemionkowego, biorąc na gram żelu około 3 ml chloroformu, w takiej ilości aby można było w niej wygodnie zanurzyć przygotowane uprzednio suche szkiełko mikroskopowe. Do starannie wymieszanego żelu wkłada się na chwilę dwie płytki złożone razem, po czym wyciąga je powolnym ruchem, dotykając dolną krawędzią o brzeg naczynia, aby usunąć nadmiar papki. Następnie płytki rozdziela się i pozostawia do wyschnięcia na stole laboratoryjnym. Z chwilą, gdy staną się one jednolicie białe, są gotowe do użycia. Zapas płytek do chromatografii cienkowarstwowej lepiej jest przygotować metodą rozprowadzania (powlekania). W tym celu na specjalnej ławie układa się 16 płytek mikroskopowych (dobrze wmytych i wysuszonych), po czym za pomocą specjalnego powlekaacza rozprowadza zawieszinę, przyrządzoną przez zmieszanie 10 g żelu krzemionkowego w 20 ml wody destylowanej. Techniki te pokazano na rys. 2.2/43. Kiedy

plytki staną się matowe (zaczyna działać środek wiążący), można je przenieść do suszarki i po podsuszeniu przez 30 min. w 40-50 °C, suszy się je w temperaturze ok. 100 °C przez godzinę.



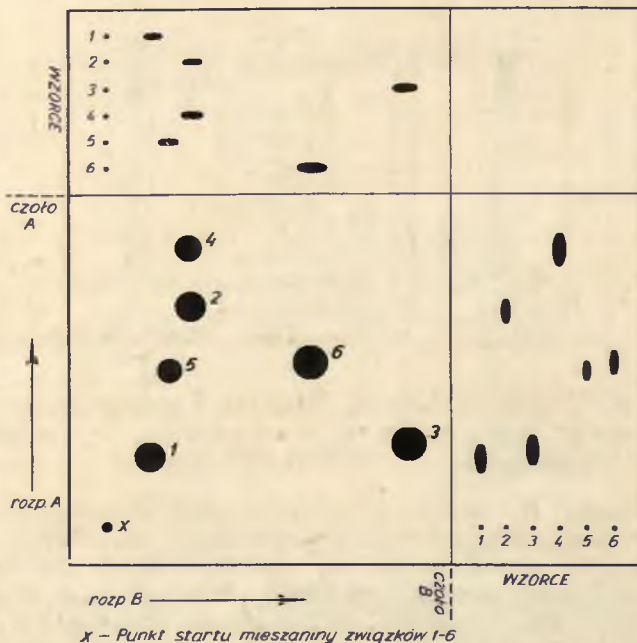
Rys. 2.2/44. Chromatogramy cienkowarstwowe, komora chromatograficzna i kapilara do nanoszenia substancji: 1 - p-nitrofenol, 2 - mieszanina poreakcyjna, 3 - o-nitrofenol

Na przygotowaną, jednym z opisanych sposobów, płytkę, nanosi się badaną substancję. Do tego celu używa się mikrostrzykawki lub szklanej kapilarki. Najlepsze kapilarki sporządza się przez wyciągnięcie w płomieniu palnika kapilar do oznaczania temperatury topnienia. Średnica kapilarek nie powinna przekraczać 0,2 mm, a jej koniec musi być równo ucięty. Badaną próbkę rozpuszcza się w łatwo lotnym rozpuszczalniku, po czym w tym roztworze zanurza się na chwilę koniec kapilarki, co powoduje wprowadzenie do niej roztworu. Następnie kapilarką dotyka się warstwy adsorbenta w miejscu tzw. startu, uważając przy tym, aby średnica plamki nie przekraczała 1 mm. Miejsce startu powinno się znajdować co najmniej w odległości 10 mm od krawędzi płytki (front rozpuszczalnika po przebyciu tej drogi ma już ustabilizowany ruch). W podobny sposób umieszcza się na linii startu inne substancje, których nie powinno być na jednej płytce więcej niż 4, ze względu na możliwość zachodzenia plamek na siebie. Po naniesieniu wszystkich substancji przystępuje się do rozwinięcia chromatogramu. W tym celu wkłada się ostrożnie płytkę do komory chromatograficznej, którą może być dowolne naczynie ze szczelną przykrywką. Na dnie komory umieszcza się odpowiednią ilość eluenta, tak aby płytki nie były zanurzone więcej niż 5 mm. Wewnątrz komory dobrze jest umieścić bibułę filtracyjną, której zadaniem jest utrzymywanie stanu pary nasyconej, co zapobiega parowaniu rozpuszczalnika z płytek (jest to powodem znacznych błędów R_f). Wygląd naniesionych płytek, kapilarek i komory chromatograficznej przedstawiono na rys. 2.2/44. Po rozwinięciu chromatogramu (czoło eluenta dochodzi prawie do górnej krawędzi płytki), wyjmuje się płytki chromatograficzne z komory, suszy w strumieniu ciepłego powietrza, po czym

Częściej stosowane sposoby wywoływania chromatogramów

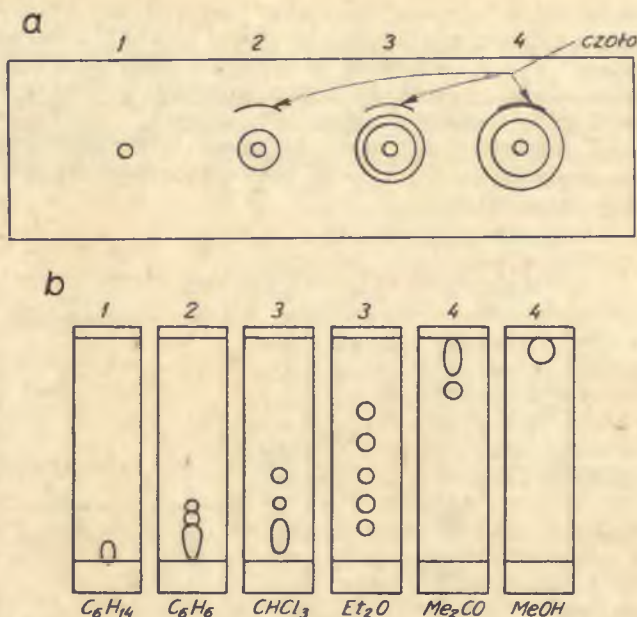
Odczynnik	Sposób zastosowania
Ogledziny w świetle UV	Wysuszoną płytkę oświetla się w zaciemnionej komorze światłem ultrafioletowym. Obserwuje się fluorescencję lub jej zanik wskaźnika, dodanego do warstwy adsorbenta, w miejscach gdzie znajdują się plamki substancji
Jod lub roztwór jodu	Suchą płytkę umieszcza się na kilka minut w komorze jodowej. W miejscach gdzie znajduje się substancja organiczna, pojawiają się brązowe plamy zaabsorbowanego jodu lub białe plamki powstałe w wyniku reakcji jodu ze związkiem organicznym.
Woda destylowana	Czasami sucha płytka chromatograficzna spryskana wodą destylowaną pozwala na łatwe wykrycie substancji hydrofobowych, które dają "tłuste" plamy na chromatogramach
Utlenianie stęż. H_2SO_4 lub różnymi kombinacjami z $KMnO_4$, CrO_3 itp. OSTROŻNIE STOSOWAĆ!	Spryskanie płytki 5-50% H_2SO_4 w metanolu, a następnie ogrzanie do temperatury $120^\circ C$ daje ciemnoszare plamy powstałe w wyniku zwęglenia substancji organicznych. Spryskanie mieszaniną chromową (lub jej roztworem wodnym) daje zielone plamy na żółtym tle. Roztwory $KMnO_4$ dają różnobarwne plamy na różowym tle.
Ninhydryna 1-2% roztwór w butanolu z dodatkiem kolidyny, kwasu octowego i jonów Cu^{+2} lub Cd^{+2} i inne.	Po spryskaniu pozostawia się płytkę w temperaturze pokojowej na kilka godzin lub ogrzewa kilka minut do $80-110^\circ C$. Aminokwasy, aminy, sole amin, pochodne amoniaku i wiele innych związków dają plamki o różnorodnym zabarwieniu od niebiesko-fioletowego do brązowo-czerwonego.
Roztwory wskaźników np. zielen bromokrezolowa, błękit bromotymolowy, purpura bromokrezolowa itd.	Roztwór wskaźnika doprowadza się do odpowiedniego pH przez dodanie kilku kropel kwasu lub zasady, a następnie spryskuje się nim płytkę. Odczynnik nadaje się szczególnie do kwasów i zasad org.

wywołuje odpowiednim odczynnikiem. Kilka najczęściej stosowanych sposobów wywoływania płytek zestawiono w tabeli 2.2/VII. Następnie oblicza się wartości R_f i podsumowuje wyniki chromatografii. Często stosuje się dwukierunkowe rozwijanie chromatogramu w dwóch różnych eluentach. Wygląd takiego chromatogramu przedstawia rys. 2.2/45. Sposób ten stosuje się w przypadkach analizy bardzo złożonych mieszanin, dla których zwykłe postępowanie nie daje zadowalających rezultatów, ze względu na dużą ilość plamek.



Rys. 2.2/45. Chromatogram dwukierunkowy

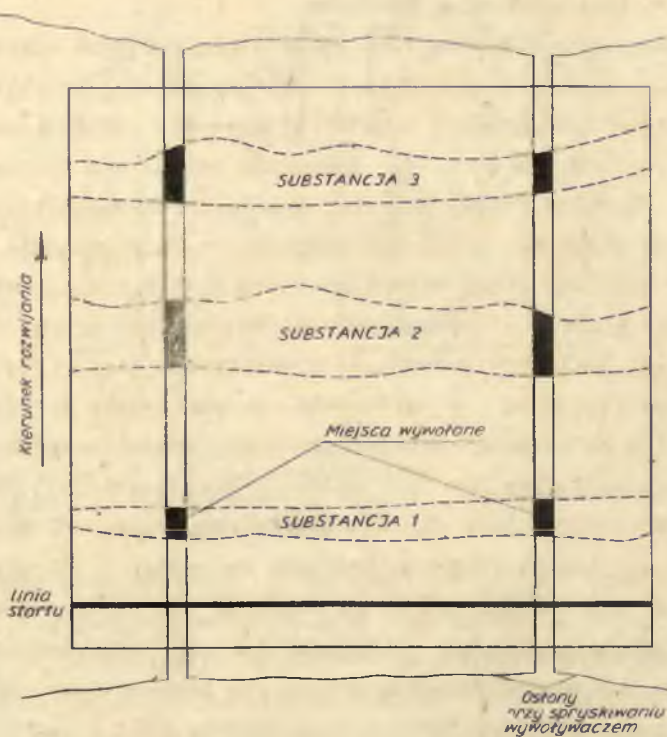
Osobnego omówienia wymaga zagadnienie dobierania eluenta do chromatografii cienkowarstwowej. Przy wyborze należy się kierować polarnością związków, aktywnością adsorbenta oraz szeregiem eluotropowym eluentów. Zagadnienie to było już omówione w pkt. 2.2.5.1. Szybkość wykonywania chromatografii cienkowarstwowej umożliwia jednak łatwe dobranie odpowiedniego eluenta metodą prób. Najlepiej jest to wykonać w sposób następujący: Na płytkę chromatograficzną nanosi się kapilarką kilka plamek badanej substancji, po czym suszy się płytkę strumieniem powietrza. Następnie środek każdej plamki dotyka się kapilarką zawierającą kolejno badane rozpuszczalniki pozwalając, aby z kapilarki wypływała taka ilość rozpuszczalnika, która spowoduje powstanie okręgu o średnicy około 10 mm. Obwody (czoła) okręgów zaznacza się miękkim ołówkiem, po czym płytkę suszy się i wywołuje odpowiednią metodą. Wygląd próbnej płytki po rozwinięciu i wywołaniu przedstawia rys. 2.2/46.



Rys. 2.2/46. Zasada dobierania eluentów i wygląd odpowiednich chromatogramów: 1,2 - eluent za mało polarny, 3 - eluent odpowiedni, 4 - eluent zbyt polarny

Na podstawie oceny R_f można wybrać odpowiedni eluent. Jeżeli natomiast w żadnym przypadku nie uzyska się dobrego rozdzielania, należy użyć bardziej polarnych rozpuszczalników, bądź mieszaniny zawierającej rozpuszczalnik, który nie powoduje wędrowki substancji z rozpuszczalnikiem lecz dobrze ją "ciągnie". Bardzo rzadko stosuje się układy eluentów zawierających więcej niż dwa składniki (w zasadzie tylko w przypadku, w którym chodzi o zbuforowanie eluenta).

Preparatywną chromatografię cienkowarstwową można stosować wówczas, gdy zależy nam na szybkim uzyskaniu czystych składników mieszaniny w niewielkich ilościach (ok. 0,5 g). Metoda preparatywna nie różni się w sposób zasadniczy od metody analitycznej. Istotna różnica polega na sposobie przygotowania płytek. Płytki do preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej przygotowuje się metodą suchą (nasywową), lub w sposób podobny, jak opisano wcześniej z tym, że stosuje się dużo gęstsze zawiesiny adsorbenta, aby można było uzyskać warstwę o grubości 1-3 mm. Dla celów preparatywnych używane są płytki o wymiarach 10 x 20 lub 20 x 20 cm. Substancję nanosi się na płytkę wzdłuż linii startu punkt po punkcie, tak aby po naniesieniu stanowiła wąski pasek. Można do tego celu użyć odpowiedniej prowadnicy. Po rozwinięciu chromatogramu płytkę suszy się, po czym wywołuje ostrożnie tylko niewielkie fragmenty płytki, chroniąc jednocześnie pozostałe części przed szkodliwym wpływem odczynnika wywołującego. Wygląd tak wywołanej płytki przedstawia rys. 2.2/47. Zabiegi te nie są potrzebne, jeżeli sposób



Rys. 2.2/47. Wygląd wywołanej płytki do preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej

wywoływania chromatogramu nie powoduje zniszczenia substancji rozdzielanych (np. UV). Następnie z miejsc, w których stwierdzono obecność substancji zeskrobuje się adsorbent, po czym poddaje go ekstrakcji odpowiednim rozpuszczalnikiem. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się oczyszczoną substancję w ilości wystarczającej dla jej identyfikacji metodami spektroskopowymi.

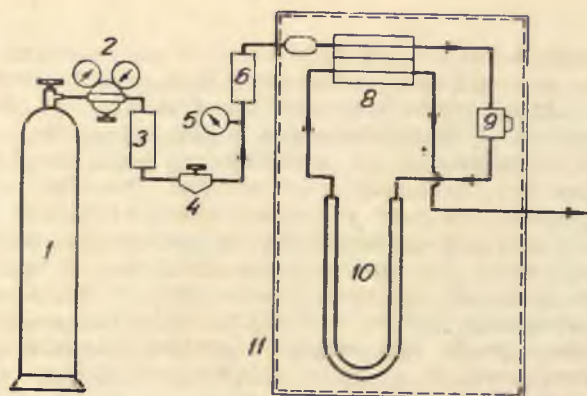
Chromatografia cienkowarstwowa może być również wykorzystana do precyzyjnej analizy ilościowej dosyć złożonych mieszanin związków organicznych. Do tego celu wykorzystuje się zależność wielkości plamki lub intensywności zabarwienia od ilości naniesionej substancji, co oznacza się za pomocą różnej konstrukcji przyrządów mierzących gęstość optyczną niewielkich powierzchni (densytometrów) sprzężonych z integratorami. Można także stosować wymywanie plamek i oznaczanie ilości substancji metodami spektrofotometrycznymi. Najdokładniejsze wyniki uzyskuje się stosując tzw. radiochromatografię, która polega na nieselektywnym wprowadzeniu do mieszaniny izotopu promieniotwórczego, a następnie po rozwinięciu chromatogramu mierzy się intensywność promieniowania jako funkcję długości płytki.

2.2.5.3. Chromatografia bibułowa

Chromatografia bibułowa jest szczególnym rodzajem chromatografii rozdzielczej, w którym rolę nośnika fazy stacjonarnej (zwykle wody) pełni specjalnie spreparowana bibuła filtracyjna. Chromatografię bibułową stosuje się do rozdzielania mieszanin związków o dużych polarnościach i to tylko wtedy, gdy inne metody chromatograficzne zawodzą. Wynika to między innymi z bardzo długiego czasu rozwijania chromatogramu, który niekiedy sięga kilkudziesięciu godzin. Największą jej zaletą jest duża czułość i powtarzalność wyników, co powoduje, że jest w dalszym ciągu chętnie stosowana do rozdzielania niewielkich ilości mieszanin (poniżej 1 mg), a szczególnie do oznaczania składów niektórych substancji pochodzenia naturalnego (np. hydrolizaty białek). Zależnie od przedmiotu analizy (i upodobań eksperymentatora) stosuje się kilka technik rozwijania w chromatografii bibułowej, z których najważniejszymi są: jednokierunkowa technika wstępująca, spływową, krążkową oraz dwukierunkową. Można też stosować kolumnową chromatografię bibułową, wypełniając kolumnę chromatograficzną odpowiednio rozdrobnioną bibułą lub proszkiem celulozowym. Tok postępowania podczas wykonywania chromatografii bibułowej jest podobny, jak w przypadku chromatografii cienkowarstwowej. Chromatografia bibułowa wymaga jednak dużo staranniejszej pracy.

2.2.5.4. Chromatografia gazowa

Terminem chromatografia gazowa określa się metodę chromatograficzną, w której rozdzielenie jest wynikiem równowagowego podziału między nieruchomą fazą ciekłą lub stałą, a ruchomą fazą gazową. Do chromatografii związków organicznych stosuje się prawie wyłącznie ciekłą fazę stacjonarną, którą stanowi bardzo trudno lotna ciecz naniesiona na odpowiedni nośnik mineralny. Ten typ chromatografii bywa niekiedy nazywany chromatografią gazowo-cieczową. Metoda ta może być wprawdzie zastosowana tylko do lotnych substancji organicznych, ale w takich przypadkach nie ma sobie równych. Wiele jej istotnych zalet takich jak: wysoka zdolność rozdzielcza, duża czułość (poniżej 10^{-6} g), możliwość jednoczesnego wykonania analizy jakościowej i precyzyjnej analizy ilościowej, możliwość bezpośredniego sprzężenia ze spektrometrem maso-



Rys. 2.2/48. Schemat chromatografu gazowego: 1 - butla z gazem, 2 - reduktor, 3 - oczyszczanie gazu, 4 - regulacja przepływu, 5 - manometr, 6 - przepływomierz, 7 - podgrzewacz gazu, 8 - detektor, 9 - wprowadzenie próbki, 10 - kolumna, 11 - termostat

wym, a także duża szybkość i łatwość wykonywania oznaczeń, spowodowały tak szerokie rozpowszechnienie chromatografii gazowej, że obecnie jest ona często stosowana do rutynowych oznaczeń przemysłowych. Jedy-
nym poważnym ograniczeniem jest niemożność stosowania chromatografii gazowej do związków nie wykazujących dostatecznej lotności. Czasami udaje się ominąć i tę trudność, przeprowadzając nielotny związek w lotną pochodną, bądź chromatografując lotne produkty pirolizy.

Schemat blokowy typowego chromatografu gazowego przedstawia rys. 2.2/48. Przez kolumnę chromatografu przepływa stale faza ruchoma, którą stanowi gaz obojętny (azot, hel lub argon) wprowadzany do kolumny pod stałym ciśnieniem, regulowanym przez odpowiedni regulator. Na wejściu kolumny znajduje się specjalny wlot do wprowadzania próbek, którym przeważnie jest niewielki otworek zamknięty krążkiem z elastycznego tworzywa. Po przebicciu tego krążka igłą mikrostrzykawki wprowadza się do kolumny ściśle odmierzoną ilość próbki, która w podwyższonej temperaturze (dozownika) przechodzi natychmiast w stan pary, a gaz nośny transportuje ją przez kolumnę. W kolumnie (metalowej) lub szklanej rurce o długości 1-20 m) jest umieszczona faza stacjonarna. Średnica kolumny zależy od typu chromatografu. W chromatografach analitycznych wynosi ona od 2 do 4 mm, lub w tzw. kolumnach kapilarnych 0,1-0,5 mm (faza stacjonarna jest wtedy umieszczona bezpośrednio na ściankach kolumny), w chromatografach preparatywnych zaś dochodzi zwykle do 20 mm, celem zwiększenia pojemności kolumny. Podczas przepływu przez kolumnę, związki zawarte w próbce ulegają podziałowi między fazą stacjonarną a ruchomą i dzięki różnym współczynnikom podziału przechodzą przez kolumnę z różnymi prędkościami. Ponieważ współczynniki podziału zależą zarówno od rozpuszczalności związku w fazie

stacjonarnej, jak i od lotności (prężności pary), można rozdzielać tą metodą związki o identycznych temperaturach wrzenia (należą one do różnych klas), lub o zbliżonej rozpuszczalności (np. dwa blisko siebie leżące homologi). Chromatografia gazowa łączy więc w jednej technice elementy rektyfikacji i rozdzielczej ekstrakcji przeciwprądowej. Gaz wypływający z kolumny jest kolejno "zanieczyszczany" rozdzielonymi związkami, co jest wykrywane przez detektor. Współczesne detektory umożliwiają przystosowanie chromatografu do dowolnej klasy połączonych organicznych lub do dowolnego problemu. Najbardziej rozpowszechnionymi detektorami są: katarometr (działa na zasadzie pomiaru przewodnictwa cieplnego gazu) i detektor płomieniowo-jonizacyjny (mierzy przewodnictwo jonów uzyskanych w wyniku spalania związków organicznych wprowadzonych do palnika wodorowego). Sygnał elektryczny z detektora jest przetwarzany i wzmacniany przez odpowiedni układ, po czym przekazany do rejestratora, który wykreśla zależność wielkości sygnału (proporcjonalnego do wielkości próbki) jako funkcję czasu. W chromatografach analitycznych próbka jest wypuszczana w powietrze po przejściu przez detektor, a w chromatografach preparatywnych rozdzielone związki zbiera się w sterowanych elektronicznie wymrażalnikach chłodzonych ciekłym azotem. W tych przypadkach najczęstszym rozwiązaniem jest podzielenie strumienia gazu po przejściu przez kolumnę na dwie części w stosunku 1:20 do 1:100, po czym mniejszy strumień kieruje się do detektora, większy zaś do wymrażacza. Preparatywną chromatografię gazową stosuje się najczęściej do rozdzielania niewielkich ilości (1-50 ml) mieszanin związków organicznych, których rozdzielanie innymi metodami nie jest możliwe. Uzyskuje się w ten sposób wystarczające ilości indywidualnych związków organicznych, których strukturę można udowodnić innymi metodami fizykochemicznymi.

Jakościową cechą związku organicznego w chromatografii gazowej jest czas retencji lub odpowiednio objętość retencji. Czas retencji, który można zdefiniować jako czas upływający od chwili wstrzyknięcia próbki do chwili wypływu związku z kolumny, jest dla każdej substancji wielkością stałą w określonych warunkach pomiaru (temperatura kolumny, prędkość gazu nośnego i rodzaj wypełnienia kolumny). Wykonanie analizy jakościowej badanej mieszaniny związków chemicznych polega więc na porównaniu czasów retencji poszczególnych składników z czasami retencji wzorców. Wynika z tego, że analiza jakościowa jest w zasadzie możliwa tylko wtedy, gdy laboratorium dysponuje odpowiednimi wzorcami. Zwykle zagadnienie jest dużo prostsze, ponieważ wykonując reakcję organiczną można niekiedy przewidzieć struktury powstających w niej związków, a na tej podstawie można również przewidzieć kolejność pojawiania się ich na chromatogramach. Równość czasów retencji substancji badanej i wzorca jest warunkiem koniecznym, ale niewystarczającym, aby twierdzić, że są to substancje identyczne. W takich przypadkach trzeba zwykle wykonać oznaczenia w innych warunkach, np. na innym wypełnieniu kolumny. Jeżeli natomiast czasy retencji substancji badanej i wzorca są różne, to te dwie substancje są różne. Objętość retencji, którą można określić jako iloczyn czasu retencji i szybkości przepływu gazu nośnego, jest stosowana w chromatografii gazowej rzadziej, a jej wprowadzenie do praktyki jest związane z małą zależnością objętości retencji od zastosowanej szybkości przepływu gazu nośnego.

Podstawowym parametrem ilościowym jest w chromatografii gazowej powierzchnia pików. Z pewnym przybliżeniem jest ona proporcjonalna do ilości składnika w mieszaninie. Należy jednak pamiętać o tym, że takie same ilości różnych związków organicznych dają na chromatogramach różne powierzchnie pików. Wynika to z różnych własności identyfikowanych związków, które mają najczęściej różne przewodnictwa cieplne (katarometr), lub wytwarzają różne ilości jonów (detektory jonizacyjne). Jeżeli więc nie dysponuje się substancjami wzorcowymi, to wykonanie dokładnej analizy chromatograficznej nie jest możliwe prostymi metodami. Powierzchnie pików wyznacza się różnymi sposobami. Dobrze wyposażone chromatografy mają tzw. integratory, których zadaniem jest zliczanie powierzchni pod krzywymi. W praktyce stosuje się najczęściej metody znane z innych technik, takie jak planimetrywanie, wycinanie i ważenie pików, lub przybliżenie pików do trójkąta, którego pole można łatwo obliczyć mnożąc wysokość pików przez jego szerokość w poziomie wysokości. Wykonanie analizy ilościowej wymaga wzorcowania chromatogramów. W tym celu stosuje się najczęściej dwie metody. Pierwsza z nich polega na wykreśleniu krzywej kalibracji, to jest zależności powierzchni pików (lub jego wysokości) od objętości wstrzykiwanej substancji. Metoda ta jest bardzo dokładna, wymaga jednak precyzyjnego odmierzenia objętości próbek, co przy ich małych wartościach (często poniżej 1 μ l) jest obciążone znacznym błędem. Z tego powodu łatwiejsza w realizacji jest metoda tzw. normalizacji wewnętrznej, gdzie po wykonaniu wstępnego chromatogramu mieszaniny oblicza się jej skład, zakładając proporcjonalność pików do ilości substancji. Następnie sporządza się mieszaninę o wyliczonym składzie, po czym wykonuje jej chromatografię i na podstawie nowych powierzchni pików koryguje się poprzedni wynik. Aby uzyskać możliwie najdokładniejsze wyniki, powinno się przygotować kolejną mieszaninę poprawionych ilości wzorców, co powinno w konsekwencji doprowadzić do identyczności chromatogramu wzorcowego i analizowanego.

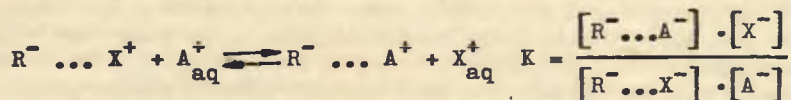
Przed wykonaniem chromatografii gazowej należy zapoznać się możliwie szczegółowo z instrukcją obsługi aparatu, a najlepiej poprosić o pomoc bardziej doświadczonego kolegę (asystenta). Po wybraniu odpowiedniej kolumny, posługując się przy tym tabelą faz stacjonarnych w zależności od klas związków, należy zamontować kolumnę w termostacie aparatu, po czym odkręcić zawory gazów w butlach i za pomocą regulatorów ciśnienia nastawić żądane wartości, sprawdzając przy okazji szczelność połączeń. Następnie uruchamia się aparat i nastawia żądane parametry pracy (szybkość przepływu gazu nośnego, temperatury termostatu, dozownika i wyjścia z kolumny, szybkość przesuwu papieru rejestracyjnego oraz czułość i wzmocnienie). Po kilkunastu minutach stabilizacji aparatu rozpoczyna się wykonywanie analiz. Próbkę wstrzykuje się do dozownika i jednocześnie uruchamia rejestrator, zaznaczając miejsce startu pisaka. Ilość substancji doбира się tak, aby przy średnim wzmocnieniu i czułości, uzyskać maksymalne piki na chromatogramach.

Wyklye podczas trwania ćwiczeń laboratoryjnych chromatograf gazowy jest stale włączony i przygotowany do pracy w standardowych warunkach, nie wymaga żadnych wstępnych operacji poza nastawieniem temperatury i dobraniem ilości próbki.

2.2.5.5. Chromatografia jonowymienna

Chromatografią jonowymienną nazywa się technikę rozdzielczą, w której podstawą podziału jest wymiana jonowa między składnikami mieszaniny związków w fazie ciekłej, a stacjonarnym jonitem. Jako jonity stosuje się odpowiednio rozdrobnione polimery organiczne zawierające zasadowe (anionity), lub kwaśne (kationity) grupy funkcyjne. W tabeli 2.2/VIII zestawiono najczęściej stosowane jonity. Chromatografię jonowymienną stosuje się w chemii organicznej do rozdzielania związków zdolnych do wymiany jonowej (kwasy i zasady organiczne, sole itp.). Wymiana jonowa może być także stosowana do rozdzielania jonowych substancji organicznych od związków obojętnych, do oczyszczania związków organicznych od domieszek nieorganicznych, a także do wykonywania niektórych reakcji organicznych, gdzie stosowany jonit jest nierozpuszczalnym kwasem lub zasadą, albo katalizatorem.

Reakcja wymiany jonowej między jonitem a roztworem jest reakcją odwracalną:



Położenie równowagi zależy zarówno od stężeń składników, jak i od stałej równowagi. Ponieważ dla różnych składników mieszaniny są to wielkości różne, umożliwia to ich rozdzielenie metodą chromatografii jonowymiennej. Na przykład, gdy mieszaninę zasad organicznych chromatografuje się na silnie zasadowej żywicy jonowymiennej (w formie OH^-), to najszybciej wędrują najsłabsze zasady. Wymianie jonowej towarzyszy często adsorpcja, co może być przyczyną wzmocnienia rozdzielczego działania żywicy. Największą trudnością w zastosowaniu chromatografii jonowymiennej jest najczęściej brak dostatecznych przesłanek teoretycznych umożliwiających przewidywanie przebiegu określonego podziału. Stosuje się w tym przypadku metody empiryczne, które wymagają dodatkowo opracowania metod analitycznej kontroli wycieku z kolumny. Jednak dla prostych przypadków spotykanych w chemii organicznej można na ogół dosyć łatwo przewidzieć, czy zastosowanie jonitów może przynieść określone korzyści. W celu zilustrowania tego zagadnienia opisano dwa typowe przykłady zastosowania żywic jonowymiennych, w których można by-

Typowe żywice jonowymienne

Żywice	Grupa funkcyjna	Szkielet	Zawartość wilgoci, g H ₂ O/g suchej żywicy	Zdolność wymienna, mmol/g suchej żywicy	Gęstość upakowania wilgotnej żywicy, g/ml	Środek regenerujący	Nazwa handlowa
Kationity silnie kwasowe	-SO ₃ H	polistyren	0,7	4	0,8	nadmiar mocnego kwasu	Zeokarb-225 Amberlite IR-120 Dowex-50 Imac C-12, C-22
Kationity słabo kwasowe	-COOH	kwas polimetakrylowy	1	9-10	0,7	kwas	Zeokarb-226 Amberlite IRO-50 Imao Z-5
Anionity silnie zasadowe	-NR ₃ ⁺	polistyren	1	4	0,7	nadmiar mocnej zasady	De-Acidite FF Amberlite IRA-400, 410 Dowex-1 Dowex-2 Imac S-4
Anionity słabo zasadowe	-NR ₂ -NHR	polistyren	0,3	4	0,7	węglan sodowy	De-Acidite G Amberlite IR-45 Imac A-13, A-17, A-19, A-21

ło łatwo przewidzieć uzyskane rezultaty. Najtrudniejszym zadaniem jest zawsze rozdzielenie związków o podobnych własnościach, stąd jak w każdej metodzie rozdzielenia analitycznego, stosunek wypełnienia kolumny do ilości substancji jest zwykle dużo większy, niż to wynika z pojemności jonowymiennej żywicy.

Aparatura do wykonania chromatografii jonowymiennej nie odbiega w zasadzie od typowego zestawu aparatury do chromatografii kolumnowej. Sposób detekcji wycieku z kolumny wybiera się w zależności od możliwości aparaturowych danego laboratorium.

Jednym z najprostszych przykładów zastosowania jonitów, może być rozdzielenie obojętnej substancji organicznej od soli nieorganicznej. Na przykład w celu oczyszczenia glukozy od chlorku sodowego, wystarczy wodny roztwór tej mieszaniny przepuścić kolejno przez odpowiednią ilość (obliczyć!) kationitu w formie $R...H^+$, a następnie przez odpowiednią ilość anionitu w formie $R...OH^-$. Eluat po takiej operacji zawiera wyłącznie glukozę. W podobny sposób, przepuszczając roztwór soli sodowej kwasu organicznego przez odpowiednią ilość kationitu (H^+), uzyskuje się w wycieku z kolumny roztwór wolnego kwasu organicznego.

W wyniku syntezy alaniny metodą cyjanhydrynową, otrzymuje się złożoną mieszaninę produktów składającą się z alaniny, chlorku amonowego, zanieczyszczeń o charakterze kwaśnym i zanieczyszczeń o charakterze obojętnym. Rozdzielenie takiej mieszaniny innymi metodami jest bardzo pracochłonne, natomiast zastosowanie chromatografii jonowymiennej daje w tym przypadku doskonałe rezultaty. Odparowany do sucha hydrolizat rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości wody, po czym nanosi się na kolumnę wypełnioną silnie kwaśnym kationitem (np. Dowex 50) w formie sprotonowanej. Ilość kationitu oblicza się znając ilość równoważników kwasowych hydrolizatu oraz pojemność (zdolność wymienną) zastosowanej żywicy. Po wsiąknięciu roztworu w żywicę, prowadzi się elucję wodą destylowaną, aż do momentu, kiedy wyciek z kolumny przesłania być kwaśny (można zastosować monitor pH). W tej frakcji znajdują się kwaśne i obojętne zanieczyszczenia. Następnie eluuje się alaninę 2N wodnym roztworem amoniaku, zbierając frakcje w kolektorze frakcji. W poszczególnych frakcjach oznacza się alaninę w sposób ilościowy za pomocą reakcji ninhydrinowej. Frakcje zawierające aminokwas łączy się razem i odparowuje do sucha na wyparce rotacyjnej, otrzymując w wyniku prawie czystą alaninę, którą można łatwo przekryształizować z układu woda-alkohol.

2.2.5.6. Wysokorozdzielcza chromatografia cieczowa

Znaczne sukcesy, jakie zostały uzyskane w chromatografii gazowej, były między innymi przyczyną zrewolucjonizowania jednej z najstarszych technik chromatograficznych, jaką jest bez wątpienia klasyczna chromatografia cieczowa. Nowoczesna chromatografia cieczowa, zwana szybką lub wysokorozdzielczą chromatografią cieczową, jest obecnie najspraw-

niejszą i najbardziej uniwersalną techniką podziałową w chemii. W tej metodzie praktycznie rzecz biorąc nie ma żadnych ograniczeń, których sporo występowało w omówionych już metodach chromatograficznych. Na przykład ze znanych obecnie ponad 4 mln związków organicznych, tylko około 15% można odparować bez rozkładu i badać je metodą chromatografii gazowej.

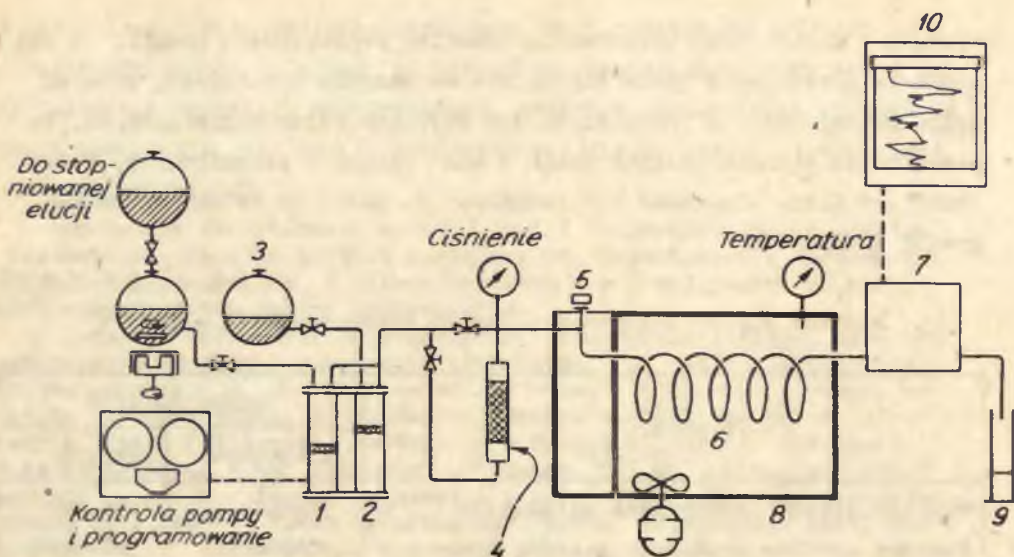
T a b e l a 2.2/IX

Różnice między klasyczną i szybką chromatografią cieczową

Parametr	Chromatografia	
	klasyczna	szybka
Wymiary ziaren wypełnienia kolumny, μm	75-600	10-50
Wymiary otworów sita sortującego, mesh	30-200	300-400
Wypełnienie	standard	specjalne
Rozrzut wymiarów ziaren w % od średniej	20-40	do 5
Długość kolumny, cm	10-100	100-500
Średnica kolumny, cm	2-5	0,1-1
Ciśnienie wejściowe kolumny, atm	0,01-1	20-300
Sprawność kolumny, półki teoretyczne	2-50	10^3 - 10^4
Masa próbki, g	1-10	10^{-6} -0,1
Szybkość rozdzielania, półki/s	$\sim 0,05$	1-20
Prędkość liniowa eluenta, cm/s	10^{-4} - 10^{-2}	~ 1
Czas analizy, h	1-40	0,05-1

Istotą wysokorozdzielczej chromatografii cieczowej jest znaczne przyspieszenie pracy chromatografu przez zastosowanie podwyższonego ciśnienia, co umożliwiło z kolei zastosowanie specjalnych jakości faz stacjonarnych. Najważniejsze różnice między "klasyczną" i wysokorozdzielczą chromatografią cieczową przedstawiono w tabeli 2.2/IX.

W zasadzie aparatura do wysokorozdzielczej chromatografii cieczowej nie różni się w sposób istotny od pełnego zestawu aparatury do klasycznej chromatografii kolumnowej. Wszelkie różnice polegają na zastosowaniu podwyższonego ciśnienia. Schemat ideowy typowego chromatografu cieczowego do wysokorozdzielczej chromatografii cieczowej przedstawia rys. 2.2/49. Podobny jest również sposób postępowania. Próbkę substancji dozjuje się do kolumny (w wysokich ciśnieniach przez odpowiedni układ dozujący, w ciśnieniach zaś do 3 MPa (30 atm) za pomocą strzy-



Rys.-2.2/49. Schemat chromatografu cieczowego o dużej zdolności rozdzielczej: 1,2 - pompy wysokociśnieniowe, 3 - rozpuszczalniki (faza ruchoma), 4 - urządzenie do nasycania wstępnego, 5 - aparat wtryskowy, 6 - kolumna, 7 - układ detekcyjny, 8 - termostat, 9 - odbieralniki, 10 - rejestrator

kawki, podobnie jak w chromatografii gazowej), przez którą stale przepływa eluent. Na skutek równowag międzyfazowych następuje rozdzielanie składników mieszaniny podczas przepływu cieczy przez kolumnę i poszczególne składniki opuszczają kolumnę w odpowiedniej kolejności. Na wyjściu z kolumny jest umieszczony czuły detektor, z którego sygnał po przetworzeniu jest zapisywany na rejestratorze. Ciecz jest zbierana w kolektorze frakcji (chromatograf preparatywny), lub w naczyniu do regeneracji rozpuszczalnika (chromatograf analityczny). Najczęściej stosowanymi detektorami są: detektor absorpcji w ultrafiolecie, i przepływowy refraktometr różnicowy. Rzadziej stosuje się inne detektory, które działają na zasadzie pomiaru przewodnictwa cieplnego lub elektrycznego, a jeszcze rzadziej polarograficzne, fluorometryczne i inne. W niektórych przypadkach (np. w analizie aminokwasów) stosuje się specjalne układy detekcji, polegające na automatycznym wykonywaniu określonych reakcji barwnych z poszczególnymi frakcjami, a następnie pomiarze spektrofotometrycznym. Większość tych detektorów można z powodzeniem zastosować do klasycznej chromatografii cieczowej. Z wielu różnorodnych zastosowań wysokorozdzielczej chromatografii cieczowej, najważniejsza dla chemika organika jest możliwość szybkiego rozdzielania złożonej mieszaniny poreakcyjnej na składniki, których identyfikację można następnie przeprowadzić metodami spektroskopowymi i chemicznymi. Metoda ta powinna być stosowana w laboratorium chemii organicznej jako podstawowa metoda rozdzielcza i analityczna, i to tak często, jak to tylko jest możliwe i konieczne.

T a b e l a 2.2/X

Przykłady zastosowania sit molekularnych

Marka	Wzór sumaryczny	Rozmiary porów i zastosowanie
3A	$K_9 Na_3 Al_{12} Si_{12} O_{48} \cdot 27H_2O$	3A. Dobrze adsorbują wodę i amoniak. Nadaje się do suszenia polarnych cieczy i gazów. Można nimi suszyć metanol, etanol, propylen itp. Dobrze się nadają do estryfikacji kwasu alkoholem.
4A	$Na_{12} Al_{12} Si_{12} O_{48} \cdot 27H_2O$	4A. Dobrze adsorbują wodę, a ponadto wiele niskocząsteczkowych związków organicznych i nieorganicznych, takich jak: etan, eten, propen, etanol. Nadają się szczególnie do suszenia niepolarnych rozpuszczalników do minimalnej zawartości wody. Można nimi także suszyć aceton, pirydynę, nitrometan, DMSO i DMFA.
5A	$Ca_{4.5} Na_3 Al_{12} O_{24} \cdot 30H_2O$	5A. Dobrze adsorbują cząsteczki o nierozgałęzionych łańcuchach, nie adsorbują natomiast cząsteczek rozgałęzionych. Na przykład adsorbują n-butan i n-butanol, a nie adsorbują związków izo-. Można nimi suszyć THF i dioksan.
13X	$Na_{86} Al_{86} Si_{106} O_{384} \cdot xH_2O$	10A. Mają podobne własności jak zeolity naturalne. Adsorbują dwu n-butyloaminę, a nie adsorbują trój n-butyloaminy. Nadają się do suszenia i selektywnego oczyszczania od niskocząsteczkowych zanieczyszczeń, związków o dużych cząsteczkach (lub odpowiednio rozgałęzionych). Szczególnie nadaje się do suszenia HMTA (sześciometylotrójamiidu kwasu fosforowego).

2.2.5.6. Sita molekularne

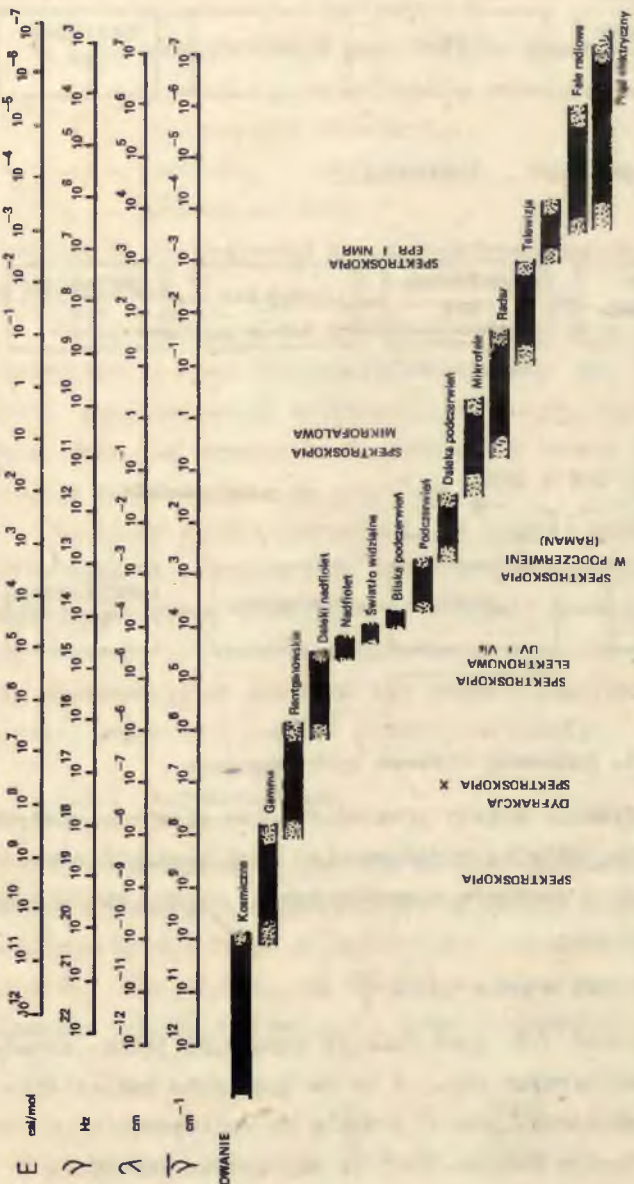
Niektóre naturalne zeolity mają taką przestrzenną strukturę, w której znajduje się wiele regularnych kanalików, o dopyć ściśle określonych wymiarach. Zwykle w tych kanalikach są "uwięzione" cząsteczki wody. Interesującą i praktycznie wykorzystaną własnością zeolitów jest fakt, iż ogrzane w podwyższonej temperaturze tracą tzw. wodę zeolityczną, zachowując przy tym swoją budowę przestrzenną, przez co wykorzystywane są jako specyficzne adsorbenty do związków, których cząsteczki mają wielkość umożliwiającą im dopasowanie się do kanali-

ków zeolitu. Obecnie produkuje się wiele syntetycznych zeolitów odznaczających się wyjątkową wprost regularnością porów. Rozmiary ich są odpowiednio regulowane podczas syntezy. Umożliwiło to wprowadzenie na rynek wielu bardzo specyficznych adsorbentów, noszących wspólną nazwę sit molekularnych. Działanie sit molekularnych polega na opisanym zjawisku dopasowywania wielkości cząsteczek do wielkości kanalików, a wynikiem takiego działania jest selektywne rozdzielenie związków niskocząsteczkowych od wysokocząsteczkowych. Można więc za pomocą sit molekularnych usuwać ze związków organicznych wędę, amoniak, siarkowodór, dwutlenek węgla, a nawet niskocząsteczkowe związki organiczne takie, jak etan, propan czy etanol. Sita molekularne oznacza się najczęściej symbolem liczbowym, który jest wskaźnikiem wielkości kanalików w Å. Przykłady produkowanych sit molekularnych wraz z ich cechami charakterystycznymi i zastosowaniem przedstawiono w tabeli 2.2/X. Inne zastosowania sit molekularnych polegają na specyficznym wiązaniu jednego z produktów reakcji chemicznej, co przesuwają stan równowagi na korzyść produktu. Są one stosowane również jako katalizatory niektórych reakcji chemicznych, a ich katalityczne własności są zapewne związane ze zmianami konformacyjnymi substratu, dzięki czemu zmniejszeniu ulega energia aktywacji. Sita molekularne nie zmieniają swoich własności, nawet po ogrzaniu ich do wysokiej temperatury (rzędu 300 °C), dzięki czemu są łatwe do regeneracji.

2.3. Metody spektroskopowe i optyczne

W procesie poznawania Przyrody człowiek kierował się zawsze zarówno różnego rodzaju spekulacjami, jak i badaniami empirycznymi. Badania empiryczne polegały na obserwacji oddziaływania materii na materię, oraz powiązania materii z promieniowaniem elektromagnetycznym, co jest domeną metod spektroskopowych. Dopóki człowiek dysponował tylko niewielkim fragmentem tego promieniowania, światłem widzialnym, postęp był powolny. Rozwój mechaniki kwantowej oraz metod wytwarzania i detekcji różnych form promieniowania spowodowały, że współczesne metody spektroskopowe obejmują wszystkie zakresy promieniowania elektromagnetycznego. Metody te przedstawiono w tabeli 2.3/I.

Tabela 2.3/I



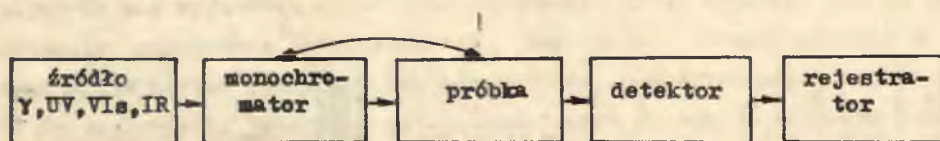
PROMIENIOWANIE

ASORPCJA I EMISJA WYDŁANE PRZEJŚCIAMI POMICZY JĄDROWYMI I ATOMOWYMI POZIOMAMI ELEKTRONOWYMI (ELEKTRONOWYMI I ELEKTRONOWYMI)	ASORPCJA, EMISJA, ODBICIE, SMERCA NIE ŚWIATŁA, SPÓŁRAZDZWIĘŻANIE PRZEJŚCIA MIĘDZY POZIOMAMI ELEKTRONOWYMI I ROTACYJNE	ASORPCJA, ROZPROSZENIE NA CZĄSTECZKOWYMI OŚCIELACYJNE I ROTACYJNE	ROTACJA CZĄSTEK	ASORPCJA REZONANSOWA PRZEJŚC MIĘDZY POZIOMAMI MAGNETYCZNYMI I JĄDROWYMI
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------	-----------------	-------------------------------------------------------------------------

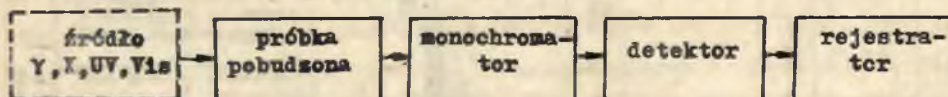
OZNACZANIE PIERWIĄTKÓW I ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH, STRUKTURA KRYSZTAŁÓW, ANALIZA FAZOWA, BADA-NIA ZWIĄZKÓW METALORGANICZNYCH

ANALIZA STRUKTURALNA, IDENTYFIKACJA I OZNACZENIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH I NIEORGANICZNYCH

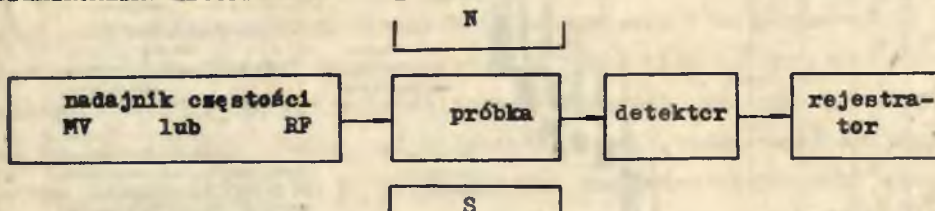
SPEKTROMETRY ABSORPCYJNE



SPEKTROMETRY EMISYJNE, FLUORESC., RAMANOWSKIE:



SPEKTROMETRY ABSORPCYJNE EPR I NMR:



Rys. 2.3/1. Schematy blokowe spektrometrów

Aby zasnąć oddziaływanie między promieniowaniem elektromagnetycznym i materią (absorpcja, emisja, rozproszenie) musi wystąpić równość wielkości fotonu i różnicy poziomów energetycznych, między którymi następuje to przejście:

$$\Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda}.$$

Ogólnie rzecz biorąc wartość ΔE jest funkcją struktury jąder, atomów, cząsteczek, układów molekularnych itp., a ce za tym idzie znalezienie tej wartości (pomiar spektroskopowy) pozwala na wnioskowanie o cechach strukturalnych badanego układu. Jest to największe znaczenie i zastosowanie metod spektroskopowych.

Intensywność tego oddziaływania (mierzona integracją pasma) jest proporcjonalna do ilości cząsteczek biorących w nim udział, co w spektroskopii absorpcyjnej określa prawo Lamberta-Beera:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

gdzie: A - absorbancja (ekstynkcja),

I_0 - promienicwanie przechodzące przez odśnśnik (natężenie),

I - natężenie promienicwania przechodzącego przez próbkę,

ϵ - współczynnik absorpcji,

c - stężenie,

l - grubość warstwy.

Umożliwia to zastosowanie metod spektroskopowych do analizy ilościowej mieszanin.

Cechą wspólną metod spektroskopowych jest również to, iż zasadnicze elementy aparatury spektrometrycznej są podobne dla różnych zakresów promienicwania elektromagnetycznego. Budowę wszystkich spektrometrów daje się sprowadzić do jednego z trzech schematów blokowych, które są przedstawione na rys. 2.3/1.

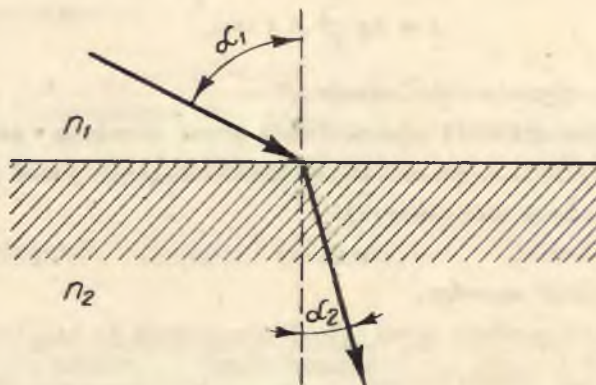
Wreszcie wypada podkreślić, że żadna z metod nie stanowi panaceum na wszystkie zagadnienia dotyczące struktury materii. Zagadnienia strukturalne można badać różnymi metodami spektroskopowymi, a najczęściej stosuje się badania kompleksowe, ponieważ stosowane wówczas metody spektroskopowe nawzajem się uzupełniają, dając w sumie mniej lub bardziej poprawną strukturę badanej substancji.

2.3.1. Refraktometria

Refraktometrią nazywa się metodę badania substancji chemicznych, opartą na pomiarach współczynnika załamania światła. Jeżeli światło monochromatyczne ulega załamaniu na płaszczyźnie granicznej dwóch ośrodków (rys. 2.3/2), to zgodnie z prawem Sneliusa współczynnikiem załamania światła nazywa się stosunek szybkości światła w ośrodkach 1 i 2.

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{u_1}{u_2} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$$

Współczynnik załamania światła oznacza się najczęściej względem powietrza, którego gęstość optyczna niewiele różni się od próżni. Dla danej substancji, współczynnik załamania światła jest zależny od długości fa-



Rys. 2.3/2. Załamanie promienia światła

li (dyspersja) oraz od temperatury (dla cieczy zmniejsza się o około 0,0004 przy wzroście temperatury o jeden stopień) i ciśnienia. Najczęściej podaje się wartości współczynnika załamania światła dla długości fali 589,5 nm (linia D światła sodowego), co wynika z łatwości wytwarzania światła monochromatycznego o tej długości fali. Długość fali i temperaturę zapisuje się stosując odpowiednie indeksy np. n_D^{20} , n_F^{25} itd. Pomiar współczynnika załamania światła wykorzystuje się w chemii do identyfikacji substancji, analizy ilościowej oraz jako stałą fizyczną związków chemicznych. Zależność współczynnika załamania światła od stężenia roztworu jest podstawą analizy ilościowej i oznaczania czystości. Ta zależność jest szczególnie przydatna jako najprostsza chyba metoda śledzenia postępu reakcji, a nawet badań kinetycznych w chemii organicznej. Cennymi zaletami refraktometrii jest niezwykła łatwość i szybkość pomiaru oraz duża dokładność przy minimalnym zużyciu badanej substancji.

W praktyce chemii organicznej wykonuje się pomiary współczynników załamania światła dla cieczy i niskotopliwych ciał stałych. Wartości współczynników załamania światła są umieszczone w tablicach własności fizykochemicznych związków organicznych i dzięki temu mogą stanowić podstawę ich identyfikacji. Oczywiście muszą tu być spełnione warunki dodatkowe, z których najważniejszym jest konieczność posiadania uzasadnionych przesłanek co do prawdopodobnej struktury badanej substancji. Należy jednak podkreślić, że jeszcze do niedawna wykorzystywano funkcję współczynnika załamania światła - refrakcję molekularną, jako jedyną metodę strukturalną w chemii organicznej. Refrakcję molekularną, która charakteryzuje polaryzację elektronową mola sub-

stancji w polu elektromagnetycznym, można najlepiej wyrazić równaniem Lorentza-Lorenza:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

gdzie: n - współczynnik załamania światła,

M - masa cząsteczkowa,

d - gęstość.

Refrakcja molowa jest niezależna od temperatury, ciśnienia i stanu skupienia, jest więc cechą charakterystyczną dla danej substancji. Podstawą zastępowania jej do badań strukturalnych jest postulat addytywności, który mówi, że refrakcja molowa jest sumą refrakcji atomowych, uwzględniających również sposób wiązania oraz odpowiednich inkrementów dla wiązań wielokrotnych. Wielkości refrakcji atomowych są zebrane w odpowiednich tablicach. W niektórych tablicach są zestawione refrakcje wiązań, w których uwzględniono udział refrakcji atomowych (posługiwanie się tymi tablicami jest znacznie prostsze). Ponieważ pomiar refrakcji molowej (zmierzenie współczynnika załamania światła i gęstości) oraz odpowiednie obliczenia teoretyczne są niezwykle proste, przez porównanie obliczonych i zmierzonych refrakcji molowych dla danego związku organicznego, można potwierdzić jego strukturę.

Przystępując do wyznaczania struktury substancji tą metodą, należy najpierw oznaczyć wzór sumaryczny na podstawie dokładnej analizy elementarnej i pomiaru masy cząsteczkowej (dane te można uzyskać również ze spektrometrii masowej). Dla oznaczonego wzoru sumarycznego należy wypisać wszystkie prawdopodobne struktury. Następnie czyni się gęstość i współczynnik załamania światła. Obydwie te wielkości muszą być oznaczone z dokładnością większą niż 0,0003 jednostki. Ponieważ refrakcja nie zależy od temperatury, niekoniecznie trzeba wykonywać pomiary w określonej temperaturze. Wystarczy, że obydwie wielkości będą zmierzone w tej samej temperaturze, ale należy przy tym pamiętać o konieczności przeliczenia d_t^t na d_t^4 . Następnie ze wzoru Lorentza-Lorenza oblicza się refrakcję molekularną, wstawiając doń obliczoną (na podstawie wzoru sumarycznego), a nie zmierzoną masę cząsteczkową. Wreszcie z dowolnych tabel refrakcji atomowych lub refrakcji wiązań (np. tab. 2.3/II) należy obliczyć refrakcje molowe wszystkich założonych struktur, po czym wybrać związek, dla którego obliczona i oznaczona refrakcja nie różni się więcej niż o 0,4 cm³/mol. Oznaczenie refrakcji molowych dla ciał stałych jest również możliwe, ale z powodów znacznych trudności w dokładnym oznaczeniu gęstości jest rzadziej stosowane. Metodą tą udawadniano w przeszłości większość struktur organicznych. Obecnie stosuje się ją raczej rzadko i to w laboratoriach nie dysponujących aparaturą do badań spektroskopowych. Często się również zdarzało, że struktury były oznaczane błędnie, co wykazywały prace późniejsze. Niedawno opublikowana praca (Exner O., Chemistry and Industry 1973, 92) wydaje się wręcz podważać przydatność tej metody do badań strukturalnych, ponieważ autor jej, na podstawie obszernego materiału, stwierdził dosyć znaczne rozbieżności obliczanych różnymi sposobami wartości refrakcji molowych z wartościami oznaczonymi. Wydaje się jednak, że w prostych przypadkach, w których należy

Refrakcje wiązań (wg Vogela)

Rodzaj wiązania	R_D	Rodzaj wiązania	R_D
C-H	1,676	C-S	4,61
c-C	1,296	C=S	11,91
C=C	4,17	C-N	1,57
$C\equiv C$ (końcowe)	5,82	C=N	3,76
$C\equiv C$ (w środku)	6,24	$C\equiv N$	4,82
C-C (w cyklopropanie)	1,49	O-H (w alkoholach)	1,66
C-C (w cyklobutanie)	1,37	O-H (w kwasach)	1,80
C-C (w cyklopentanie)	1,26	S-H	4,80
C-C (w cykloheksanie)	1,27	S-S	8,11
$C_{ar}-C_{ar}$	2,688	S-O	4,94
C-F	1,44	S=O	-0,20
C-Cl	6,51	N-H	1,76
C-Br	9,39	N-O	1,95
C-J	14,61	N=O	4,00
C-O (w eterach)	1,54	N-N	1,99
C-O (w acetalach)	1,46	N=N	4,12
C=O	3,32	N=O	1,78
C=O (w metyloketonach)	3,49		

wybrać jedną z niewielu bardzo zróżnicowanych struktur, metoda ta może mieć jeszcze pewne zastosowanie jako najprostsza metoda strukturalna.

Do pomiaru współczynnika załamania stosuje się różnej konstrukcji refraktometry, których zasada działania jest zwykle oparta na pomiarze tzw. kąta granicznego. Najczęściej stosowanymi refraktometrami są refraktometr Abbego i refraktometr zanurzeniowy, których opis i sposób wykonywania pomiarów, znajdzie czytelnik w instrukcjach obsługi.

2.3.2. Polarymetria, spektropolarymetria i dichroizm kołowy

Niektóre substancje chemiczne są optycznie aktywne, tzn. mają szczególną własność, polegającą na skręcaniu lub eliptyzacji płaszczyzny światła spolaryzowanego. Jeżeli własność ta polega na anizotro-

pii refrakcji, tzn. różnicy współczynników załamania światła dla promieni o różnych kierunkach polaryzacji, to mówimy o skręcalności optycznej. W przypadku kiedy własność ta jest związana z anizotropią absorpcji, tzn. różnicą współczynników absorpcji dla promieni o przeciwnych kierunkach polaryzacji kołowej, następuje eliptyzacja światła spolaryzowanego i mówimy wówczas o dichroizmie kołowym. Zarówno skręcalność optyczna, jak i dichroizm kołowy zależą od długości fali (dyspersja). Zjawiska aktywności optycznej, a szczególnie dyspersja skręcalności optycznej (z ang. ORD) oraz dyspersja dichroizmu kołowego (z ang. CD), są bardzo ściśle związane z przestrzenną strukturą i stanowią grupę metod pozwalających na wnioskowanie o absolutnej konfiguracji (konformacji) optycznie czynnych związków organicznych. Warunkiem koniecznym wystąpienia aktywności optycznej jest asymetria cząsteczki lub kryształu.

Substancja może skręcać płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawo (+) lub w lewo (-), czyli dla obserwatora: zgodnie lub przeciwnie w stosunku do ruchu wskazówek zegara. Kąt skręcenia α - zależy od stężenia roztworu substancji optycznie aktywnej, grubości warstwy, temperatury i długości fali. Zależność skręcalności od stężenia i grubości warstwy:

$$\alpha = [\alpha]_t^\lambda \cdot \frac{c \cdot l}{100}$$

c - stężenie roztworu w g/100 ml roztworu,

l - grubość warstwy w dm,

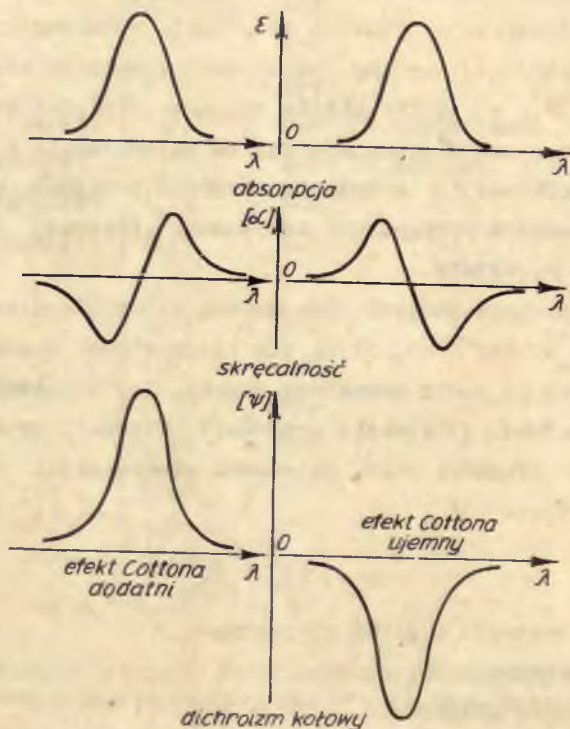
$[\alpha]_t^\lambda$ - skręcalność właściwa.

jest wykorzystywana do oznaczenia stężenia substancji optycznie czynnej, np. jako prosta metoda śledzenia postępu reakcji, w której bierze udział substancja optycznie czynna. Wartość skręcalności właściwej jest cechą charakterystyczną substancji optycznie czynnej - jest jej stałą fizyczną. Gdy znane są znaki i wartości skręcalności substratów i produktów reakcji, a także ich konfiguracje absolutne, wówczas na podstawie pomiarów polarymetrycznych można wnioskować o prawdopodobnym mechanizmie reakcji (tzw. dowód stereochemiczny). Ponieważ skręcalność właściwa zależy od warunków pomiaru (rozpuszczalnik, stężenie, długość fali i temperatura), należy zawsze podawać warunki,

w jakich wykonywano pomiary np. $[\alpha]_{589}^{25} = -27.3^{\circ}$ w wodzie ($c=0,15$ g/ml). Czasami zamiast skręcalności właściwej podaje się skręcalność molową, którą można zdefiniować wzorem:

$$[\Phi] = \frac{[\alpha] \cdot M}{100}$$

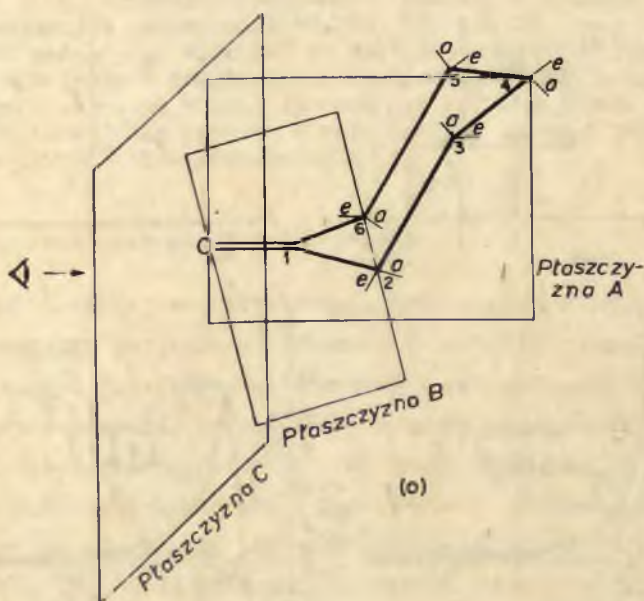
M - masa cząsteczkowa.



Rys. 2.3/3. Własności optyczne enancjomerów

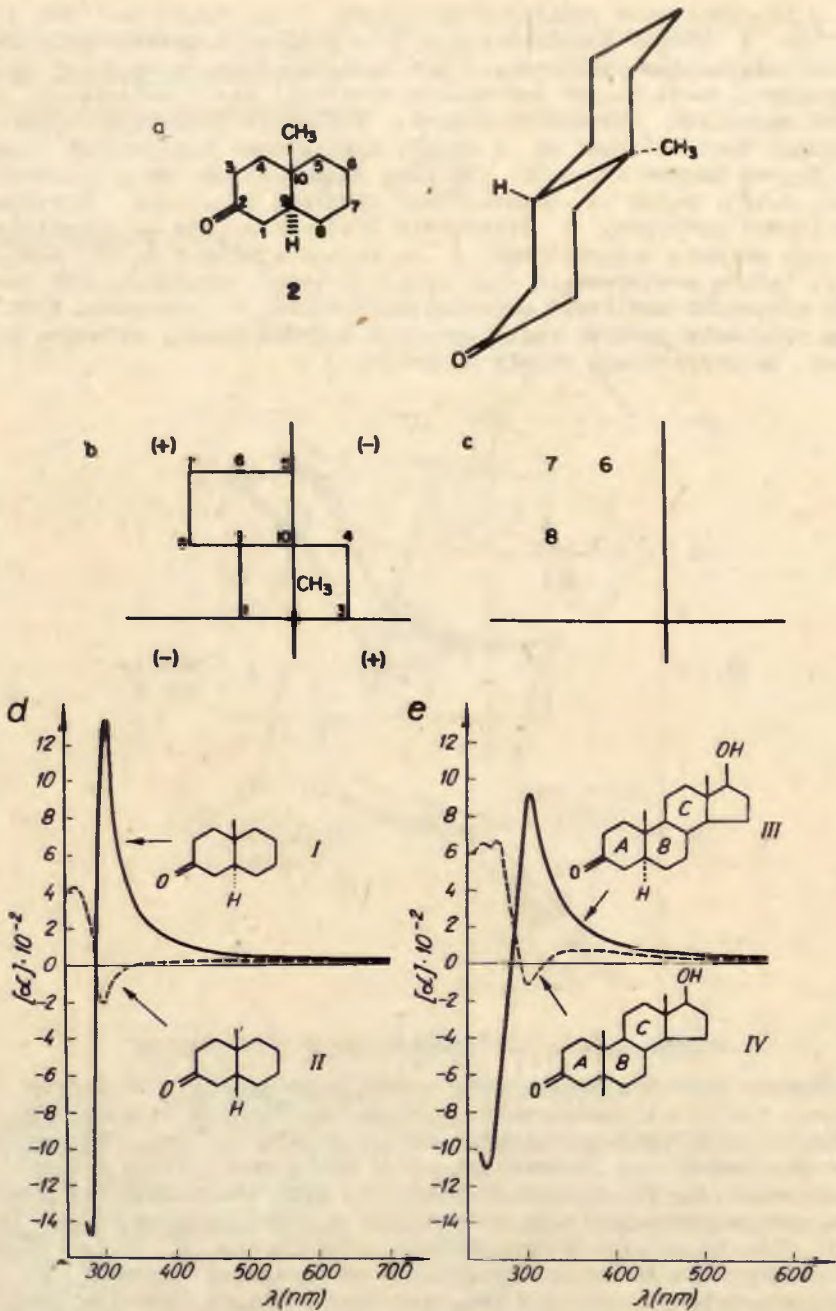
Wielkość kąta skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego można zmierzyć za pomocą polarymetrów, których zasady budowy i obsługi są omówione dokładnie w instrukcji obsługi. Stosując polarymetry kołowe należy zawsze pamiętać, że zmierzona wartość jest jedną z możliwości szeregu $\alpha + n \cdot 180^{\circ}$, znane są bowiem substancje organiczne, których skręcalność przekracza tysiąc stopni. Z tego względu, na podstawie pojedynczego pomiaru nie można definitywnie wnioskować o wartości skręcalności, ani też o jej znaku. Wartość skręcalności uzyskuje się na podstawie co najmniej dwóch pomiarów dla różnych stężeń lub grubości warstw. Ponieważ najczęściej mierzone wartości skręcalności nie przekraczają dla "zwykłych" substancji organicznych 100° , te zabiegi rzadko są konieczne.

O ile znaczenie pomiaru skręcalności (polarymetria) nie jest zbyt duże w chemii organicznej, o tyle pomiary dyspersji skręcalności oraz dichroizmu kołowego, które noszą wspólną nazwę metod chiralooptycznych, mają niemal podstawowe znaczenie dla rozwiązywania niektórych zagadnień stereochemicznych. W dodatku informacje, jakie można uzyskać tymi metodami są z reguły niedostępne jakkolwiek inną metodą. Typowe krzywe ORD i CD dla pary enancjomerów są przedstawione na rys. 2.3/3, razem z odpowiednimi krzywymi absorpcji. Dyspersje skręcalności optycznej i dichroizmu kołowego zależą od przestrzennej struktury związku organicznego i są bardzo wrażliwe na jej subtelne zmiany. Istotą zastosowania tych metod do badań strukturalnych jest przede wszystkim możliwość przewidywania znaku i wielkości tych efektów na podstawie pewnych reguł symetrii cząsteczkowej, co można zilustrować na przykładzie reguły oktantów.



Rys. 2.3/4. Konstrukcja rzutu oktantowego

Reguła oktantów jest półempiryczną regułą, która umożliwia przewidywanie absolutnej konfiguracji wielu cyklicznych ketonów (np. steroidów), na podstawie zmierzonych znaków efektu Cottona. Na rysunku 2.3/4 płaszczyzna A przechodzi przez grupę karbonylową w płaszczyźnie wiązania π , płaszczyzna B natomiast jest przeprowadzona przez to samo wiązanie prostopadle do płaszczyzny A. Obydwie płaszczyzny tworzą cztery oktanty (tzw. tylne). Trzecia płaszczyzna C jest przeprowadzona prostopadle do dwóch pozostałych przez środek wiązania C=O i daje następne cztery oktanty (tzw. przednie). Reguła oktantów mówi, że znak efektu CD lub ORD składa się ze znaków podstawników znajdujących się w poszczególnych koordynatach rzutu oktantowego. Według tej reguły podstawniki leżące na płaszczyznach A i B nie wnoszą żadnego udziału do krzywych dyspersji. Podstawniki znajdujące się natomiast



Rys.2.3/5. Wzór strukturalny, konformacja, rzut oktantowy oraz krzywe ORD *trans*-10-metylodekalonu-2 (I) oraz dla porównania krzywe ORD *cis*-10-metylodekalonu -2 (II), dihydrotestosteronu (III) i jego izomeru (IV)

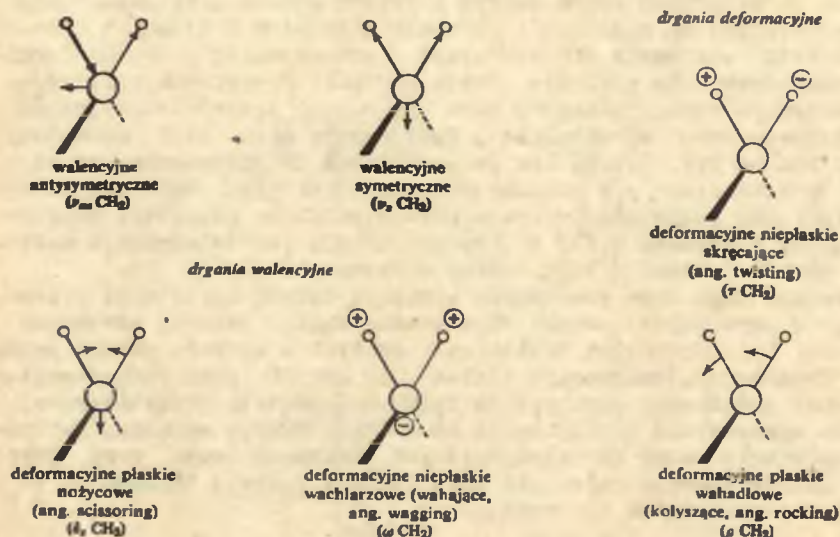
w prawym dolnym i lewym górnym oktancie, dają dodatni wkład do efektu Cottona, a w oktantach lewym dolnym i prawym górnym dają wkład ujemny. W przykładzie na rys. 2.3/4 udziały dodatnich i ujemnych wkładów do tego efektu wzajemnie się równoważą (przynajmniej w tej konformacji) i cząsteczka nie wykazuje efektu Cottona. Przykładem ilustrującym zastosowanie reguły oktantów może być (+) - trans-10-metylodekalan-2, którego wzór strukturalny, konformację oraz rzut oktantowy przedstawiono na rys. 2.3/5. Jak to jest łatwe do zauważenia, po od-rzuceniu podstawników nie wnoszących żadnego udziału, bądź też których udziały się równoważą, w lewym górnym oktancie pozostają podstawniki związane z atomami 6, 7 i 8 (rys. 2.3/5c), co determinuje dodatni znak efektu Cottona i jest zgodne z rzeczywistością.

Wszelkie tego typu rozważania wymagają dobrej orientacji przestrzennej, w czym bardzo pomaga studiowanie każdej badanej struktury na modelach (np. drutowych Dreidinga) znanych z wykładu chemii organicznej. Reasumując, zmierzenie efektu ORD lub CD oraz przeprowadzenie rozważań modelowych opartych na regułach symetrii cząsteczkowej, pozwala na wyznaczenie konfiguracji absolutnej danego związku. Dokładniejsze omówienie metod chiralooptycznych wykracza poza ramy tego skryptu. Zainteresowany czytelnik może znaleźć szersze informacje na ten temat w odpowiednich monografiach.

2.3.3. Spektroskopia w podczerwieni

Z różnych rodzajów spektroskopii optycznej spektroskopia w podczerwieni znalazła największe zastosowanie w chemii organicznej. Możliwość prostego i jednoczesnego oznaczenia szeregu ważnych grup funkcyjnych oraz fragmentów strukturalnych, przy niewielkich ilościach badanej substancji, niezależnie od jej stanu skupienia, a także szybkość i łatwość wykonania widm w podczerwieni, stanowią zapewne główną przyczynę tak szerokiego jej rozpowszechnienia. Spektroskopia w podczerwieni może być także stosowana do innych celów, jak np. badania czystości związku organicznego, analiza ilościowa mieszanin lub metoda śledzenia reakcji chemicznych, jednak największe znaczenie ma ona bez wątpienia w badaniach strukturalnych.

Najbardziej użyteczny dla chemii organicznej jest zakres długości fal 2,5-15 μm czyli odpowiednio 4000-650 cm^{-1} liczb falowych. Jeżeli cząsteczka znajduje się w zmiennym polu elektromagnetycznym, to pobranie energii (absorpcja) może nastąpić wtedy, gdy częstość promieniowania odpowiada częstościom własnym drgań cząsteczki (warunek rezonansu). Absorpcja promieniowania podczerwonego powoduje wzrost energii cząsteczek o około 2-10 kcal/mol, a wzbudzenie jest związane



Rys. 2.3/6. Rodzaje drgań grupy CH₂ (+ i - oznaczają ruch w kierunku prostopadłym do płaszczyzny rysunku)

ze wzrostem amplitudy drgań cząsteczkowych. Warunkiem absorpcji promieniowania podczerwonego i związanego z nim przejścia cząsteczki na wyższy poziom oscylacyjny, jest zmiana momentu dipolowego cząsteczki. W związku z tym, cząsteczki o dużej symetrii mają bardzo ubogie widma w podczerwieni, związki niesymetryczne natomiast mają zwykle dużo pasm absorpcji. Podczas drgań cząsteczki, atomy mogą się poruszać wzdłuż osi wiązania zmieniając jego długość (drgania rozciągające, walencyjne), lub mogą wykonywać ruchy, w których nie ulegają zmianie odległości wiązania, a zmieniają się kąty między nimi (drgania deformacyjne). Obydwa rodzaje drgań różnią się w sposób istotny energią potrzebną do ich wzbudzenia. W drganiach walencyjnych rozróżnia się jeszcze drgania symetryczne i niesymetryczne. Drgania deformacyjne cząsteczki są zwykle bardzo złożone. Kilka możliwych rodzajów drgań grupy metylenowej przedstawiono na rys. 2.3/6.

Możliwość zastosowania spektroskopii w podczerwieni do badań strukturalnych wynika z faktu, że wprawdzie wzbudzeniu ulegają wszystkie atomy w cząsteczce, ale nie wszystkie równomiernie, wobec czego w widmie podczerwonym określone pasma absorpcji można przypisywać pew-

T a b e l a 2.3/III

Częstość, cm^{-1}	Rodzaj drgań
3600-2700	drgania walencyjne X-H:O-H, N-H, C-H
3300-2500	drgania walencyjne grupy O-H...X związanej wiązaniem wodorowym
	drgania walencyjne $\rightarrow\text{N}^+\text{-H}$ jonów amoniowych
2400-2000	drgania walencyjne wiązań potrójnych oraz skumulowanych podwójnych
	$\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{C}=\text{N}$
1850-1550	drgania walencyjne wiązań podwójnych $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$
1600-650	drgania deformacyjne grup NH_2 , CH_3 , $\text{C}-\text{C}-\text{C}$
	drgania walencyjne $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$

nym charakterystycznym ugrupowaniem w cząsteczce. Korelacje takie zostały ustalone na podstawie pomiaru dużej ilości widm związków o zbliżonych strukturach i obserwacji odpowiednich, charakterystycznych pasm absorpcji. Korzystając z tych korelacji można wnioskować o obecności lub nieobecności określonych ugrupowań w cząsteczce na podstawie odpowiadających im pasm absorpcji. Dla bardzo prostych, kilkuatomowych cząsteczek można wprawdzie obliczyć teoretycznie liczbę, położenie i intensywność pasm absorpcji i dzięki temu dokonać pełnej analizy widma. Jednak większość związków organicznych ma tak skomplikowane widma w podczerwieni, że wytłumaczenie wszystkich pasm absorpcji jest zadaniem bardzo często niewykonalnym. W praktyce, dokładna i pełna analiza wszystkich pasm absorpcji jest wykonywana rzadko. Często wystarczającą ilość informacji o strukturze związku można uzyskać na podstawie analizy zaledwie kilku pasm absorpcji. Ilość informacji jaką można uzyskać z widma podczerwonego jest funkcją wiedzy eksperymentatora i z tego względu, w miarę postępu w badaniach strukturalnych, należy sięgać po coraz obszerniejsze opracowania z tej dziedziny. Informacje zawarte w skrypcie powinny wystarczać do elementarnej interpretacji widm podczerwonych, dla typowych problemów chemii organicznej.

Cały użyteczny obszar widma w podczerwieni można podzielić na pięć charakterystycznych zakresów, w zależności od rodzaju drgań i grup funkcyjnych. Zakresy te przedstawiono w tabeli 2.3/III. Największe zna-

ozienie dla ustalania określonych fragmentów strukturalnych w cząsteczce mają pasma czterech pierwszych zakresów, leżących powyżej 1500 cm^{-1} . Pasma leżące poniżej 1500 cm^{-1} mogą również wskazywać na obecność określonych grup funkcyjnych, ale znaczna ich część pochodzi od drgań większych fragmentów całej cząsteczki, co bardzo utrudnia ich interpretację. Zakres ten jest nazywany daktyloskopowym, ponieważ jest jakby "odciskiem" linii papilarnych substancji organicznej. Umożliwia to łatwe potwierdzenie identyczności substancji i wzorca, ponieważ nie ma dwóch substancji o identycznych widmach w podczerwieni. Należy jednak przy tym pamiętać, że dwa homologi o dużej ilości atomów węgla w oszasteczce mają tak podobne widma w podczerwieni, że ich rozróżnienie może być niemożliwe. Przystępując do interpretacji widma podczerwonego, należy zacząć od rozpoznawania pasm absorpcji najbardziej charakterystycznych grup funkcyjnych, próbując przy tym wyznaczyć szkielet węglowy związku organicznego. Na rysunku 2.3/7 przedstawiono zakresy występowania charakterystycznych pasm absorpcji, w skali takiej, jak na typowym widmie IR. Tabela ta jest bardzo użyteczna do wstępnej analizy widma podczerwonego, a często nawet wystarczająca. Rozpoznawanie szkieletu węglowego opiera się głównie na obszarze leżącym około 3000 cm^{-1} .

Alkany dają pasma drgań walencyjnych C-H w zakresie $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$, występujących z dużą powtarzalnością. Położenie tych pasm należy do najbardziej stałych w widmie, a ich intensywność świadczy w pewnym stopniu o ilości fragmentów C-H w oszasteczce. Ponieważ w związkach organicznych występuje wiele fragmentów zawierających wiązanie C-H, bardzo rzadko są one rozdzielone na poszczególne pasma (np. CH_3 , CH_2 , CH), ale za to ich intensywność jest zwykle duża. Drgania deformacyjne grup metylowych i metylenowych występują w przedziałach $1470\text{--}1420$ oraz $1380\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$, jednak położenie tych pasm silnie zależy od charakteru sąsiednich atomów, a w dodatku w tym obszarze absorbuje cała gama fragmentów strukturalnych. Znaczna ilość fragmentów C-C w związku organicznym jest powodem, dla którego ich interpretacja w większości przypadków nie jest możliwa.

Alkeny dają charakterystyczne pasma drgań walencyjnych, olefinowych C-H, które leżą w zakresie $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, co pozwala na rozróżnienie węglowodorów nasyconych od nienasyconych. Bardzo charakterystyczne jest przy tym położenie pasm absorpcji drgań walencyjnych C=C leżących w zakresie $1680\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Alkeny podstawione przy podwójnym wiązaniu grupami elektronegatywnymi, mogą dać anomalnie wysokie częstotliwości drgań walencyjnych C=C, przesunięte aż do 1780 cm^{-1} .

Alkiny dają silne wąskie pasmo absorpcji przy około 3300 cm^{-1} , charakterystyczne dla drgań walencyjnych acetylenowej grupy C-H o wyraźnie zaznaczonym kwaśnym charakterze. Drgania walencyjne C≡C występują w zakresie $2150\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ (dla alkinów jednopodstawionych) lub $2270\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ (dla alkinów dwupodstawionych). Pasma te są zwykle słabej intensywności.

Związki aromatyczne charakteryzuje absorpcja wywołana drganiami walencyjnymi C-H układów aromatycznych, która daje pasma w obszarze $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ o niedużej intensywności. Drgania walencyjne wiązań między atomami węgla w pierścieniu dają pasma absorpcji w przedziałach $1600\text{--}1585$ oraz $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Silne pasma absorpcji występują także w obszarze $900\text{--}675\text{ cm}^{-1}$, jednak są trudne do identyfikacji. Słabe pasma występujące w zakresie $2000\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ są charakterystyczne dla

rodzaju podstawienia w pierścieniu benzenowym i mogą być pomocne w rozstrzygnięciu izomerii podstawienia. Zwykle wymaga to wykonania widma z grubszej warstwy związku lub większego stężenia.

Wykonanie analizy szkieletu węglowodorowego daje wiele wstępnych informacji, które mogą się niekiedy okazać wystarczające do zaproponowania struktury "roboczej" związku organicznego (szczególnie wtedy, gdy dysponujemy dodatkowymi informacjami, np. analizą elementarną i wzorem sumarycznym). Jednak przeważnie w widmie podczerwonym można znaleźć dalsze informacje, dotyczące innych ugrupowań w cząsteczce. Niektóre z nich są omówione dalej.

Alkohole, fenole i enole dają bardzo charakterystyczne pasmo absorpcji drgań walencyjnych O-H, którego kształt i położenie są zależne od oddziaływań międzycząsteczkowych. W roztworach rozcieńczonych niepolarnych rozpuszczalników są to zwykle silne i dosyć wąskie pasma absorpcji leżące przy $3650-3600\text{ cm}^{-1}$. W roztworach stężonych lub w widmach czystych cieczy i ciał stałych następuje przesunięcie pasma w kierunku niższych częstości ($3500-3200$), połączone z jego poszerzeniem. Przyczyną tego jest wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe. Silne pasma absorpcji przy $1500-1300$ i $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ można odpowiednio przypisać drganiom deformacyjnym O-H i walencyjnym C-O. Częstości te zależą silnie od rodzaju podstawników i są zwykle trudne do interpretacji, ponieważ w tym obszarze absorbuje wiele innych fragmentów strukturalnych.

Etery, epoksydy, acetale itp. dają charakterystyczne pasma absorpcji przy $1280-1050\text{ cm}^{-1}$. Położenie tych pasm, które można przypisać drganiom walencyjnym C-O, jest zależne od otoczenia wiązania w cząsteczce. Aminy pierwszo- i drugorzędowe mają charakterystyczne pasma drgań walencyjnych N-H, leżące w zakresie $3500-3300\text{ cm}^{-1}$. Aminy pierwszorzędowe mają najczęściej dwa dosyć ostre pasma, oddalone od siebie o około 70 cm^{-1} , wywołane symetrycznym i niesymetrycznym drganiem walencyjnym N-H, a aminy drugorzędowe mają tylko jedno pasmo N-H. Natężenie tych pasm jest słabsze niż pasm grupy O-H, ale wpływ wiązania wodorowego jest podobny. Aminy trzeciorzędowe nie mają wiązania N-H, wobec czego nie dają odpowiadającego mu pasma absorpcji. Aminy dają także pasma absorpcji około $1580-1650\text{ cm}^{-1}$, które można przypisać drganiom deformacyjnym N-H. Pasma drgań C-N są najczęściej trudne do interpretacji. Grupy nitrowe z powodu bardzo dużej polarności wiązania N-O, dają bardzo silne pasma absorpcji w zakresie $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ oraz $1390-1300\text{ cm}^{-1}$, które można przypisać asymetrycznym i symetrycznym drganiom walencyjnym grupy nitrowej.

Nitryle i izonitryle dają średnie pasma absorpcji w zakresie $2300-2150\text{ cm}^{-1}$, za które jest odpowiedzialne drganie walencyjne C≡N. Aldehydy i ketony odznaczają się nadzwyczaj silnym pasmem charakterystycznym dla drgań walencyjnych grupy C=O. Pasma te występują zwykle w obszarze $1740-1700\text{ cm}^{-1}$ i należą do najlepiej poznanych w spektroskopii w podczerwieni. wszelkiego rodzaju sprzężenia grupy karbonylowej powodują przesunięcie pasma w kierunku niższych liczb falowych. Podobny efekt wywołuje uczestnictwo grupy karbonylowej w wiązaniu wodo-

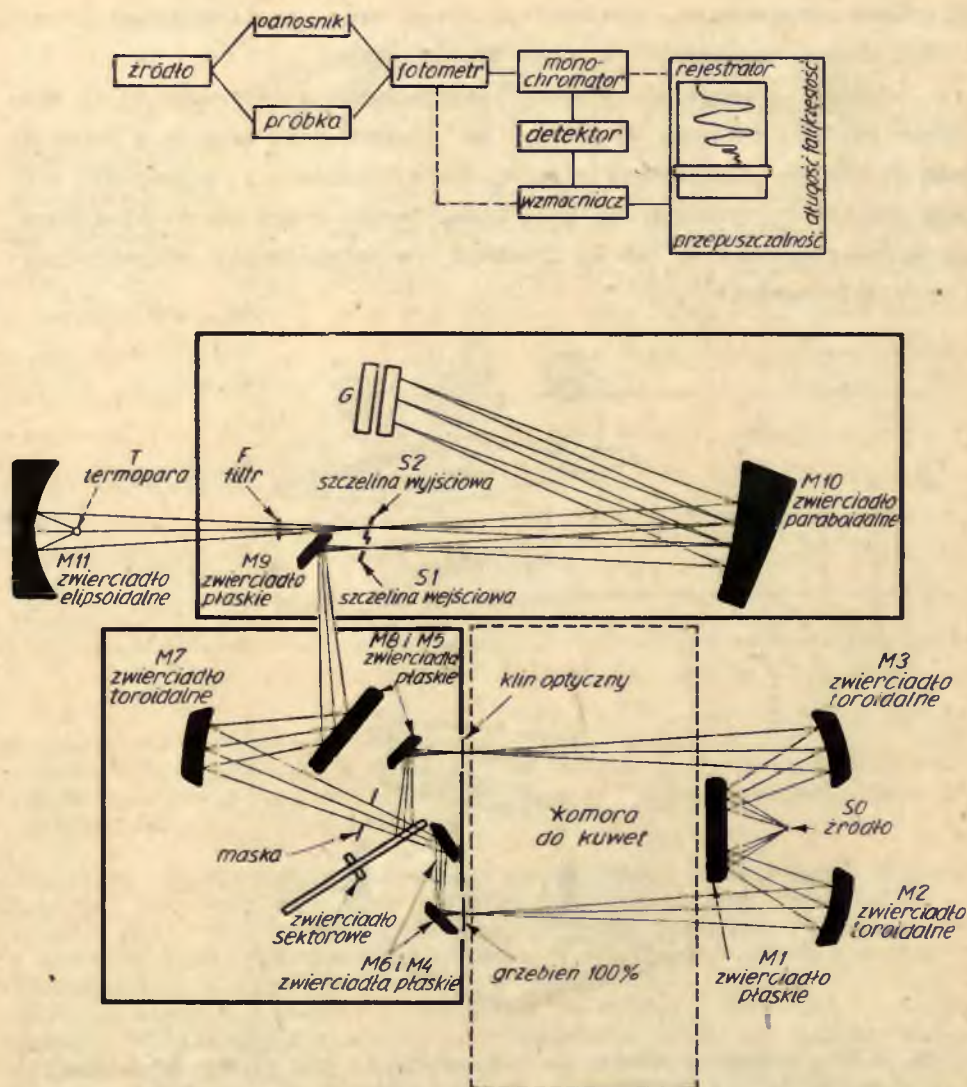
rowym. Aldehydy można dodatkowo rozpoznać po dwóch pasmach absorpcji leżących w zakresie $2850-2700\text{ cm}^{-1}$, które pochodzą od drgań walencyjnych C-H aldehydowego. Pasma te są zwykle dobrze widoczne obok zwykłych pasm C-H węglowodorowych.

Kwasy karboksylowe dają najbardziej charakterystyczne, bardzo poszerzone pasmo absorpcji w zakresie $3300-2500\text{ cm}^{-1}$ drgań walencyjnych grupy O-H, uwikłanej w silne wiązanie wodorowe. Drgania walencyjne C-H są wówczas widoczne w postaci niewielkich maksimów na szczycie tego pasma. Oczywiście kwasy karboksylowe dają również pasmo absorpcji grupy karbonylowej w zakresie $1730-1680\text{ cm}^{-1}$, którego położenie zależy od otoczenia grupy karbonylowej.

Pochodne kwasów karboksylowych, takie jak estry, amidy, bezwodniki, chlorki, laktony i laktamy mają charakterystyczne pasmo absorpcji grupy karbonylowej, znika natomiast szerokie pasmo charakterystyczne dla O-H. Położenie tego pasma zależy od elektronegatywności podstawnika przy karbonylu i dochodzi nawet do 1900 cm^{-1} .

W związkach wielofunkcyjnych pojawiają się zazwyczaj pasma charakterystyczne dla wszystkich grup funkcyjnych, co powoduje, że widmo staje się coraz bardziej skomplikowane. Stanowi to jednak dodatkową informację.

W oodziennej pracy chemika w laboratorium organicznym, występują zwykle dwa przypadki, w których zmuszony jest on do skorzystania z pomocy widm IR. W pierwszym przypadku (łatwiejszym) ma on do czynienia z produktem reakcji organicznej o spodziewanej strukturze, która wynika z mechanizmu reakcji, bądź z przesłanek literaturowych. Interpretacja widma w podczerwieni sprowadza się wtedy do potwierdzenia spodziewanej struktury, co polega na odnalezieniu pasm absorpcji i przypisaniu ich odpowiednim fragmentom strukturalnym za pomocą tabel korelacyjnych i dowolnej ilości materiałów opisowych o różnej szczegółowości. Przeciętny chemik-organik jest w stanie poprawnie przyporządkować 30-60% pasm występujących w widmie. W drugim, znacznie trudniejszym przypadku, ma się zwykle do czynienia z substancją o nieznannej strukturze, powstałą bądź wskutek nieoczekiwanego przebiegu reakcji, bądź wydzieloną z innego źródła. Definitywne rozstrzygnięcie struktury za pomocą samego widma w podczerwieni, może być i najczęściej jest zadaniem niewykonalnym. Jednak z całą pewnością, dokładne przestudiowanie wszelkich możliwych struktur "pasujących" do widma podczerwonego tej substancji, daje więcej informacji niż zmusne wykonywanie wielu, często bardzo zwodniczych reakcji identyfikacyjnych, nie mówiąc już o oszczędności czasu, próbki i odczynników. Każde wykonane widmo w podczerwieni (a student

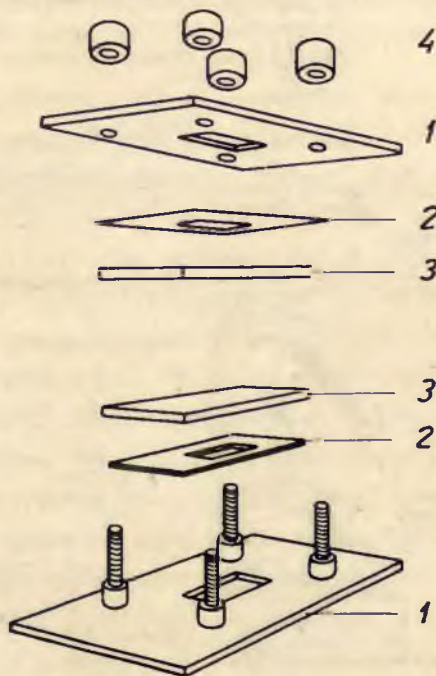


Rys. 2.3/8. Schemat blokowy i schemat układu optycznego spektrometru IR

powinien je wykonywać kiedy ma tylko czas i ochotę) musi być interpretowane tak dokładnie, jak to tylko jest możliwe. W żadnym wypadku nie należy się zadowalać poprawnym przypisaniem tylko najważniejszych pasm absorpcji, ponieważ nauczanie się spektroskopii w podczerwieni pole-

ga przede wszystkim na samodzielnym wykonywaniu i interpretacji dużej ilości widm różnorodnych związków organicznych.

Czasami stosuje się pomiary spektroskopii w podczerwieni do śledzenia postępu reakcji, co polega na obserwowaniu zanikania pewnych pasm absorpcji charakterystycznych dla substratów i pojawianie się pasm charakterystycznych dla produktów. Bardzo dużym ułatwieniem może być wówczas wykonanie takiej reakcji (w mikroskali) bezpośrednio w spektrofotometrze.



Rys. 2.3/9. Składana kuweta do podczerwieni: 1 - płytki dociskowe, 2 - podkładki, 3 - okienka (płytki z NaCl), 4 - nakrętki

Pomiary widm w podczerwieni. Przed wykonaniem widma podczerwonego należy starannie zapoznać się ze stosowanym w danym laboratorium spektrofotometrem. Można w tym celu przestudiować instrukcję obsługi lub poprosić o pomoc bardziej doświadczonego kolegę. Schemat typowego spektrofotometru IR przedstawia rys. 2.3/8. Po włączeniu aparatu, należy dobrać odpowiedni zakres pomiarowy, po czym założyć papier rejestracyjny, a następnie nastawić pozostałe parametry pracy (szerokość szczeliny, wzmocnienie, czas zapisu). Kolejną czynnością jest przygotowanie próbek do pomiaru. Substancje ciekłe umieszcza się w postaci cienkiego filmu między dwiema przezroczystymi płytkami, wykonanymi z materiału przepuszczającego promieniowanie podczerwone (najczęściej NaCl lub KBr). Jeżeli substancja jest niezbyt lotna, a widmo ma mieć charakter

T a b e l a 2.3/IV

	liczba falowa (cm ⁻¹)									
	4000	3000	2500	2000	1500	1000	900	800	700	
<u>rozpuszczalniki</u> ^{**}										
dwusiarczek węgla			—		—			—		
dwuchlorometan	—	—		—	—	—		—	—	—
chloroform	—	—		—	—	—		—	—	—
czterochlorek węgla				—	—	—		—	—	—
czterochloroetylen					—	—		—	—	—
dwubromometan	—	—		—	—	—		—	—	—
bromoform	—	—			—	—		—		—
<u>oleje do zawiesin</u> ^{**}										
Nujol	—				—	—				
sześcioclorobutadien					—	—		—	—	—
Fluorolube						—	—	—	—	—

długość fali (μ)

Zakresy przezroczystości rozpuszczalników i olejów do zawiesin. ^{**}Jako puste przyjęto zakresy, w których 1 mm warstwa rozpuszczalnika przepuszcza więcej niż 25% światła padającego. ^{**}Puste zakresy olejów do zawiesin dotyczą przepuszczalności filmu cieczy

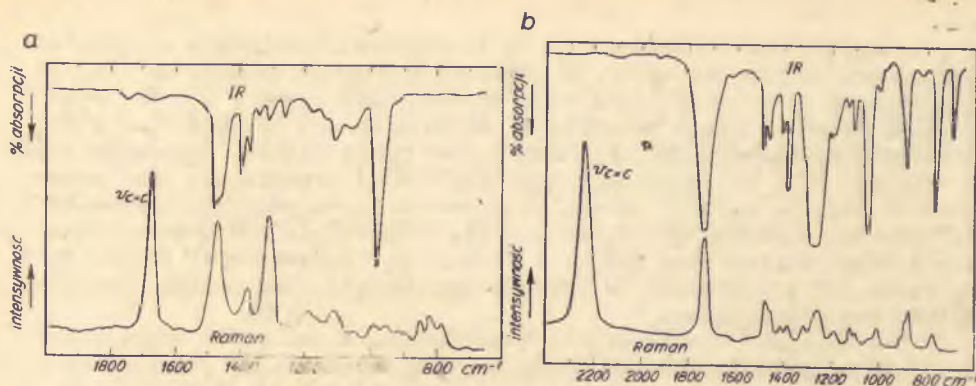
jakościowy, to wystarczy na powierzchnię jednej płytki nanieść bagietką kroplę substancji, po czym przykryć ją drugą płytką. Ciecz rozplynie się między płytkami tworząc kapilarną warstewkę cieczy, o grubości wystarczającej dla uzyskania poprawnego widma. Tak złożone płytki umieszcza się w obudowie tzw. kuwety rozbieralnej (rys. 2.3/9) i po ostrożnym skręceniu kuwety (nakrętkami na krzyż), wprowadza się ją do aparatu. W bieg drugiej wiązki promieniowania wstawia się odpowiedniej grubości płytkę kompensacyjną. W przypadku cieczy o dużej lotności lub pomiarów w rozpuszczalnikach, stosuje się kuwety zamknięte, do których wprowadza się substancje odpowiednimi strzykawkami. Można się posługiwać również kuwetą rozbieralną, ale należy między okienka włożyć odpowiedniej grubości przekładkę (np. z teflonu lub folii aluminiowej). Grubość przekładki należy dobrać metodą prób. Po zapisaniu widma należy kuwetę rozebrać, a okienka przemyć odpowiednim rozpuszczalnikiem (chloroform, czterochlorek węgla), po czym włożyć do specjalnego eksykatora, aby chronić płytki przed wilgocią zawartą w powietrzu. Wykonanie widma cieczy nie zajmuje zwykle więcej niż kilkanaście minut. Widma ciał stałych wykonuje się najczęściej w zawieszynie lub roztworze stałym sporządzonym przez sprasowanie substancji z bromkiem potasowym. W tym celu przygotowuje się mieszaninę 1-2 mg substancji

i 100 mg KBr (do spektroskopii), po czym dokładnie się ją rozciera w młynku agatowym lub w specjalnym młynku wibracyjnym. Z dobrze rozdrobionego i wymieszanego proszku prasuje się pastylkę za pomocą specjalnej matrycy i prasy hydraulicznej. Wypijając proszek do gniazda matrycy należy uważać, aby nie zaprószyć nim ścianek matrycy, co przy zastosowaniu dużej siły nacisku może doprowadzić do jej zatarcia. Wsypanie proszku najlepiej jest wykonać lejkiem o dokładnie obtopionych krawędziach. Urządzenia do wytwarzania pastylek są wyposażone w króciec do podłączenia próżni, co bardzo ułatwia uzyskanie przezroczystych pastylek. W podobny sposób prasuje się pastylkę odnośnikową (z czystego KBr), po czym obydwie pastylki umieszcza w aparacie i wykonuje widmo. W przypadku nierównego skompensowania pastylek można jeszcze wyrównać obydwie wiązki promieniowania, przez diafragmowanie lub założenie siatki z drutu miedzianego o odpowiedniej gęstości. Widma substancji stałych można również wykonywać w roztworach, lub w zawiesinie w odpowiednim do tego celu preparacie (nujol, sześciochlorobutadien lub fluorolube). Zakresy przepuszczalności tych związków oraz powszechnie stosowanych rozpuszczalników przedstawiono w tabeli 2.3/IV. Zawiesinę wytwarza się przez bardzo staranne roztarcie substancji z 1-3 kroplami nujolu, po czym postępuje się analogicznie jak przy wykonywaniu widma cieczy.

Podczas wykonywania oznaczeń ilościowych stosuje się specjalne kuwety o ściśle sprecyzowanych grubościach warstw (odległościach między okienkami). W przypadku konieczności użycia spektrofotometru do bardziej skomplikowanych zagadnień należy zawsze przedyskutować problem z doświadczonym spektroskopistą, lub sięgnąć do odpowiedniej monografii. Własne próby znalezienia odpowiedniego rozwiązania zabierają zwykle bardzo dużo czasu i bardzo rzadko prowadzą do celu.

2.3.4. Spektroskopia ramanowska

Spektroskopia ramanowska jest specyficzną metodą badania widm oscylacyjno-rotacyjnych, komplementarną do spektroskopii w podczerwieni. Dopiero zastosowanie łączne spektroskopii w podczerwieni i spektroskopii ramanowskiej daje pełny obraz oscylacyjno-rotacyjny cząsteczki. Wynika to z różnych reguł wyboru. W spektroskopii podczerwonej warunkiem wystąpienia pasma jest zmiana momentu dipolowego cząsteczki, podczas gdy w spektroskopii ramanowskiej powstanie pasma jest uwarunkowane jej polaryzowalnością. To jest powodem, dla którego niektóre wysokośmetryczne chromofory, jak np. C=C w etylenie nie dają charakterystycznego pasma absorpcji w widmie podczerwonym (a więc nie można ich tą techniką wykryć), dają natomiast takie pasmo w widmie ramanowskim. Typowe przykłady uzupełniania informacji uzyskanych w widmie podczerwonym, przez widma ramanowskie przedstawiono na rys. 2.3/10.



Rys. 2.3/10. Przykłady uzupełniania informacji z widm IR i Ramana: a) 4-metylopenten-2, b) ester dwuetylowy kwasu acetylenodwukarbo- ksyłowego

Zjawisko Ramana polega na nieelastycznym zderzeniu fotonu o energii $h\nu_0$ (niższej niż różnica energii przejść elektronowych) z cząsteczką. Oprócz normalnego rozpraszania promieniowania o tej samej częstotliwości ν_0 , pojawiają się w promieniowaniu rozproszonym fotony o częstotliwościach obniżonych lub powiększonych o częstość drgań oscylacyjnych cząsteczki. Jest to spowodowane oddaniem części energii fotonu do wzbudzenia drgań oscylacyjnych cząsteczki na wyższy poziom energetyczny, lub przez oddanie fotonowi energii oscylacyjnej cząsteczki wskutek jej przejścia z wyższego na niższy poziom oscylacyjny. Wobec tego w widmie promieniowania rozproszonego pojawia się szereg pasm, dla których $\nu_0 - \nu_{obs.} = \nu_{osc.}$, a więc obserwuje się w zasadzie te same cechy strukturalne, co w widmie podczerwonym.

Stosunkowo małe rozpowszechnienie spektroskopii ramanowskiej w typowych badaniach strukturalnych chemii organicznej można przypisać względem eksperymentalnym. Natężenie pasm w widmach ramanowskich stanowi zaledwie 10^{-5} - 10^{-8} natężenia linii wzbudzającej, co zmusza eksperymentatora do stosowania silnych źródeł światła monochromatycznego. Dawniej stosowano do tego celu jedną z linii lampy rtęciowej, oświetlając nią możliwie dużą próbkę badanej substancji, aby zebrać możliwie jak najwięcej promieniowania rozproszonego. W dodatku powodowało to występowanie niekorzystnych zjawisk ubocznych takich, jak absorpcja promieniowania i fluorescencja. Sytuację diametralnie zmieniło wprowadzenie do tej techniki światła laserowego, co spowodowało uproszczenie budowy spektrometrów ramanowskich i metodyki pomiarów do tego stopnia, że są one już stosowane do rutynowych badań strukturalnych. Współczesna spektroskopia ramanowska ma wiele zalet przewyższających spektroskopię w podczerwieni. Widma ramanowskie można uzyskać bez jakiegokolwiek przygotowania próbek (nie trzeba ich rozcieńczać, praso-

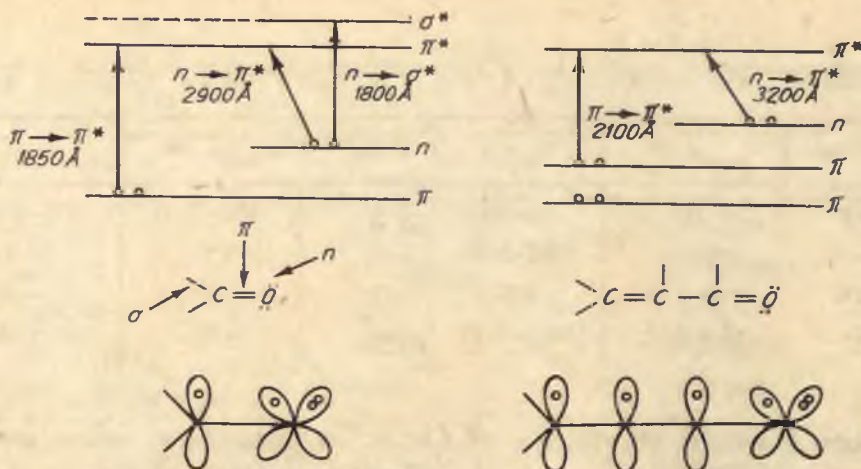
wać, przygotowując zawiesiny itp.). Do pomiaru używa się minimalną ilość próbki ($0,01-0,1 \text{ cm}^3$), a pomiary można wykonywać w naczyniach szklanych i w wodzie, która daje bardzo słabe pasma w widmie ramanowskim. Pasma w widmie ramanowskim są dużo węższe niż w widmie podczerwonym, co pozwala na ich łatwiejsze rozróżnienie. Możliwość zmiany długości fali światła laserowego pozwala na dopasowanie tego parametru do rodzaju próbki, dzięki czemu można częściowo lub całkowicie wyeliminować niektóre szkodliwe efekty. Najpoważniejszą wadą spektroskopii ramanowskiej jest trudność uniknięcia fluorescencji próbki oraz możliwość jej zniszczenia w trakcie napromieniowania silnym energetycznie światłem lasera.

Zastosowanie spektroskopii ramanowskiej w badaniach strukturalnych opiera się na podobnych zasadach, jak w omówionej już spektroskopii podczerwonej. Identyfikacji badanej substancji dokonuje się przez przypisanie poszczególnych pasm odpowiednim fragmentom strukturalnym cząsteczki, na podstawie tablic korelacyjnych i atlasów widm ramanowskich. Ponieważ widmo ramanowskie jest widmem oscylacyjno-rotacyjnym, do wstępnej analizy można z powodzeniem stosować tabele korelacyjne opracowane dla widm podczerwonych.

2.3.5. Spektroskopia elektronowa (UV/Vis)

Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego w zakresie od 100-400 nm (ultrafiolet) i od 400-800 nm (światło widzialne) jest uwarunkowana przejściami między stanami elektronowymi cząsteczki, stąd cały ten zakres nosi nazwę spektroskopii elektronowej. Dla trzech typów orbitali molekularnych σ , π , i n są możliwe cztery przejścia elektronowe związane ze wzbudzeniem elektronów walencyjnych ze stanu podstawowego na orbital o wyższej energii. Przejścia te ilustruje rys. 2.3/11. Wszystkie cząsteczki organiczne absorbują w zakresie ultrafioletu (100-400 nm), a niektóre także w zakresie widzialnym (400-800 nm). Widma elektronowe składają się przeważnie z szerokich pasm absorpcji, co jest spowodowane tym, że każdemu przejściu elektronowemu można przypisać pewien rozkład energii, związany z występowaniem cząsteczek w różnych stanach oscylacyjno-rotacyjnych.

Istotą zastosowania spektroskopii elektronowej w chemii organicznej jest zależność widm elektronowych od struktury cząsteczki organicznej. Inna grupa zastosowań wykorzystuje zależność wielkości absorpcji (ekstynkcja, absorbancja) od stężenia i służy do oznaczania czystości związków organicznych, do analizy ilościowej, jako bardzo dobra metoda badań kinetycznych, czy wreszcie do czułej detekcji wycieku z kolumn chromatograficznych.



Rys. 2.3/11. Poziomy energetyczne dla grupy karbonylowej i sprzężonej grupy karbonylowej

Absorpcja światła w zakresie 200–800 nm, dostępnym dla zwykłych spektrofotometrów UV/Vis jest związana z przejściami elektronowymi $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$, które mogą występować tylko w związkach organicznych zawierających nienasycone ugrupowania. Takie kowalencyjnie nienasycone grupy nazywa się chromoforami (np. C=O, C=C, NO₂, N=O, C=N, N=N itp.). Szereg grup funkcyjnych, które same nie są chromoforami (np. O–H, NH₂, Cl itp.), a mogą wpływać na położenie i natężenia pasm absorpcji wywołanych obecnością określonych chromoforów, nazywa się auksochromami. Zmiana strukturalna wprowadzona do otoczenia chromoforu (np. przez podstawienie albo przez zmianę rozpuszczalnika) może spowodować przesunięcie absorpcji w kierunku fal dłuższych (tzw. przesunięcie batochromowe), lub w kierunku fal krótszych (tzw. przesunięcie hipsochromowe). Zmiany te mogą również spowodować podwyższenie natężenia absorpcji (efekt hiperchromowy) lub jej obniżenie (efekt hipochromowy). Do opisu widm elektronowych stosuje się podawanie długości fal dla maksimum absorpcji (λ_{\max} , nm) oraz molowe współczynniki absorpcji (ϵ_{\max} , lub $\lg \epsilon_{\max}$) dla poszczególnych pasm. Do elementarnej interpretacji widm elektronowych wystarczające jest przypisanie poszczególnych pasm absorpcji odpowiednim przejściom elektronowym, a co za tym idzie odpowiednim fragmentom strukturalnym.

Tabela 2.3/V

Pasma absorpcji przejść $n \rightarrow \sigma^*$ w niektórych grupach auksochromowych

Grupa	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}	Grupa	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}
C-OH	~180	100-300	C-N	190-210	500-3000
C-O-C	180-190	1000-2000	C-Cl	~175	~2000
C-SH	220-230	~200	C-Br	~210	100-300
C-S-C	220-240	1000-8000	C-J	~260	400-600

Tabela 2.3/VI

Pasma absorpcji przejść $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$ w izolowanych chromoforach

Grupa	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}	Grupa	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}
C=C	180-205	7000-12000	C=N	230-260	100-250
C=C-O	185-215	~10000	C=S	490-510	~10
C=C-N (S)	225-240	~10000	N=N	340-380	15-400
C=C	175-190	~5000	N=O	660-690	~20
C=O	185	~2000	O-N=O	350-380	50-100
	270-300	~20	N-N=O	330-360	~100
O=C-O (N)	200-220	30-150	O-N=O	200	~4000
				270-285	~20

Węglowodory nasycone zawierają jedynie elektrony σ i w związku z tym absorbują w obszarze dalekiego nadfioletu, ponieważ energia potrzebna do przejścia $\sigma \rightarrow \sigma^*$ jest rzędu wielkości 190 kcal/mol. Związki te są w zakresie 200-800 nm całkowicie przezroczyste i mogą być stosowane jako rozpuszczalniki. Związki nasycone zawierające heteroatomy takie jak tlen, azot, siarka czy chlorowce, mają poza elektronami σ niewiążące elektrony n lub p . Przejście $n \rightarrow \sigma^*$ wymaga znacznie mniejszej energii niż omówione przejście $\sigma \rightarrow \sigma^*$, ale większość związków tej klasy nie wykazuje absorpcji w tym zakresie. Dane dotyczące pasm absorpcji wywołanych przejściem $n \rightarrow \sigma^*$ zestawiono w tabeli 2.3/5. Związki nienasycone zawierające elektrony π (a mogą one mieć również niewiążące pary elektronów), wykazują charakterystyczne pasma absorpcji $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$, które są położone w pobliżu 200 nm. Zakresy występowania oraz intensywności pasm absorpcji odpowiedzialnych za te przejścia zostały przedstawione w tabeli 2.3/VI. Jeżeli w cząsteczce jest kilka takich chromoforów, to ich efekt jest zależny od położenia strukturalnego. Jeżeli są one izolowane, to ich łączne wpływy są sumą udziałów poszczególnych chromoforów. Na przykład położenie pasma absorpcji w etylenie jest podobne, jak w izolowanym dienie,

Tabela 2.3/VII

Pasma absorpcji przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ w chromoforach sprzężonych

Grupa	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}
C=C-C=C	215-245	10000-25000
C=C-C C	210-230	4000-10000
C C=C C	~ 235	~ 300
C=C- (C=C) ₂	250-280	30000-50000
C≡C- (C≡C) ₂	~ 205	~ 120000
	~ 285	~ 300
C=C- (C=C) ₃	270-320	45000-80000
C=C-C=O	205-250	8000-12000
 H (R)	310-330	25-50
(C=C) ₂ -C=O	250-280	15000-25000
 H (R)	320-340	30-80
C≡C-C=O	~ 220	~ 5000
 H (R)		
C=C-C=O	200-225	10000-15000
 O (N)		
C=C-C=N } C=N-N=C } N=C-C=N }	210-230	5000-20000
C=C-N=N	230-260	2000-6000
	350-380	50-300
C=C-N=O	220-260	4000-10000
O	310-330	50-200
C=C-C≡N	200-220	6000-12000
Benzen ^{x)}	184 (68000),	204 (8800), 254 (250)
Dwufenylometan		211 (17800), 262 (490)
Naftalen	221 (117000),	275 (5600), 297 (300)
Antracen	252 (220000),	356 (8500)
Chlorobenzen	190 (5500),	216 (8300), 265 (270)
Fenol	211 (6000),	271 (2200)
Anilina	204 (19000),	234 (9500), 281 (1750)

Pirydyna	198 (6000),	251 (2000)	
Chinolina	228 (40000),	270 (3160),	310 (2500)
Tiofen	231 (7100)		
Pirol	208 (7700)		

x) wartości ϵ_{\max} podano w nawiasach.

intensywność pasma natomiast jest dwukrotnie większa w dnie. W układach chromoforów sprzężonych obserwuje się wyraźnie przesunięcia maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych, jak również znaczne podwyższenie molowych współczynników absorpcji. Położenia i intensywności pasm absorpcji dla typowych chromoforów sprzężonych przedstawiono w tabeli 2.3/VII. Sprzężenie znacznej ilości silnych chromoforów powoduje pojawienie się pasm absorpcji w zakresie widzialnym, a takie substancje są barwne. Układy ze sprzężonymi chromoforami są najbardziej przydatne do pomiarów w spektroskopii elektronowej.

O ile spektroskopia w podczerwieni daje bardzo często z jednego pomiaru mnóstwo informacji o charakterze strukturalnym, o tyle zastosowanie do tego celu spektroskopii elektronowej jest zagadnieniem znacznie trudniejszym i wymagającym dużej wiedzy eksperymentatora. Mając do dyspozycji tylko widmo elektronowe badanej substancji, zwykle jest bardzo trudno powiedzieć cokolwiek więcej ponadto, że substancja ma charakter nasycony lub nienasycony, oraz czy chromofory są sprzężone czy izolowane. Rodzaj chromoforu jest trudny do wydedukowania i wymaga przeprowadzenia dokładnych studiów po wstępnej interpretacji widma (np. wykonanie pochodnej, zbadanie wpływu rozpuszczalnika, zbadanie widma substancji o podobnym układzie chromoforów itd.). W przypadku najprostszym, tzn. posiadania wiarygodnej informacji o strukturze badanego związku, można dokonać korelacji tej struktury i odpowiednich pasm w widmie elektronowym za pomocą tabel korelacyjnych. Należy przy tym zwrócić uwagę na zgodność odpowiednich wartości λ_{\max} jak i ϵ_{\max} lub $lg\epsilon_{\max}$ wyznaczonych z widma i pochodzących z danych tablicowych. W szerszych monografiach można znaleźć wiele sformalizowanych wzorów matematycznych, które pozwalają na dokonanie obliczeń położenia i intensywności poszczególnych pasm absorpcji, dla danego układu chromoforów. Bardzo często stosowanym sposobem interpretacji widm elektronowych jest ich porównywanie z widmami substancji wzorcowych o identycznym lub podobnym układzie chromoforów. Należy również podkreślić, że spektroskopia elektronowa jest najczęściej stosowana do tego typu zagadnień w połączeniu z innymi metodami spektroskopowymi, i jest wówczas ich cennym uzupełnieniem.

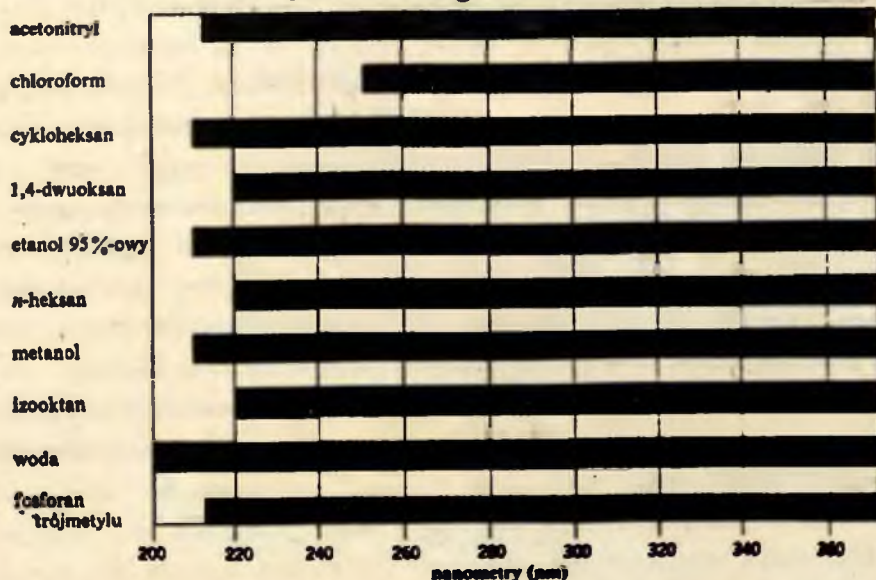
Podobnie jak w przypadku innych rodzajów spektroskopii, łatwość interpretacji widm elektronowych jest proporcjonalna do ilości widm dotychczas zinterpretowanych samodzielnie przez eksperymentatora, dlatego też należy je wykonywać zawsze, gdy jest to tylko potrzebne.

Widma elektronowe wykonuje się przeważnie w roztworach lub w stanie gazowym, rzadko natomiast w stanie stałym. Ze względu na bardzo szeroki zakres współczynników absorpcji ($1-10^5$) stosuje się do pomia-

rów kuwety (kwarcowe) o różnych drogach optycznych, wynoszących od 0,01 do 100 mm, albo przy zastosowaniu standardowej kuwety (10 mm) przygotowuje się roztwory o odpowiednich rozcieńczeniach. Ponieważ dla różnych przejść elektronowych w tej samej cząsteczce, ich molowe współczynniki absorpcji mogą się znacznie różnić między sobą, wykonuje się najczęściej pomiary dla różnych stężeń tej samej substancji, co umożliwia łatwiejszą identyfikację poszczególnych pasm. Zasada działania i obsługa spektrofotometru UV/Vis jest podobna do omówionego już spektrofotometru IR. Po włączeniu aparatu dobiera się odpowiedni zakres pomiarowy, papier rejestracyjny i pozostałe parametry pracy, a następnie w kolbkach miarowych przygotowuje roztwory o odpowiednich stężeniach (dokładnych!), stosownie do współczynników absorpcji. Należy pamiętać o tym, aby rozpuszczalniki użyte do przygotowania roztworów miały odpowiednią czystość i zakres przepuszczalności. Zakresy praktycznej przepuszczalności częściej stosowanych rozpuszczalników przedstawiono w tab. 2.3/VIII. Jeżeli konieczne jest wykonanie widm dla

T a b e l a 2.3/VIII

Zakresy praktycznej przezroczystości rozpuszczalników
w obszarze bliskiego nadfioletu



różnych stężeń, wygodniej jest je uzyskiwać przez rozcieńczenie roztworu bardziej stężonego. Jeżeli współczynniki absorpcji nie są znane, to odpowiednie stężenia dobiera się metodą prób. Z kilku możliwych do zastosowania rozpuszczalników wybiera się zwykle rozpuszczalnik o najmniejszej polarności, aby wyeliminować jego wpływ na pomiar. Jako odnośnik stosuje się kuwetę napełnioną czystym rozpuszczalnikiem. Podczas wykonywania pomiarów należy pedantycznie przestrzegać czystości kuwet, roztworów i rozpuszczalników, oraz pamiętać o konieczności przykrywania kuwet w trakcie pomiaru odpowiednimi przykrywkami. Więk-

szość aparatów UV/Vis rejestruje wykres zależności ekstynckji (absorbancji) od długości fali (lub liczby falowej), co umożliwia łatwe wyliczenie współczynników absorpcji, dla porównania ich wartości z danymi tablicowymi.

2.3.6. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Jądra niektórych atomów mają spin jądrowy i odpowiedni moment magnetyczny. Dopóki nie działa na nie pole magnetyczne, ich momenty magnetyczne są dowolnie rozłożone w przestrzeni, a ich wypadkowa jest równa zeru. W polu magnetycznym wszystkie momenty magnetyczne zostają zorientowane w przestrzeni, w kierunkach narzuconych przez reguły kwantowania momentu pędu, a ich pierwotny poziom energetyczny zostaje rozszczepiony na $2I + 1$ poziomów energetycznych (dla protonów $I = 1/2$ są możliwe dwie wartości, a mianowicie $m_1 = -1/2$ i $m_2 = +1/2$). Jeżeli teraz na taki układ będzie oddziaływać promieniowanie elektromagnetyczne, którego fotony będą odpowiadały różnicy energii poziomów energetycznych, to może nastąpić absorpcja promieniowania, a pochłonięta energia zostaje zużyta na zmianę orientacji momentu magnetycznego, związaną z przejściem spinu z niższego na wyższy poziom energetyczny. Podobnie jak w innych metodach spektroskopowych, taką absorpcję promieniowania można wykryć i zarejestrować elektronicznie w odpowiednim aparacie, który nazywa się spektrometrem NMR (z ang. Nuclear Magnetic Resonance). Warunkiem absorpcji jest więc wzajemne dopasowanie się częstości promieniowania elektromagnetycznego i różnicy odpowiednich poziomów energetycznych spinów, które są zależne od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Zjawisko to nazywa się rezonansem magnetycznym, a warunkiem rezonansu jest równanie:

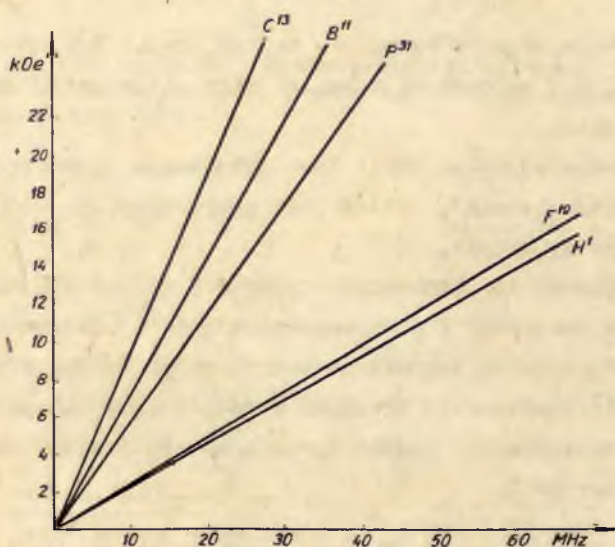
$$h\nu = g \cdot \mu \cdot H_0$$

g - stosunek żyromagnetyczny,

μ - magneton jądrowy,

H_0 - natężenie zewnętrznego pola magnetycznego.

Warunek rezonansowy jest więc różny dla różnych jąder. Na przykład dla protonów jest on spełniony przy częstości 60 MHz dla natężenia pola magnetycznego 14 000 Gs. Warunki rezonansowe dla kilku wybranych jąder przedstawiono na wykresie 2.3/12. To zróżnicowanie warunków rezo-



Rys. 2.3/12. Warunki rezonansowe dla kilku wybranych jąder

nansowych powoduje, że do zmierzenia rezonansu magnetycznego innych jąder nie można bezpośrednio zastosować spektrometru do badania widm protonowego rezonansu magnetycznego. Z tego powodu (między innymi) spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego dzieli się na kilka rodzajów, w zależności od rodzajów jąder, których rezonans jest mierzony, np. H^1 NMR, C^{13} NMR, F^{19} NMR, P^{31} NMR itd.

Ogromne znaczenie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego polega na tym, że na jądra umieszczone w spektrometrze NMR działa wypadkowe pole magnetyczne składające się z pola magnetycznego wytwarzanego przez elektromagnes oraz z pola magnetycznego pochodzącego od najbliższego otoczenia jąder w cząsteczce. Dzięki temu, zamiast jednego sygnału dla np. wszystkich protonów, obserwuje się widmo składające się z odrębnych sygnałów jąder znajdujących się w różnym otoczeniu strukturalnym. Ponieważ dla każdego z tych jąder występują nieco odmienne warunki rezonansu, aby zarejestrować widmo NMR należy w odpowiednich granicach zmieniać pole magnetyczne wytwarzane przez cewki elektromagnesu (tzw. przemiatanie polem), lub przy stałym polu magnetycznym zmieniać częstotliwość promieniowania radiowego (tzw. przemiatanie częstotliwością).

Z otrzymanego widma NMR uzyskuje się zazwyczaj trzy podstawowe informacje:

- położenie sygnału (pasma) w widmie, czyli tzw. przesunięcie chemiczne, które jest zależne od tego, w jakim otoczeniu strukturalnym znajduje się jądro,
- natężenie sygnału, czyli tzw. integracja (powierzchnia pasma zmierzona elektronicznie), która jest proporcjonalna do ilości jąder dających konkretny sygnał,
- multipletowość (krotność) sygnału i sprzężenia spinowo-spinowego, które są związane z oddziaływaniem spinów sąsiednich jąder, co powoduje rozszczepienie sygnału na szereg linii według ściśle określonych reguł multipletowości. Krotność sygnałów oraz odległości między nimi (stałe sprzężenia) charakteryzują liczbę sąsiednich jąder oraz ich relacje steryczne.

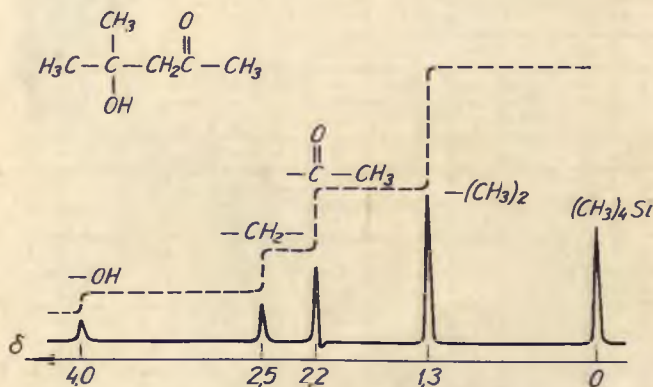
2.3.6.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu protonowego

Ponieważ większość związków chemicznych składa się z węgla i wodoru (oprócz innych pierwiastków), największe znaczenie w badaniach strukturalnych mają spektroskopia magnetycznego rezonansu protonowego i magnetycznego rezonansu węgla C^{13} . Względy aparaturowe (związane z rozpowszechnieniem obydwu izotopów w przyrodzie) spowodowały, że najbardziej dostępną metodą NMR jest metoda rezonansu protonowego. Dlatego też na tym przykładzie omówimy szerzej interpretację widm NMR.

Przesunięcia chemiczne protonów. Jak wspomniano, gęstość elektronowa jest różna w różnych miejscach cząsteczki, co powoduje powstanie lokalnych, słabych pól magnetycznych indukowanych przeciwnie do zewnętrznego pola magnetycznego. Na skutek tego różne protony (znajdujące się w różnych otoczeniach strukturalnych) będą absorbowały promieniowanie o różnych częstościach. Ta różnica jest nazywana przesunięciem ohmicznym. Bez względu na pomiar wielkości przesunięcia chemicznego jest bardzo trudny, przede wszystkim ze względów aparaturowych (trudność zmierzenia pola magnetycznego z wystarczającą precyzją). Dodatkową trudnością jest fakt, że różne aparaty NMR najczęściej przy różnych parametrach (np. 60 MHz, 100 MHz, 300 MHz itp.), co uniemożliwia podawanie wartości przesunięcia chemicznego w Hz, ponieważ za każdym razem trzeba podawać częstość roboczą spektrometru. W dodatku bezpośrednio porównywanie przesunięć chemicznych jest wtedy utrudnione. Z tych względów wartości przesunięcia chemicznego δ podaje się względem substancji wzorcowej (najczęściej jest nią czterometylosilan, tzw. TMS), a przesunięcia chemiczne można zdefiniować wzorem:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{ap.}}} \cdot 10^6 \quad [\text{ppm}]$$

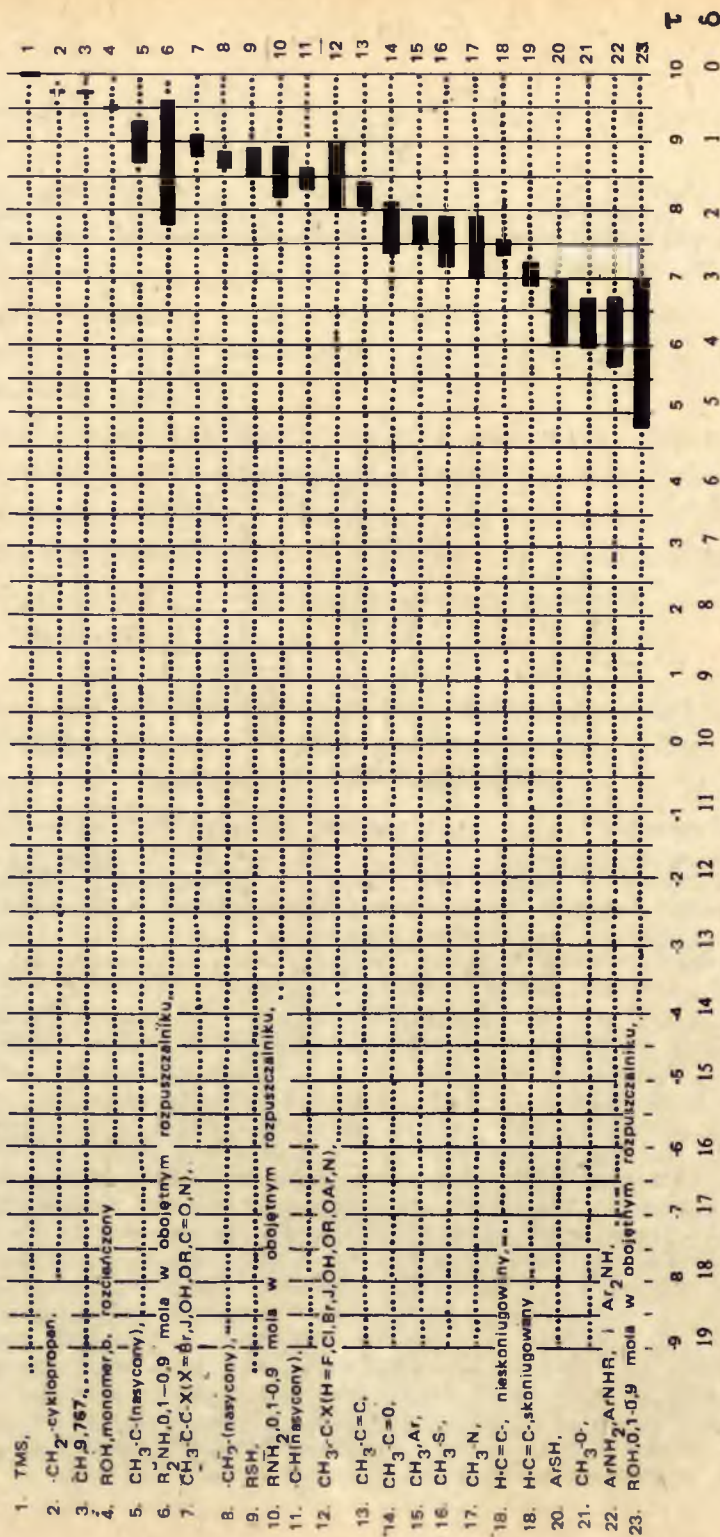
gdzie $\nu - \nu_{\text{TMS}}$ jest różnicą położenia sygnału badanego związku i wzorca mierzoną w Hz, a $\nu_{\text{ap.}}$ jest częstotliwością roboczą aparatu używanego do pomiaru, mierzoną w Hz.

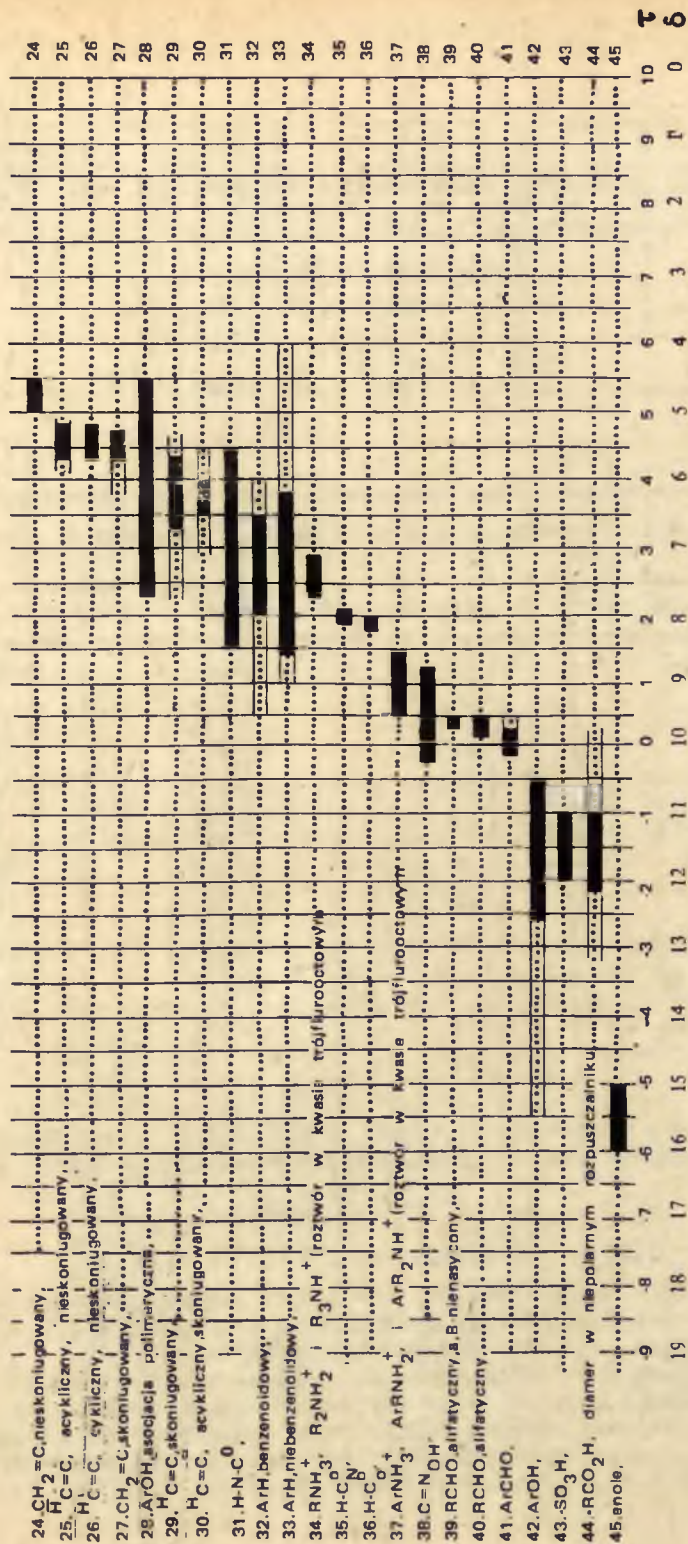


Rys. 2.3/13. Widmo H^1 NMR 2-hydroksy-2-metylopentanonu-4 (linią przerywaną oznaczono integrację)

Na rysunku 2.3/13 przedstawiono widmo H^1 NMR 2-hydroksy-2-metylopentanonu-4 zapisane na aparacie o częstotliwości roboczej 60 MHz. Jak widać czterem równocennym chemicznie grupom protonów, odpowiadają na widmie cztery sygnały o różnych przesunięciach chemicznych. Krzywa nad tymi sygnałami jest krzywą integracji, a wielkość jej skoków odpowiada ilości protonów dających sygnały. Jeżeli protony są silnie przesłaniane (ekranowane) przez otaczające je elektrony, to ich sygnały ukazują się przy wyższym natężeniu pola (na widmie z prawej strony). Protony w TMS należą do najsilniej przesłanianych, dają więc sygnał przy najwyższym natężeniu pola, wyraźnie oddzielony od innych sygnałów pochodzących od większości związków organicznych. Przesunięcie chemiczne protonów TMS jest z definicji równe 0. Należy również zwrócić uwagę na dużą ilość protonów w cząsteczce TMS (aż 12), co przy jej obojętnym charakterze i dobrej rozpuszczalności w większości substancji organicznych, determinuje przydatność tego związku jako wzorca.

Jeżeli sąsiednie atomy powodują odciąganie elektronów przesłaniających proton, to jest on odsłaniany (zmniejsza się ekranowanie), a jego sygnał pojawi się przy niższych natężeniach pola (na widmie po lewej stronie). Większość protonów związków organicznych daje sygnały rezonansowe w zakresie 1-10 ppm względem TMS. Zależność przesunięcia chemicznego od stopnia przesłaniania jąder jest więc niezwykle przydatnym narzędziem do badań strukturalnych. Zakresy wartości przesunięć chemicznych w zależności od otoczenia strukturalnego protonów, przedstawiono schematycznie na rys. 2.3/14. Z danych zawartych w tym zestawieniu można wyciągnąć kilka wniosków natury ogólnej:

$\tau = 10-\delta$ 



Rys.2.3/14. Zakresy wartości przesunięć chemicznych protonów w zależności od ich otoczenia strukturalnego (gwiazdką oznaczono grupy funkcyjne dla których przesunięcie chemiczne zależy od stężenia)

Tabela 2.3/IX

Wartości przesunięć chemicznych δ dla protonów serii $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$

CH_3	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2$	$-\text{X}$
1,03	2,07	4,38	NO_2
0,92	1,57	3,58	OH
0,97	1,67	2,42	CHO

Tabela 2.3/X

Stałe przesłania grup funkcyjnych i położenie przesunięć chemicznych alifatycznych grup metylenowych połączonych z nimi

X lub Y	stała	X lub Y	stała
-Br	2,33	$-\text{CH}_3$	0,47
-Cl	2,53	$-\text{C}=\text{C}$	1,32
-J	1,82	$-\text{C C}$	1,44
$-\text{NR}_2$	1,57	-fenyl	1,85
$-\text{NHCOR}$	2,27	$-\text{CF}_2$	1,21
$-\text{N}_3$	1,97	$-\text{CF}_3$	1,14
-OH	2,56	$-\text{C N}$	1,70
-O-Alkil	2,36	$-\text{COR}$	1,70
-O-Aryl	3,23	$-\text{COOR}$	1,55
-O-CO-R	3,13	$-\text{CONR}_2$	1,59
-S-R	1,64		

Wartości przesunięć chemicznych oblicza się przez dodanie do 0,23 (δ_{ppm} dla metanu) stałych przesłania podstawników X i Y w związku $\text{x-CH}_2\text{-Y}$.

Przykład: Dla związku $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Br}$ wartość δ wynosi:

$$0,23 + 1,85 (\text{fenyl}) + 2,33 (\text{Br}) = 4,41$$

- Protony grup metylowych (CH_3) dają sygnały przy wyższych natężeniach pola (mniejsze δ), niż protony grup metylenowych (CH_2), a te z kolei przy jeszcze niższych niż protony metinowe (CH).

- Dla protonów związanych z grupami elektroujemnymi (X), przesunięcie chemiczne wzrasta wraz ze wzrostem elektroujemności tej grupy. Jest to spowodowane efektem indukcyjnym, który powoduje odciąganie elektronów przesłaniających protony. Efekt ten szybko maleje wraz z odległością podstawnika, co dobrze ilustruje tabela 2.3/IX.

Protony wykazujące efekty wiązania wodorowego

Proton	Grupa związków	τ	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
OH	kwasy karboksylowe																				
	kwasy sulfonowe																				
	fenole																				
	fenole (wewnętrzzastępczowe wiązanie wodorowe)																				
	alkohole																				
	enole (cykliczne α-dwuketony)																				
	enole (β-dwuketony)																				
	enole (β-ketoestry)																				
	woda																				
	oksymy																				
NH ₂ i NHR	aminy alkilowe i cykliczne																				
	aryloaminy																				
	amidy																				
	uretany																				
	aminy w kwasie trójfluorooctowym																				
SH	merkaptany alifatyczne																				
	tiofenowe																				

Wpływy dwóch podstawników odsłaniających przy grupie metylenowej sumują się, a przesunięcie chemiczne protonów grupy metylenowej można obliczyć dodając tzw. efektywne stałe przesłaniania (tab. 2.3/X).

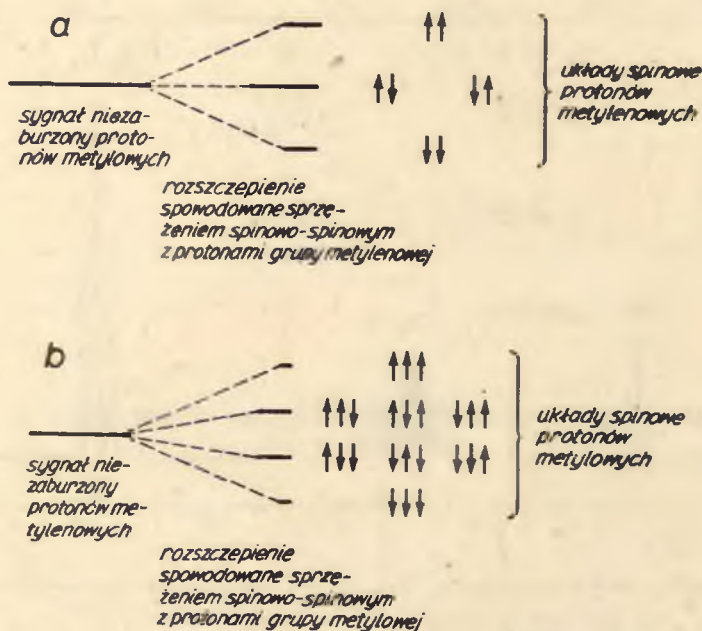
Protony układów aromatycznych dają sygnały przy bardzo niskich natężeniach pola (duże δ), co jest spowodowane efektem tzw. prądu pierścieniowego. Grupy elektronoakceptorowe powodują przesunięcie sygnałów w kierunku niższego, a elektrondonorowe w kierunku wyższego pola, ze względu na odpowiednie przesunięcie ohmury elektronowej. Podstawniki o dużym rozkładzie gęstości ładunków (np. NO_2 , $\text{C}=\text{O}$ itp.) powodują znacznie silniejsze odsłanianie protonów w pozycji orto niż w pozostałych położeniach, a różnica ta może dochodzić nawet do 1 ppm w skali przesunięć. Mimo nieidentyczności protonów aromatycznych, bardzo często mają one zbliżone wartości δ , co powoduje powstanie jednego pasma absorpcji.

Efekty indukcyjne i anizotropowe powodują duże zmiany przesunięć chemicznych dla protonów przy atomach węgla połączonych podwójnym wiązaniem. Efekt ten jest szczególnie silny u protonów grupy formylowej ($-\text{CHO}$), dla których przesunięcia chemiczne mogą osiągać wartości w przedziale 8-11 ppm.

Protony przy heteroatomach (N, O, S, P itp.) mają bardzo zróżnicowane wartości przesunięć chemicznych, a ich położenia i kształt pasma są w znacznym stopniu zależne od warunków pomiaru (temperatura, rozpuszczalnik, stężenie, obecność kwaśnych lub zasadowych zanieczyszczeń itp.). Przesunięcia chemiczne dla niektórych protonów związanych z heteroatomami przedstawiono w tabeli 2.3/XI (zmierzone w rozpuszczalnikach niepolarnych). Sygnały te są często poszerzone i trudne do rozpoznania. Nie są one również najczęściej sprzęgane z innymi protonami, ponieważ szybkość wymiany chemicznej jest większa niż częstość promieniowania. Ze względu na dużą szybkość wymiany mogą one być łatwo podstawiane przez deuter (np. przez dodanie kropli D_2O), co powoduje ich zanik na widmie i pojawienie się sygnału HOD.

Szczególnie duże wartości przesunięć chemicznych mają protony kwaśne np. COOH , SO_3H itp. Wartości δ dla tych protonów bardzo często przekraczają 10 ppm.

Sprzężenie spinowo-spinowe. O ile przesunięcia chemiczne pozwalają na rozróżnienie jąder w zależności od ich otoczenia strukturalnego, czyli od budowy cząsteczki, o tyle rozszczepienie sygnału spowodowane oddziaływaniem spinowo-spinowym, pozwala najczęściej na określenie ilości sąsiadujących jąder. Jak wiadomo, spin jądrowy może w polu magnetycznym przybierać $2I + 1$ wartości, może więc wpływać na pole magnetyczne sąsiedniego jądra na $2I + 1$ sposobów. Jeżeli liczba równocennych jąder powodujących rozszczepienie będzie wynosiła n , to liczba sygnałów spowodowanych przez to rozszczepienie będzie równa $2nI + 1$. W przypadku protonu, dla którego $I = 1/2$, jeden proton powoduje rozszczepienie sygnału sąsiedniego jądra na dublet, dwa protony na tryplet, trzy na kwartet itd. Ponieważ oddziaływanie między spinami jądrowymi (sprzężenie spinowe) zachodzi przez elektrony walencyjne, czyli przez wiązanie chemiczne, efekt ten szybko maleje z odległością jąder i bardzo rzadko jest widoczne powyżej trzech wiązań. Stosunek intensywności linii w multiplecie można łatwo wyznaczyć z kombinacji wszystkich możliwych stanów spinowych, jąder ulegających sprzężeniu. Ilustruje to schemat przedstawiony na rys. 2.3/15. Odległości linii w multiplecie są

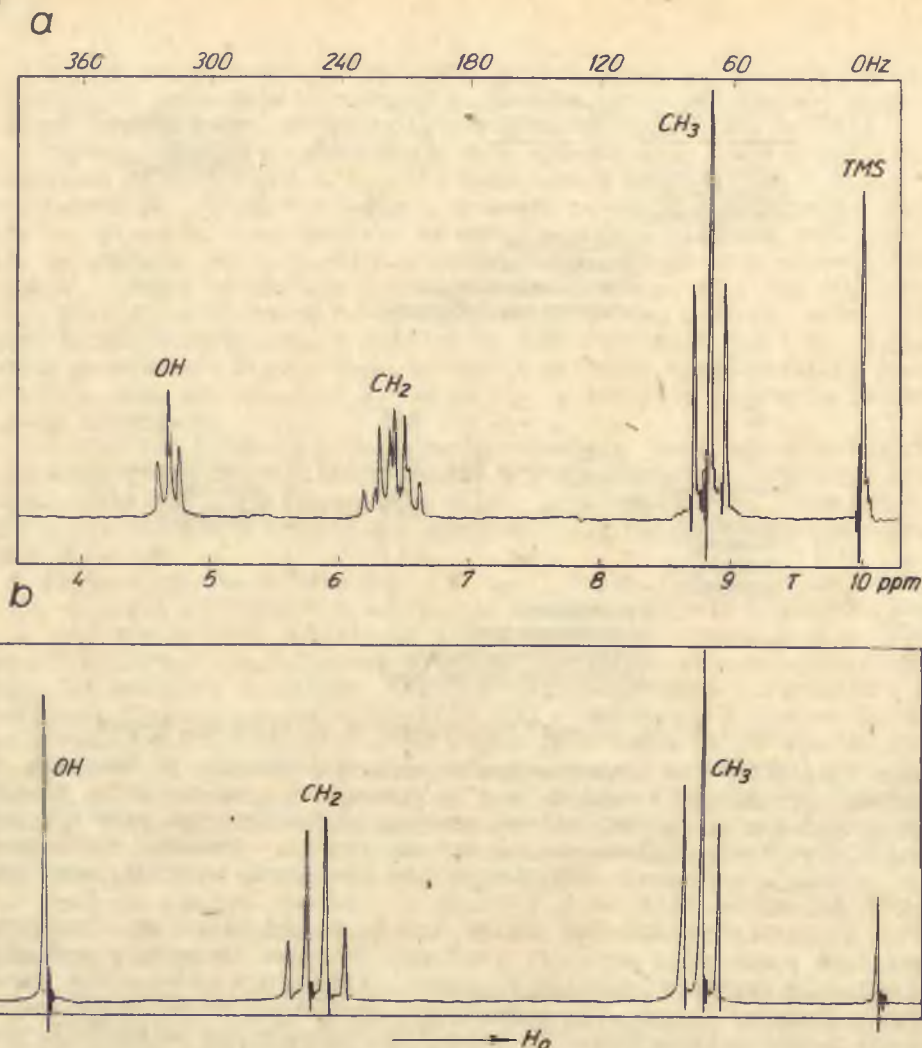


Rys. 2.3/15. Schemat rozszczepień spinowo-spinowych

stałe (nie zależą od zewnętrznego pola magnetycznego) i nazywają się stałymi sprzężenia, a oznacza się je literą J i mierzy w Hz. Klasycznym przykładem widma NMR H^1 z rozszczepieniem spinowym może być widmo alkoholu etylowego przedstawione na rys. 2.3/16. Protony równocenne nie sprzęgają wzajemnie, wobec tego nie powodują rozszczepienia swoich sygnałów.

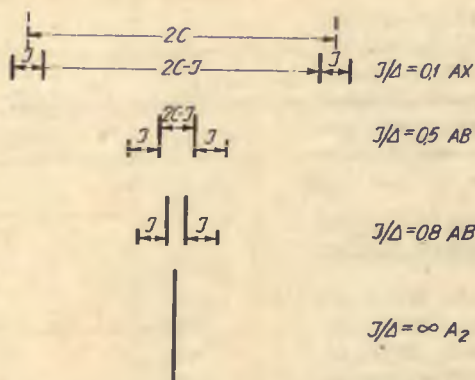
Wszystkie omówione tu reguły sprzężenia spinowego są słuszne wówczas, gdy stała sprzężenia J jest dużo mniejsza od różnicy przesunięć chemicznych sygnałów sprzężonych jąder. Widma, dla których ten warunek jest spełniony nazywa się widmami pierwszego rzędu i są one zwykle bardzo łatwe do interpretacji. Widma, dla których ten warunek nie jest spełniony, nazywa się widmami wyższego rzędu i można je łatwo poznać ponieważ mają zmienione intensywności linii, pojawiają się w nich dodatkowe pasma, a odstęp między składowymi różnych multipletów nie są jednakowe. Interpretacja takich widm nie jest możliwa prostymi metodami, a do ich rozwiązywania stosuje się najczęściej komputer liczący i symulujący widma NMR.

Do rozważań tego typu problemów stosuje się umowną symbolikę literową. Jądra znacznie różniące się przesunięciami chemicznymi oznacza się odległymi od siebie literami alfabetu (np. A, M, X), podając w indeksie ich liczbę. Stąd opis związków dających widma I rzędu może wyglądać następująco: $CHCl_2-CHO - AX$, $CHCl_2-CH_2Cl - AX_2$, $CH_3-CH_2-OH - AM_2X_3$ itd. Grupy jąder niewiele różniących się przesunięciami chemicznymi (dają one widma wyższych rzędów) oznacza się blisko siebie leżącymi literami alfabetu (np. A, B, C) podając w indeksie liczbę jąder. Najprostszym układem dwóch, nierównocennych jąder, których prze-

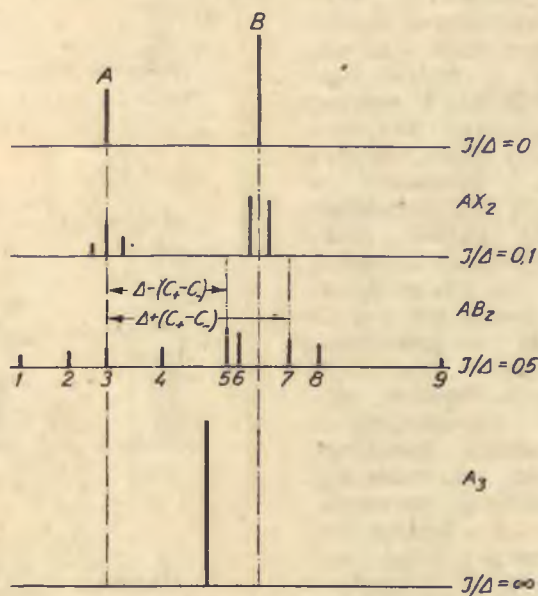


Rys. 2.3/16. Widmo H^1 NMR etanolu: a) wysokiej czystości,
b) zakwaszony katalityczną ilością HCl

sunięcia ohemiczne różnią się nieznacznie jest układ AB. Granicznymi przypadkami układu AB są: układ AX (daje parę dubletów o równych intensywnościach linii) oraz układ A_2 (daje jeden sygnał). Zmianę wyglądu widma NMR przy przejściu od układu AX do układu A_2 , dla różnych wartości stosunków stałej sprzężenia do różnicy przesunięć chemicznych tych dwóch jąder, zilustrowano na rys. 2.3/17. Na rysunku 2.3/18 przedstawiono podobną zmianę dla układu AX_2 . Zwykle jednak w cząsteczce związku organicznego jest dużo więcej protonów, co powoduje, że widma wyższych rzędów stają się nieczytelne. Dla porównania, na rys. 2.3/19 podano szereg przykładów widm I rzędu.



Rys. 2.3/17. Zmiana wyglądu widma NMR przy przejściu od układu AX do układu A_2



Rys. 2.3/18. Zmiana wyglądu widma NMR przy przejściu od układu AX_2 do układu A_3

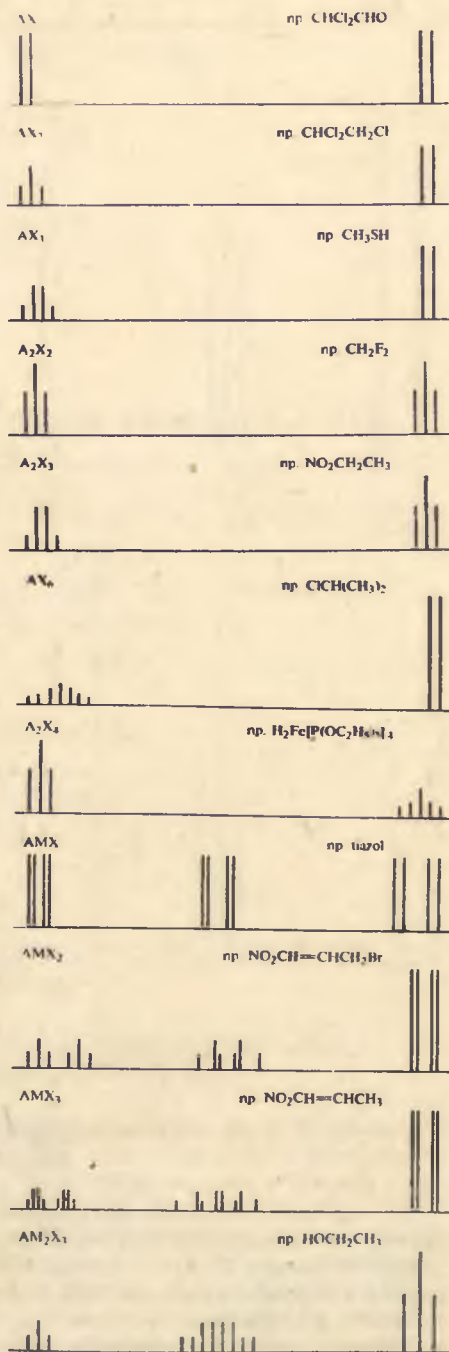
Wartości stałych sprzężenia spinowego są zależne od sprzęgających jąder, od odległości między nimi oraz od niektórych cech strukturalnych. W tabeli 2.3/XII podano kilka przykładów wartości stałych sprzężenia spinowo-spinowego dla protonów, natomiast w tab. 2.3/XIII podano stałe sprzężenia protonów z jądrami innych izotopów. Przykładem zależności stałej sprzężenia od struktury związku może być znaleziona przez Karplusa zależność stałej sprzężenia od kąta dwuściennego pro-

tonów wycinalnych, którą przedstawiono na rys. 2.3/20. Zależność ta może być wykorzystana do wyznaczenia konformacji niektórych układów z usztywnionymi wiązaniami C-C, np. w węglowodorach alicyklicznych.

Metodyka pomiarów widm magnetycznego rezonansu protonowego.

Do pomiarów widm NMR stosuje się spektrometry NMR wysokiej rozdzielczości, których schemat ideowy przedstawiono na rys. 2.3/21. Przed przystąpieniem do pomiarów należy możliwie szczegółowo zapoznać się z instrukcją obsługi i możliwościami technicznymi danego aparatu. Pomiary widm ciał stałych i cieczy o dużych lepkościach wykonuje się w rozpuszczalnikach, najlepiej nie zawierających protonów. Typowe rozpuszczalniki stosowane w spektrometrii H^1 NMR przedstawiono w tabeli 2.3/XIV. Widma cieczy o niedużej lepkości można mierzyć bez ich rozpuszczania. Próbkki muszą być starannie oczyszczone od zawiesin i nie mogą zawierać substancji paramagnetycznych. Pomiary wykonuje się w cienkościennych rurkach o średnicy zewnętrznej 5 mm. Rurkę napełnia się odpowiednią ilością roztworu, po czym dodaje się kroplę TMS (wzorec wewnętrzny) lub umieszcza się w niej centrycznie, specjalną kapilarę zawierającą TMS (wzorec zewnętrzny). Następnie umieszcza się rurkę między biegunami elektromagnesu i nadaje jej odpowiednią rotację, celem uśrednienia jednorodności pola, po czym wkłada się papier do rejestratora i zapisuje widmo, dobierając odpowiednie parametry (wzmocnienie, czas rejestracji, szerokość przemieszczenia i

Tablica 20. Przykłady widm I rzędu



Przykłady powiązane widma H^1 -NMR zarejestrowane przy 100 MHz

Rys. 2.3/19. Przykłady widm I rzędu

T a b e l a 2.3/XII

Wartości stałych sprzężenia spinowo-spinowego J (w Hz)

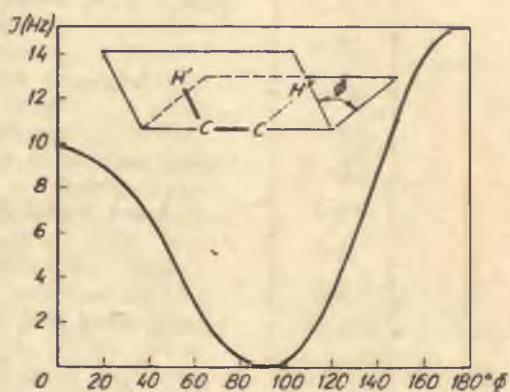
Układ protonów	J	Układ protonów	J
H-C-H	10-18	Naftalen 1,2-	8-9
H-C-C-H	2-12	2,3-	7-8
CH ₃ -CH ₂	6-8	1,3-	1-2
CH-OH	4-8	1,4-	0-1
CH-NH	4,8		
CH-SH	6-8	Furan 2,4-	0-1
C=CH ₂	0-3	2,3 i 2,5-	1-2
H ² -C=C-H (cis)	6-14	3,4-	3-4
H-C=C-H (trans)	12-18		
HC-CH=C	5-10	Pirol 2,4-	1-2
HC-CH=O	1-3	2,3 i 2,5-	2-3
HC-C CH	0-2	3,4-	3-4
C=CH-CHO	7-9		
CH-C=CH	2-3	Tiofen 3,4 i 2,5-	3-5
C=CH-CH=C	9-13	2,4-	1-2
Benzen o-	6-9	2,3-	5-6
m-	2-3	3,4-	7-9
p-	0-1		
Pirydyna 2,4 i 3,5	1-2		
2,5-	1		
2,6	0		

T a b e l a 2.3/XIII

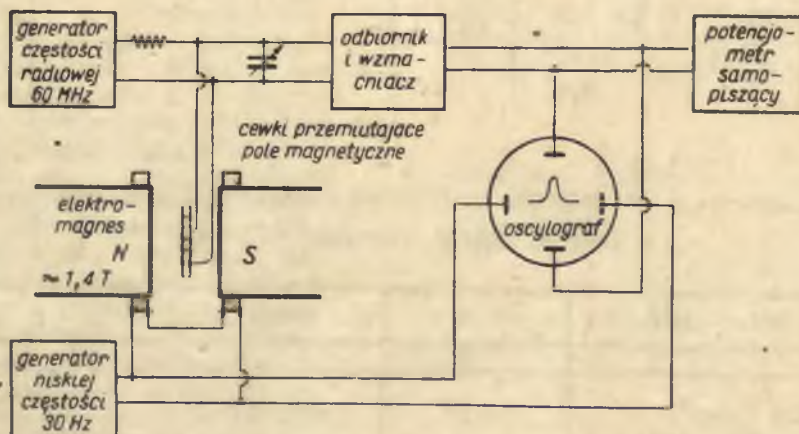
wartości stałych sprzężeń spinowo-spinowych protonów z jądrami innych izotopów (J, Hz)

Układ jąder	J	Układ jąder	J
1	2	1	2
H-C ¹³ (sp ³)	~ 130	F-C=C-H (cis)	1-20
H-C ¹³ (sp ²)	~ 160	F-C=C-H (trans)	12-52
H-C ¹³ (sp)	~ 250	C ₆ H ₅ F o-	6-10

1	2	1	2
$C^{13}-C-H$	4-7	m-	6-8
$C^{13}-C-C-H$	4-6	p-	2-3
$N^{14}-H$	50-60	P-C-H	10-27
F-C-H (alkany)	45-60	P-C-C-H	10-30
F-C-C-H	3-25	P-O-C-H	5-11
$Si^{29}-C-H$	~6	P-H	200-700



Rys. 2.3/20. Zależność stałej sprzężenia od kąta dwuściennego wiązań protonów wicynalnych



Rys. 2.3/21. Schemat ideowy spektrometru NMR

Tabela 2.3/XIV

Rozpuszczalniki stosowane do badań H^1 NMR

Rozpuszczalnik	Czystość % izotopu D	δ ppm protonów reszkowych
Czterochlorek węgla	-	-
Dwusiarczek węgla	-	-
Chloroform-d	99,8	7,25
Kwas trójfluorooctowy	-	ok. 10 (zmienna)
Aceton-d ₆	99,5	2,05
Benzen-d ₆	99,5	7,20
Cykloheksan-d ₁₂	99	1,40
Ciężka woda (D ₂ O)	99,8	4,75 (bardzo zmienna)
DMSO-d ₆	99,5	2,50
DMFA-d ₇	98	2,76, 2,94 i 8,05
Pirydyna-d ₅	99	8,50, 6,98 i 7,35
Dioksan-d ₈	98	3,55
Chlorek metylenu-d ₂	99	5,35

szybkość zapisu). Jeżeli widmo jest zadowalające, przełącza się aparat tak, aby przystąpić do zapisania integracji sygnałów. Podczas zapisywania widma NMR należy jednocześnie dokonywać wstępnej analizy widma, aby w razie potrzeby wykorzystać tę samą próbkę do wykonania dodatkowych pomiarów celem wyjaśnienia powstałych wątpliwości (np. można rozciągnąć potrzebny zakres, aby poszczególne linie w multiplicie były lepiej widoczne, zmieniać temperaturę, dodać D₂O lub odczynnik przesuwającego, rozsprzęgnąć spiny itp.).

Interpretacja widm H^1 NMR jest zwykle bardzo prosta, jeżeli jej celem jest potwierdzenie wiarygodnej struktury badanego związku. Wystarczy wówczas sprawdzić zgodność przesunięć chemicznych, multipletowość sygnałów i integrację. W przypadkach bardziej złożonych, na przykład przy badaniu substancji o nieznannej strukturze, bardzo trudno jest rozstrzygnąć definitywnie strukturę związku na podstawie widma NMR. Jeżeli widmo jest I rzędu, to można z niego stosunkowo niełatwo wydedukować szkielet węglowodorowy związku, oraz typ podstawników nie zawierających protonów, co przy innych danych powinno umożliwić zaproponowanie pełnej struktury. Jeżeli natomiast widmo NMR jest bardzo skomplikowane, to jego analiza wymaga z reguły dodatkowych zabiegów, a często nie jest możliwa do wykonania. Jednak w najgorszym nawet przypadku uzyskuje się tą metodą informacje dotyczące pewnych fragmentów struktury (np. CH₃, lub CH₂, układ aromatyczny itp.) oraz liczby protonów w poszczególnych ugrupowaniach.

Spektroskopię NMR, podobnie jak inne rodzaje spektroskopii, można także stosować do śledzenia kinetyki reakcji oraz do niektórych oz-

naczeń ilościowych. Ze względu na małą czułość nie nadaje się ona do oznaczeń śladowych ilości zanieczyszczeń.

2.3.6.2. Spektroskopia NMR innych jąder

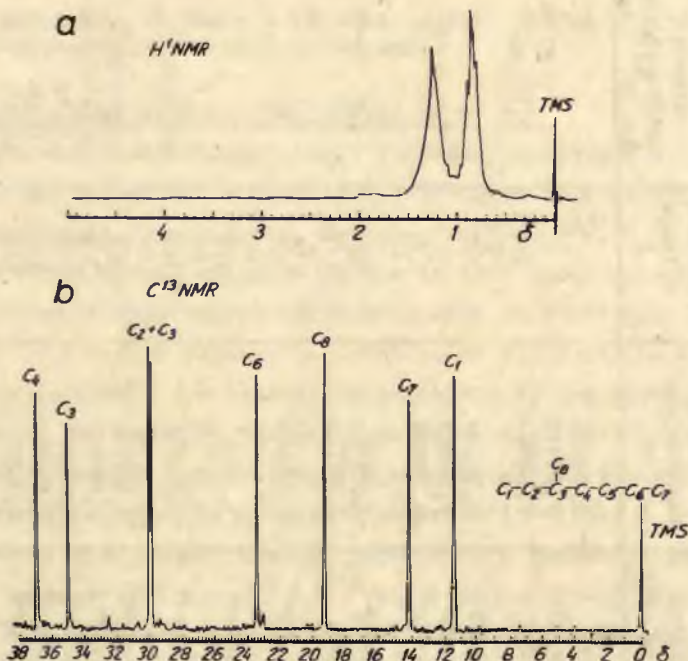
Dzięki znacznemu udoskonaleniu aparatury możliwe jest obecnie dosyć powszechne zastosowanie w pracach badawczych spektroskopii magnetycznego rezonansu innych jąder, takich jak: F^{19} , P^{31} , C^{13} , B^{11} i innych. Największą zaletą pomiarów rezonansu tych jąder jest bardzo duży zakres przesunięć chemicznych rzędu wielkości kilkuset ppm (dla przypomnienia: cały zakres przesunięć chemicznych dla protonów wynosi około 15 ppm), co umożliwia rozróżnienie poszczególnych sygnałów nawet na spektrometrze o średniej zdolności rozdzielczej. Wadą tych metod jest mała czułość pomiarów innych jąder, spowodowana ich wielkością oraz małym (zwykle) rozpowszechnieniem w przyrodzie (tabela 2.3/XV), wymaga ona stosowania specjalnych technik pomiarowych. Pomiary magnetycznego rezonansu jąder innych niż H^1 i C^{13} są z konieczności ograniczone do związków elementoorganicznych, zawierających te pierwiastki i dają najczęściej informacje o najbliższym otoczeniu strukturalnym badanego jądra.

Obecnie najważniejszym rodzajem spektroskopii NMR jest bez wątpienia spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego C^{13} . Dokładniejsze omówienie NMR C^{13} przekracza ramy skryptu, wobec czego posłużymy się wybranym, jednostkowym przykładem, który ilustruje możliwości tej metody. Na rysunku 2.3/22 przedstawiono obok siebie widma H^1 i C^{13} NMR 3-metyloheptanu. Jak widać, widmo protonowego rezonansu magnetycznego nie wnosi żadnych informacji oprócz stwierdzenia, że badanym związkiem jest węglowodór alifatyczny. Podobne widma dają pozostałe izomery oktanu, a także wyższe węglowodory. W widmie C^{13} NMR natomiast widać sygnały pochodzące od każdego węgla w łańcuchu, a w dodatku widmo dla 3-metyloheptanu zdecydowanie się różni od widm innych, izomerycznych oktanów. Nie trzeba tu chyba dodawać, jak ważna do badania strukturalnego związków organicznych (składających się przecież głównie z węgla) jest spektroskopia C^{13} NMR.

Tabela 2.3/XV

Właściwości niektórych jąder

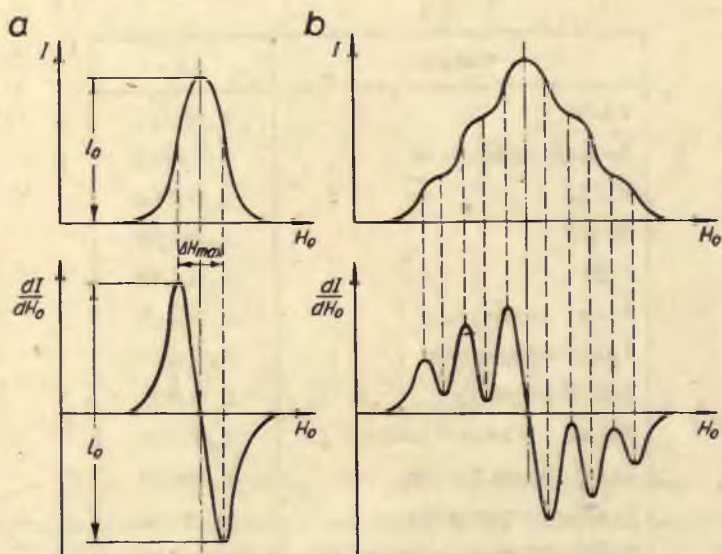
Izotop	Częstość NMR w MHz w polu 10 kG	Rozpo- wszechnienie %	Czułość względna w stałym polu	Moment magnetyczny μ	Liczba spinowa I	Elektryczny moment kwadrupolowy $Q \times 10^{-24}$ cm ²
¹ H	42,576	99,9844	1,000	2,79268	1/2	
² H	6,5357	1,56·10 ⁻²	9,64·10 ⁻³	0,85738	1	2,77·10 ⁻³
¹¹ B	13,660	81,17	0,165	2,6880	3/2	3,55 10 ⁻²
¹² C		98,9			0	
¹³ C	10,705	1,108	1,59·10 ⁻²	0,70220	1/2	
¹⁴ N	3,076	99,635	1,01·10 ⁻³	0,40358	1	7,1·10 ⁻²
¹⁵ N	4,315	0,365	1,04·10 ⁻³	-0,28304	1/2	
¹⁶ O		99,76			0	
¹⁷ O	5,772	3,7·10 ⁻²	2,91·10 ⁻²	-1,8930	5/2	-4,0 10 ⁻³
¹⁹ F	40,055	100	0,834	2,6273	1/2	
²⁸ Si		92,28			0	
²⁹ Si	8,458	4,70	7,85·10 ⁻²	-0,55548	1/2	
³⁰ Si		3,02			0	
³¹ P	17,236	100	6,64·10 ⁻²	1,1305	1/2	
³² S		95,06			0	
³³ S	3,266	0,74	2,26·10 ⁻³	0,64274	3/2	-0,053
³⁴ S		4,2			0	
³⁵ Cl	4,172	75,4	4,71·10 ⁻³	0,82091	3/2	-7,9·10 ⁻²
³⁷ Cl	3,472	24,6	2,72·10 ⁻³	0,68330	3/2	-6,21·10 ⁻²
⁷⁹ Br	10,667	50,57	7,86·10 ⁻²	2,0991	3/2	0,34
⁸¹ Br	11,499	49,43	9,84·10 ⁻²	2,2626	3/2	0,28
¹²⁷ J	8,519	100	9,35·10 ⁻²	2,7937	5/2	-0,75



Rys. 2.3/22. Widma H^1 i C^{13} NMR 3-metyloheptanu

2.3.7. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) jest zjawiskiem analogicznym jak magnetyczny rezonans jądrowy, chociaż dotyczy on spinu elektronowego, a nie spinów jądrowych. Spinem elektronowym są obdarzone tylko cząsteczki mające niesparowane elektrony, ponieważ spiny par elektronowych znajdujących się na wspólnym orbitalu są skierowane przeciwnie i nawzajem się kompensują. Metoda EPR może zatem znaleźć zastosowanie tylko do badania substancji paramagnetycznych, tzn. takich, w których znajdują się niesparowane elektrony (wolne rodniki i stany trypletowe). Podobnie jak w NMR, dopóki na układ nie działa zewnętrzne pole magnetyczne, wszystkie momenty magnetyczne związane ze spinami niesparowanych elektronów są dowolnie rozłożone w przestrzeni, a ich wypadkowa jest równa zeru. W polu magnetycznym są one natomiast zorientowane w kierunkach narzuconych przez reguły kwantowania, a ich pier-



Rys. 2.3/23. Kształty krzywych absorpcji i ich pierwszych pochodnych w widmie EPR: a) sygnał pojedynczy, b) sygnał z pięciu składowych

wotny poziom energetyczny zostaje rozszczepiony na dwa poziomy. Warunek rezonansu jest identyczny jak w przypadku rezonansu jądrowego:

$$\Delta E = h\nu = g \cdot \mu_B \cdot H_0.$$

Ze względów aparaturowych spektrometry EPR pracują najczęściej przy ustalonej częstotliwości ν , zmienia się natomiast odpowiednio natężenie stałego pola magnetycznego H , tak aby został spełniony warunek rezonansu. Dla częstotliwości 9,5 GHz warunek ten jest spełniony przy natężeniu pola 3400 Gs. Pomiary EPR można prowadzić także przy większych częstotliwościach (z podobnych względów, jak w NMR) i stosuje się oprócz 9,5 GHz (tzw. pasmo X), także 24 GHz (pasmo K), 35 GHz (pasmo Q) i inne. Częstotliwości te odpowiadają zakresowi mikrofalowemu widma elektromagnetycznego.

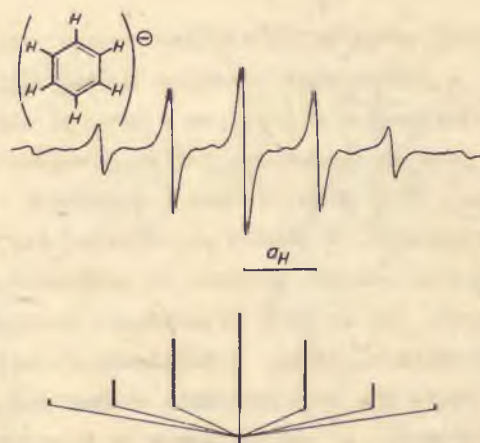
Ponieważ naturalna szerokość pasm w EPR jest dużo większa niż w NMR, co powoduje nakrywanie się ich konturów w widmie (utrudnia to obserwację multipletowej struktury sygnałów), z zasady stosuje się w spektrometrach EPR rejestrację pierwszej pochodnej krzywej absorp-

Wartości g niektórych rodników organicznych

Rodnik	g
Winył	2,00220
Kation antracenu	2,00249
Allil	2,00254
Metyl	2,00255
Etyl	2,00260
Anion naftalenu	2,00263
Anion antracenu	2,00266
Anion benzenu	2,00276
Anion trans-stilbenu	2,00285
Anion benzofenonu	2,00359
1,4-benzosemichinon	2,00468
2-chloro-benzosemichinon	2,00486
2-bromo-benzosemichinon	2,00507
Kation trójfenylofosfiny	2,00554
Kumyloperoksy	2,0155

cji, ilustruje to rys. 2.3/23. Widmo EPR opisuje się podobnymi parametrami jak widmo NMR. Odpowiednikiem przesunięcia chemicznego jest wartość g , którą można wyznaczyć przez porównanie widma EPR próbki i wzorca, którym jest bardzo trwały rodnik o znanej strukturze, np. 1,1-dwufenylo-2-pikrylohydrazyl (DFPH). Kilka typowych wartości g dla różnych rodników organicznych przedstawiono w tabeli 2.3/XVI. Powierzchnia pasma absorpcji (mierzona przez podwójne całkowanie krzywej pierwszej pochodnej) jest proporcjonalna do ilości centrów paramagnetycznych, a więc do ilości rodników. Wykrywalność wolnych rodników w metodzie EPR jest niezwykle duża i sięga 10^{-11} mola rodników w próbce. Jest to wykrywalność nieosiągalna żadną inną metodą.

W przeciwieństwie do wartości przesunięć chemicznych w NMR, wartości g w EPR wnoszą niewielką ilość informacji strukturalnych o badanym rodniku. Możliwość identyfikacji centrów paramagnetycznych jest związana prawie wyłącznie z nadsubtelną strukturą widm EPR, co jest związane z oddziaływaniem momentów magnetycznych niesparowanych elektronów z jądrami znajdującymi się w tej samej cząsteczce. Reguły sprzężeń spinowo-spinowych niesparowanego elektronu z jądrami wykazu-



Rys. 2.3/24. Widmo EPR aniono-rodnika benzenu

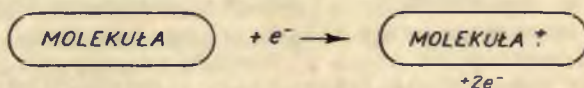
jącymi spin jądrowy, są identyczne jak reguły sprzężeń spinowo-spinowych w NMR. Wartości stałych sprzężeń (a) oraz multipletowość sygnałów zależą od ilości i rodzajów jąder w otoczeniu niesparowanego elektronu. Na rysunku 2.3/24 przedstawiono widmo EPR aniono-rodnika benzenu wytworzonego przez działanie sodu na benzen. Widmo to składa się z 7 równoodległych linii o stosunku intensywności 1:6:15:20:15:6:1. Wynika to ze sprzężenia niesparowanego elektronu z sześcioma równocennymi protonami (dla przypomnienia: liczba pasm w multiplicie jest równa $2nI + 1$, czyli $2 \cdot 6 \cdot 1/2 + 1 = 7$). Równocennność wszystkich protonów w sprzężeniu z niesparowanym elektronem wynika z rozmycia elektronu na cały pierścień, co jest zgodne z aromatycznym charakterem benzenu. Podobnie sygnał rodnika metylowego jest rozszczepiony na kwartet (o intensywności 1:3:3:1), wiąże się to ze sprzężeniem z trzema równocennymi protonami grupy metylowej.

Brak miejsca uniemożliwia szersze omówienie tej metody, jednak należy podkreślić, że w przypadkach badania centrów paramagnetycznych jest to niezastąpione narzędzie badawcze. Dzięki elektronowemu rezonansowi paramagnetycznemu poznano wiele procesów rodnikowych reakcji organicznych, zbadano kinetykę niektórych z nich, poznano budowę centrów paramagnetycznych różnych katalizatorów itp. Bardzo duże znaczenie ma ta metoda do badania układów biologicznych, gdzie wiele funkcji życiowych jest związanych z przeniesieniem elektronu. Nauczono się także wprowadzać do układów biologicznych substancje z trwałymi centrami paramagnetycznymi, które umożliwiają zbadanie ich otoczenia i zmian zachodzących w tych układach. Poważną zaletą tej metody jest również stosunkowo małe ograniczenie co do charakteru próbki badanej (można badać substancje we wszystkich stanach skupienia). Jedynym ograniczeniem jest trwałość centrów paramagnetycznych, ale i tu można stosować specjalne zabiegi umożliwiające badanie nietrwałych centrów paramagnetycznych, np. obniżenie temperatury (zamrożenie) lub wiązanie w sieci krystalicznej, co utrudnia ich dyfuzję i rekombinację.

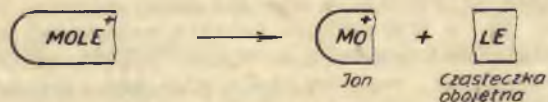
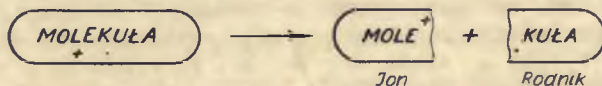
2.3.8. Spektrometria masowa

Jest to typowy przykład ilustrujący wzrost znaczenia metody badawczej związanej z intensywnym rozwojem elektroniki z jednej strony i z szerokim zastosowaniem w praktyce z drugiej strony. Pierwsze spektrografy masowe były skonstruowane już na początku XX w., a udane konstrukcje Thompsona (1912) oraz Astona i Dempstera (1918) umożliwiły wyznaczenie mas atomowych. W chemii organicznej zastosowano tę technikę już w latach międzywojennych, głównie do ustalania składników produktów petrochemicznych, dla których wykonywanie dokładnych analiz było zawsze poważnym problemem. Jedną z podstawowych metod badawczych w chemii organicznej stała się spektrometria masowa dopiero po znacznym udoskonaleniu konstrukcji i wprowadzeniu do sterowania, rejestracji i obróbki danych, komputerów sprzężonych bezpośrednio ze spektrometrem masowym.

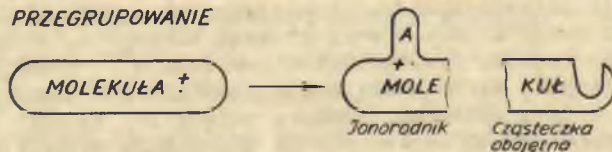
JONIZACJA



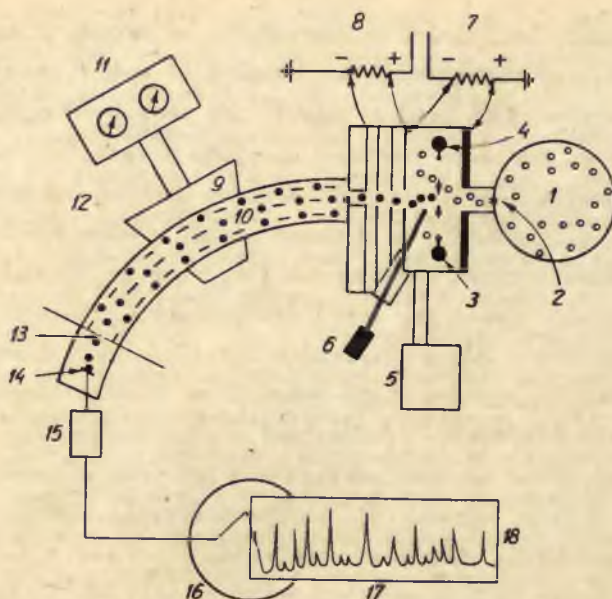
FRAGMENTACJA



PRZEGRUPOWANIE



Rys. 2.3/25. Schemat jonizacji i rozpadu jonów organicznych w spektrometrze masowym



Rys. 2.3/26. Schemat ideowy spektrometru masowego: 1 - wlot próbki, 2 - przeciek molekularny, 3 - anoda, 4 - włókno żarzenia, 5 - pompa próżniowa, 6 - sonda wprowadzająca próbkę stałą, 7 - napięcie rozprędzające, 8 - napięcie przyspieszające, 9 - magnes, 10 - strumień jonów, 11 - regulator natężenia pola, 12 - pole magnetyczne w płaszczyźnie, 13 - szczelina kolektora, 14 - powielacz elektronowy, 15 - wzmacniacz, 16 - rejestrator, 17 - masa, 18 - intensywność

Zasada działania spektrometru masowego jest niezwykle prosta. Gdy cząsteczka organiczna ulega jonizacji, tworzy się wówczas jon molekularny (M^+), który może być dostatecznie trwały i nie ulegać już dalszym przemianom, ale najczęściej ma on tak dużą energię, że może ulec fragmentacji na jon fragmentaryczny (A^+) i rodnik obojętny (R^\bullet), albo przegrupowaniu do innego jonorodnika (X^+) z wydzieleniem cząsteczki obojętnej (N). Powstałe w wyniku tych procesów cząstki, mogą ulegać dalszym rozpadom tworząc cały szereg nowych jonów fragmentarycznych, a proces ten trwa tak długo, aż uzyskane w wyniku kolejnych rozpadów jony będą tak trwałe, że ich czas życia będzie dłuższy, niż czas rejestracji widma w spektrometrze. Schemat jonizacji i fragmentarycznego rozpadu jonów przedstawiono na rys. 2.3/25. Strumień jonów jest następnie rozdzielany w polu magnetycznym (i elektrycznym) według ich stosunku masy do ładunku (m/e), a następnie rejestrowany w spektro-

metrze w postaci zależności intensywności od liczby masowej. Zasada działania typowego spektrometru masowego jest przedstawiona na rys. 2.3/26. W spektrometrii masowej mierzy się prawie wyłącznie jony dodatnie, ponieważ są one dużo trwalsze niż jony ujemne, a więc wnoszą dużo więcej informacji. W celu otrzymania widma masowego stosuje się najczęściej jonizację substancji za pomocą wiązki elektronów o energii od kilku do kilkudziesięciu elektronowoltów, rzadziej natomiast stosuje się inne sposoby jonizacji, takie jak jonizację strumieniem fotonów, polem elektrycznym o dużym gradencie lub jonizację chemiczną.

Zastosowanie spektrometrii masowej w chemii organicznej jest związane przede wszystkim z badaniami strukturalnymi. Z interpretacji widma masowego można uzyskać następujące informacje: precyzyjną masę cząsteczkową badanej substancji, wzór sumaryczny, identyfikację substancji przez porównanie widm masowych próbki i wzorca (widmo masowe jest podobnie jak widmo w podczerwieni "odciskiem palca" substancji organicznej), określenie siły poszczególnych wiązań oraz sposobu fragmentacji substancji organicznej. Spektrometrię masową można stosować także do oznaczeń ilościowych porównując intensywności odpowiednich sygnałów wzorca i próbki. Dokładne poznanie fragmentacji substancji organicznej może również doprowadzić do poznania jej struktury przez "złożenie" w jedną całość fragmentów uzyskanych w wyniku rozpadu jonu macierzystego i zapisanych w widmie masowym. Bardzo dużą zaletą spektrometrii masowej jest niewielkie zużycie substancji potrzebnej do uzyskania widma. Zwykle nie przekracza ono 1 mg, a często wystarczającą ilością substancji jest masa rzędu 1 μg .

Bez wątpienia najważniejszą informacją jakiej może oczekiwać chemik-organik od widma masowego jest masa cząsteczkowa i wzór sumaryczny. Ponieważ w spektrometrze masowym powstają prawie wyłącznie pojedynczo naładowane jony, wobec tego znalezienie masy cząsteczkowej jest niezwykle łatwym zadaniem, pod warunkiem, że w widmie masowym wystąpi jon macierzysty. Masą cząsteczkową jest wówczas oczywiście masa jonu macierzystego. Należy przy tym zwrócić uwagę na fakt, że spektrometria masowa jest jedyną metodą oznaczania masy cząsteczkowej, która daje dokładną, a nie przybliżoną masę cząsteczkową związku chemicznego. W spek-

trometrach o średniej rozdzielczości uzyskuje się masę cząsteczkową z dokładnością do najbliższej liczby całkowitej, w spektrometrach wysokorozdzielczych natomiast jest ona wyznaczana z dokładnością lepszą niż 0,001 jednostek. Jedynym warunkiem możliwości zastosowania spektrometrii masowej do oznaczenia masy cząsteczkowej jest wystąpienie na widmie masowym jonu macierzystego. Warunek ten jest spełniony wówczas, gdy czas życia jonu macierzystego jest dłuższy niż czas przelotu strumienia jonów przez rurę analizatora. Ponieważ zależy on od trwałości jonu, intensywność linii M^+ jest proporcjonalna do możliwości stabilizacji ładunku dodatniego w jonie macierzystym i maleje w następującym szeregu: związki aromatyczne, alkeny sprzężone, alkeny, związki alicykliczne, związki karbonylowe, węglowodory nierozgałęzione, etery, estry, aminy, kwasy, alkohole. W każdej grupie połączeń trwałość jonu macierzystego maleje ze wzrostem masy cząsteczkowej oraz stopniem rozgałęzienia związku organicznego. Jeżeli na zapisanym widmie masowym nie występuje jon macierzysty, lub jego intensywność jest bardzo słaba, to można próbować temu zaradzić przez wykonanie widma przy zwiększonej czułości, bądź stosując do jonizacji strumień elektronów o znacznie mniejszej energii lub zwiększając znacznie ilość próbki. Często stosowanym sposobem jest także wykonywanie widma masowego odpowiedniej, trwałej pochodnej związku organicznego, np. z alkoholu otrzymuje się łatwo lotny ester, który może już dać wyraźne pasmo macierzyste. W szczególnie trudnych przypadkach można stosować spektrometrię jonów ujemnych, otrzymując je przez działanie na substancję strumieniem elektronów o bardzo niskiej energii (2-5 eV), w wyniku czego uzyskuje się przyłączenia elektronu do cząsteczki, a tego rodzaju jon cząsteczkowy ma tak niską energię wewnętrzną, że reakcje fragmentacji są praktycznie zatrzymane. Pasma macierzyste jest zwykle nietrudne do odnalezienia na widmie masowym, ponieważ jest to pasmo o najwyższej liczbie masowej (nie biorąc oczywiście pod uwagę pasm izotopowych), a w dodatku jego intensywność wyraźnie rośnie w miarę zmniejszania energii jonizacji próbki.

Wyznaczenie wzoru sumarycznego z widma masowego może się odbywać dwoma sposobami. W wysokorozdzielczej spektrometrii masowej można bardzo łatwo uzyskać masę cząsteczkową związku organicznego (na podstawie masy jonu macierzystego) z dokładnością do czterech miejsc dziesiąt-

Tabela 2.3/XVII

Składy elementarne kilku jonów o masie 100

Skład	Dokładna masa
$C_3^6H_6^3N_3O$	100,0511
$C_4^8H_8^2O$	100,0637
$C_5^5H_{10}NO$	100,0762
$C_6^6H_{14}N$	100,1126
$C_7^7H_{16}$	100,1251
$C_2^2H_4OSi_2$	99,9700

Tabela 2.3/XVIII

Rozpowszechnienie ważniejszych naturalnych izotopów pierwiastków występujących w związkach organicznych

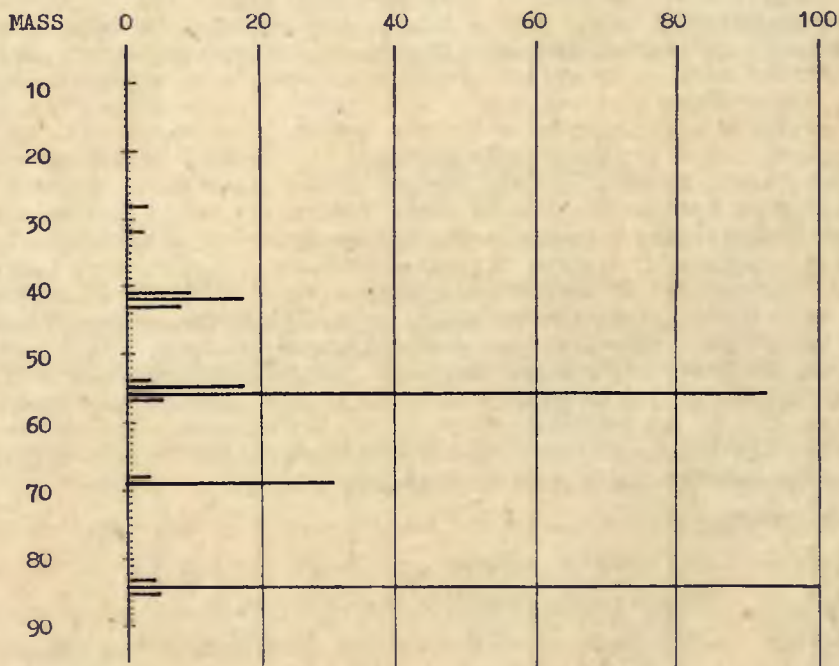
Pierwiastek	Izotopy (rozpowszechnienie w %)
Wodór	H^1 (99,99)
Węgiel	C^{12} (98,9) C^{13} (1,1)
Azot	N^{14} (99,6) N^{15} (0,4)
Tlen	O^{16} (99,8) O^{18} (0,2)
Fluor	F^{19} (100)
Krzem	Si^{28} (92,2) Si^{29} (4,7) Si^{30} (3,1)
Fosfor	P^{31} (100)
Siarka	S^{32} (95,0) S^{33} (0,7) S^{34} (4,2)
Chlor	Cl^{35} (75,5) Cl^{37} (24,5)
Brom	Br^{79} (50,5) Br^{81} (49,5)
Jod	I^{127} (100)

nych. Z tak dokładnie wyznaczonej masy cząsteczkowej z łatwością wyznacza się wzór sumaryczny, ponieważ masy atomowe nie są liczbami całkowitymi, wobec tego ich suma (masa cząsteczkowa) będzie inna dla różnych wzorów sumarycznych, związków mających tę samą masę cząsteczkową z dokładnością do jednostki masy cząsteczkowej. Oczywiście wykonywanie odpowiednich obliczeń dla wszystkich możliwych wzorów sumarycznych byłoby zajęciem bardzo żmudnym. Dlatego też za pomocą komputera wykonano odpowiednie obliczenia, a wyniki zestawiono i opublikowano w postaci tabel, w których wszystkim możliwym wzorom sumarycznym odpowiadają dokładne masy cząsteczkowe. Jeżeli zmierzona masa cząsteczkowa wynosi

RUN IDENTIFICATION CYKLOHEKSAN
 SPECTRA FILE NAME DIRECT
 FILE POSITION / 3
 NO BACKGROUND SUBTRACTION
 MAXIMUM INTENSITY 11374 % OF TOTAL ION 23.0
 OUTPUT MASS RANGE 1 TO 999
 SCAN SPEED 4 15 EV

MASS	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	3	13	199	21
30	.	.	112	.	.	.	3	9	3	11
40	45	914	1779	837	27	15
50	.	.	.	5	244	1716	9577	426	7	.
60	84	233	3110
70	163	5	2	1
80	.	5	27	436	10000	669	18	.	.	.
90	3	.	.	.	2	.
100	.	3

RELATIVE INTENSITY



Rys. 2.3/27. Widmo masowe cykloheksanu w zapisie numerycznym i graficznym (wydruk z komputera)

100·1250, to z takiej tabeli można odczytać, że tej masie cząsteczkowej odpowiada wzór sumaryczny C_7H_{16} . Dla porównania zebrano w tabeli 2.3/XVII dokładne masy cząsteczkowe kilku jonów o masie całkowitej 100. Obliczenie wzoru sumarycznego umożliwiają również łatwiej dostępne spektrometry masowe średniej rozdzielczości. Wykorzystuje się do tego celu wartości tzw. pasm izotopowych w widmie masowym. Jak wiadomo pierwiastki występujące w przyrodzie składają się najczęściej z kilku izotopów (o różnych masach atomowych), które najczęściej bardzo się różnią rozpowszechnieniem w przyrodzie. Rozpowszechnienie ważniejszych naturalnych izotopów różnych pierwiastków wchodzących w skład związków organicznych zestawiono w tabeli 2.3/XVIII. Jeżeli nasz hipotetyczny związek będzie miał wzór C_1 , to oprócz pasma macierzystego 12 wystąpi w widmie masowym dodatkowe pasmo 13 pochodzące od izotopu węgla C^{13} , a stosunek intensywności będzie równy stosunkowi rozpowszechnienia izotopów w przyrodzie, a więc 98,9:1,1. Oczywiście nie trudno sobie wyobrazić, że w przypadku dużo większej liczby różnych atomów w cząsteczce widmo masowe będzie zawierało szereg pasm izotopowych, których intensywności względem pasma macierzystego będą uwarunkowane względnym rozpowszechnieniem poszczególnych izotopów w przyrodzie. Można więc twierdzić, że każdemu stosunkowi pasm izotopowych do pasma macierzystego będzie odpowiadać tylko jeden wzór sumaryczny. Pasma macierzyste (P) przyjmuje się za 100% i względem niego mierzy się intensywności pasm izotopowych (P + 1, P + 2, itd.). Oczywiście ze względu na znikome prawdopodobieństwo znalezienia się w jednej cząsteczce, jednocześnie kilku mało rozpowszechnionych w przyrodzie izotopów, natężenie pasm izotopowych dalszych niż P + 2 jest już niewielkie. Nie dotyczy to związków organicznych, w których występują heteroatomy o znacznym rozpowszechnieniu w przyrodzie izotopów o wyższych masach atomowych (np. siarka, krzem). Z tego względu po nienaturalnie wysokich natężeniach pasm izotopowych można łatwo rozpoznać rodzaj heteroatomu w związku organicznym, a także liczbę heteroatomów w cząsteczce. Za pomocą maszyn cyfrowych ułożono tablice zależności intensywności względnych pasm izotopowych od wzorów sumarycznych, co umożliwia stosunkowo łatwe znalezienie wzoru sumarycznego, jeżeli z widma masowego można odczytać położenie i intensywności względne pasma macierzystego i pasm izotopowych. Na przykład, z widma masowego przedstawionego na rys. 2.3/27 odczytano z zapisu numerycznego względne intensywności pasma P + 1 oraz P + 2 odpowiednio 6,69 i 0,18, z tablic Beynona natomiast masie cząsteczkowej 84 odpowiadają następujące wzory sumaryczne i względne intensywności pasm izotopowych:

Wzór sumaryczny	P + 1	P + 2
$C_2H_2N_3O$	3,38	0,24
$C_2H_4N_4$	3,75	0,06
$C_3H_2NO_2$	3,73	0,45
$C_3H_4N_2O$	4,11	0,27
$C_3H_6N_3$	4,48	0,81
$C_4H_4O_2$	4,47	0,48

C_4H_6NO	4,84	0,29
$C_4H_8N_2$	5,21	0,11
C_5H_8O	5,57	0,33
$C_5H_{10}N$	5,95	0,15
C_6H_{12}	6,68	0,19

Przez porównanie wielkości obliczonych z widma z wielkościami znalezionymi w tablicy Beynona można stwierdzić, że badany związek ma wzór sumaryczny C_6H_{12} . Należy zwrócić uwagę na fakt, że jest to dokładny wzór sumaryczny, a nie taki, jaki otrzymuje się z obliczeń na podstawie analizy elementarnej. Ze wszystkich informacji, jakie uzyskuje chemik organik na podstawie różnych metod spektroskopowych, z całą pewnością ta jest najważniejsza.

Bardzo dużą ilość informacji można uzyskać również na podstawie jonów fragmentarycznych w widmie masowym. Ogólnie rzecz biorąc metoda ta przypomina nieco pracę archeologa, który z różnej wielkości fragmentów próbuje odtworzyć jakąś całość. Opracowano wprawdzie wiele mechanizmów fragmentacji, które mogą być pomocne w tym żmudnym procesie, a także wiele specyficznych reguł rozpadu różnych klas związków organicznych, jednak zagadnienie to jest w dalszym ciągu jednym z najtrudniejszych w spektrometrii masowej i nie będzie tu omawiane. Zainteresowany czytelnik znajdzie potrzebne informacje w odpowiednich monografiach.

2.4. Metody dyfrakcyjne

Metody dyfrakcyjne polegają na badaniu obrazów dyfrakcyjnych uzyskanych w wyniku rozpraszania promieniowania elektromagnetycznego przez badaną substancję. Najczęściej stosuje się do tego celu promieniowanie rentgenowskie, ale można także stosować strumień elektronów lub neutronów. Ze względu na łatwość uzyskiwania promieniowania X w wiązce o odpowiednim natężeniu, najbardziej rozpowszechniona jest rentgenografia, jednak z powodu istotnych różnic w centrach rozpraszających poszczególne rodzaje promieniowania, neutronografia i elektro-nografia stanowią jej cenne uzupełnienie. Metody te nadają się szczególnie do badania substancji krystalicznych, które dzięki swojemu wysokiemu uporządkowaniu dają bardzo dobrze ukształtowane i czytelne obrazy dyfrakcyjne. Rentgenografię strukturalną można w pewnym sensie porównać do mikrofotografii stereoskopowej, w której z dwóch zdjęć wykonanych z różnych punktów widzenia można odtworzyć częściowo przestrzenny obraz rzeczywistości. Oczywiście wykonanie podobnej serii

zdjęć ze wszystkich stron badanego obiektu pozwala na jego dokładne poznanie przez obserwację tych obrazów i umożliwia złożenie kompletnego, trójwymiarowego obrazu przedmiotu. Zasadnicza różnica polega na tym, że odtworzenie obrazu struktury cząsteczki na podstawie bezpośredniego złożenia szeregu dyfraktogramów wykonanych dla różnych "punktów widzenia" nie jest możliwe. Znając jednak reguły powstawania obrazów dyfrakcyjnych możemy natomiast przez wykonanie odpowiednich obliczeń poznać wielkość i położenie centrów rozpraszających, a co za tym idzie poznać budowę przestrzenną cząsteczki.

Wykonanie analizy rentgenograficznej składa się zwykle z następujących etapów:

1. Pomiar wielkości komórki elementarnej oraz położenia i względnej intensywności dużej liczby wiązek promieniowania ugiętych na badanym kryształ. Parametry te są zależne jedynie od rodzaju atomów, z których jest zbudowany kryształ oraz ich położenia w komórce podstawowej.

2. Obliczenie na tej podstawie przypuszczalnego rozmieszczenia atomów w cząsteczce (tzw. struktura próbna). Z wyznaczonej struktury próbnej można obliczyć położenia i natężenia maksimów dyfrakcyjnych odpowiadających rozmieszczeniu atomów w tej strukturze, a następnie porównać je z wielkościami mierzonymi.

3. Wykonywanie kolejnych zmian w strukturze próbnej, tak aby uzyskać zgodność między wielkościami mierzonymi i obliczonymi (tzw. udo-
kładnianie struktury), co prowadzi w wyniku do uzyskania rzeczywistej struktury molekuł, która powinna być zgodna z innymi danymi eksperymentalnymi.

Jak nietrudno się domyślić, wykonanie badania strukturalnego metodami rentgenograficznymi jest możliwe tylko dzięki wykonaniu niezbędnej i w dodatku bardzo dużej liczby obliczeń, co się natchmiał łączy z zastosowaniem komputera. Istotnie, postęp w zastosowaniu rentgenografii strukturalnej jest związany niewątpliwie z intensywnym rozwojem elektroniki. Współczesne dyfraktometry są sterowane przez komputery, tak że zarówno uzyskanie obrazów dyfrakcyjnych, jak i ich analiza jest wykonywana niejako automatycznie. Jeżeli się do tego doda stosunkowo umiarkowaną cenę takiego zestawu, która jest zwykle równoważna cenie dobrego spektrometru masowego, nie dziwi fakt, że coraz większa ilość zagadnień strukturalnych jest obecnie rozwiązywana za pomocą metod dyfrakcyjnych, a szczególnie rentgenografii strukturalnej. Jednak najważniejsza przyczyna szerokiego jej zastosowania w codziennych badaniach różnych zagadnień strukturalnych polega na tym, że w przypadku pomyślnego zastosowania jest to obecnie jedyna metoda, która dostarcza nie budzącego wątpliwości i kompletnego obrazu trójwymiarowego cząsteczki, włącznie z długościami wiązań i wielkościami kątów między nimi. Inne metody fizyczne lub chemiczne dostarczają bowiem jedynie wiadomości pośrednich, na podstawie których wnioskuje się o pewnych fragmentach struktury lub jej całości, a w dodatku ograniczają się one do niewielkich i stosunkowo prostych cząsteczek. Nietodą rentgenograficzną dokonano na przykład prawie pełnej analizy

strukturalnej tak złożonej cząsteczki, jaką jest witamina B₁₂ (o wzorze sumarycznym C₆₃H₉₀O₁₄N₁₄PCo). Tą metodą udowodniono bezpośrednio eksperymentalnie obecność elektronów π w benzenie, znajdując w odległości 0,06 nm nad płaszczyzną pierścienia maksimum gęstości elektronowej. Inne zdumiewające przykłady pomyślnego zastosowania metod dyfrakcyjnych przynosi stale bieżąca literatura naukowa.

Wprawdzie chemik bardzo rzadko wykonuje samodzielnie badania rentgenostrukturalne, to jednak dosyć często korzysta z ich bezpośrednich wyników, uzyskanych na jego życzenie przez wyspecjalizowaną pracownię rentgenografii strukturalnej. Z tego powodu, jak również z powodu niekompetencji autorów skryptu w tej materii, metody te nie będą tu bliżej omówione, a ograniczymy się jedynie do odpowiedzi na pytanie, kiedy powinno się wykonać kompletne badania rentgenostrukturalne i co wówczas należy przygotować wyspecjalizowanemu rentgenografowi.

W zasadzie każda struktura, której nie rozwiązano innymi metodami fizycznymi, bądź metodami chemicznymi, zasługuje z pewnością na podjęcie próby jej oznaczenia metodą rentgenograficzną. Przykładem może tu być urotropina, dla której zaproponowano wprawdzie, opierając się na teorii strukturalnej i własnościach fizykochemicznych, poprawną strukturę, ale jednak w sposób jednoznaczny jej strukturę wyznaczono dopiero rentgenograficznie (była to bodaj pierwsza struktura związku organicznego, którą wyznaczono tą metodą). Rentgenografia jest również trudna do zastąpienia w przypadku, kiedy chcemy poznać dokładną budowę przestrzenną cząsteczki organicznej (konfigurację absolutną, konformację, wartości długości wiązań itp.). Niekiedy można rozważyć celowość podjęcia analizy rentgenostrukturalnej na podstawie względów ekonomicznych, a więc wówczas, gdy zastosowanie tej metody może najszybciej i najtaniej przynieść pożądane rezultaty. Na przykład używając współczesnego, pełnoautomatycznego dyfraktometru można było uzyskać w czasie zaledwie 19 minut pełny, stereoskopowy obraz cząsteczki kwasu fumarowego, wykreślony przez komputer sprężony z dyfraktometrem, i to w dodatku bez żadnych dodatkowych wiadomości o jej strukturze i bez żadnej pomocy ze strony rentgenografa. Nie ulega wątpliwości, że żadną inną metodą nie można rozwiązać w sposób tak pełny i szybki podobnego zagadnienia. Należy sobie uświadomić, że wykonanie analizy rentgenograficznej jest przedsięwzięciem dosyć kosztownym i najczęściej również dosyć pracochłonnym. Z tego powodu niecelowe jest stosowanie tej metody do rozwiązywania błahych problemów badawczych, które zabierają niepotrzebnie czas i mogą być przyczyną odłożenia na dalszy okres poważniejszych i bardziej sensownych badań. Problem ten wynika ze stosunkowo niewielkiej liczby tego typu aparatury w ośrodkach badawczych.

Jeżeli chodzi o warunki, jakie musi spełniać substancja, aby można było ją poddać analizie rentgenostrukturalnej, to w zasadzie sprządzają się one prawie wyłącznie do konieczności wyhodowania odpowiedniej wielkości monokryształów. Jeżeli substancja należy do bardzo łatwo krystalizujących, to warunek ten jest zwykle bardzo łatwy do spełnienia, ponieważ wystarczy tak poprowadzić krystalizację, aby uzyskać w wyniku zbiór kryształów o wielkości 0,2-1 mm, z których rentgenograf wybierze z całą pewnością przynajmniej kilka nadających się do pomiaru po odpowiedniej ich obróbce. Dla substancji ciekłych wykonuje się najczęściej odpowiednie krystaliczne pochodne. Badane kryształy

powinny odznaczać się dużą trwałością, nie powinny być higroskopijne oraz nie powinny zawierać zmiennych ilości rozpuszczalników krystalizacyjnych. Wszystkie te cechy prowadzą bowiem do braku powtarzalności obrazów dyfrakcyjnych i trudno na ich podstawie uzyskać wiarygodną strukturę. Należy także zwrócić uwagę na fakt, że znajomość choćby tylko pewnych fragmentów struktury (uzyskana na podstawie innych pomiarów fizykochemicznych) znacznie ułatwia pracę rentgenografowi, a w przypadkach bardzo złożonych struktur wiadomość taka ma wręcz kapitalne znaczenie dla wykonania pełnej analizy rentgenostrukturalnej. Niekiedy bardzo dużym ułatwieniem dla rentgenografa może być wprowadzenie do cząsteczki związku organicznego atomu o dużej zdolności rozpraszania (tzw. atomu ciężkiego), którego położenie jest zawsze bardzo łatwe do ustalenia na podstawie dyfraktogramów. Zadanie chemika polega wówczas na znalezieniu odpowiedniej metody syntezy takiego związku, który zawiera atom ciężki. Cała reszta analizy rentgenostrukturalnej stanowi już domenę zainteresowań rentgenografa, a chemika interesuje tylko końcowy wynik tych badań.

2.5. Metody elektrochemiczne

Istotą metod elektrochemicznych jest wykorzystanie zależności między prądem i napięciem, a stężeniem i rodzajem substancji elektroaktywnej w roztworze. W zasadzie takie metody elektrochemiczne jak potencjometria, amperometria, kulometria, elektrogravimetria, polarografia czy konduktometria, mogą być stosowane do oznaczeń ilościowych oraz jakościowych, jednak ze względu na ich małą specyficzność wykorzystuje się je przede wszystkim do analizy ilościowej i to w dodatku głównie w chemii nieorganicznej. Większość tych metod jest stosowana do rutynowych oznaczeń ilościowych wykonywanych w laboratoriach analitycznych, stosunkowo rzadko natomiast korzysta się z ich usług w oodziennej praktyce laboratorium chemii organicznej. Rzadko się również zdarza w chemii organicznej, aby zastosowanie metody elektrochemicznej było uzasadnione jej zdecydowaną wyższością nad innymi metodami fizykochemicznymi, powszechnie stosowanymi w laboratorium organicznym. Przeważnie dotyczy to bardzo prostych przypadków, jak na przykład niezbyt skomplikowanej analizy ilościowej określonego związku organicznego. Wówczas prawie każda metoda elektrochemiczna jest z pewnością tańsza niż inne, możliwe do zastosowania metody fizykochemiczne. Z tych powodów, jak i również z powodu dosyć szczegółowego omawiania tych metod na wykładach i ćwiczeniach z chemii fizycznej, ograniczymy się w skrypcie wyłącznie do

pewnych aspektów potencjometrii oraz przedstawimy kilka przykładów preparatywnej syntezy elektrochemicznej, która daje bardzo często możliwość otrzymywania wielu związków organicznych niedostępnych bądź trudno dostępnych na innych drogach. W rozważaniach tych pominiemy całkowicie stronę teoretyczną tych zagadnień, zakładając że czytelnik zna ją z wykładów chemii fizycznej.

2.5.1. Potencjometria

Istotą potencjometrii jest pomiar siły elektromotorycznej odpowiednio zestawionych ogniw elektrochemicznych. Pomiarów tych dokonuje się za pomocą wysokooporowych woltomierzy lampowych, dla których przyjęła się powszechnie nazwa "pehametr", ponieważ pomiary pH należą do najważniejszych i najszerszej stosowanych pomiarów w różnych dziedzinach nauki i techniki. Pehametr zaopatrzony w odpowiednie elektrody (półogniwa), z których jedna jest elektrodą wskaźnikową, druga zaś porównawczą, można stosować do różnorodnych oznaczeń potencjometrycznych. Z dwóch możliwych metod pomiaru potencjometrycznego (pomiar SEM ogniwa i wyznaczenie z tej wartości stężenia jonu w oparciu o wzór Nernsta, lub badanie zmian SEM ogniwa podczas miareczkowania) najczęściej stosuje się w praktyce miareczkowanie potencjometryczne, a w laboratorium chemii organicznej - miareczkowanie alkacymetryczne. Krzywe uzyskane w wyniku wykonanego miareczkowania alkacymetrycznego umożliwiają oznaczenie:

a) masy równoważnikowej nieznannej substancji (tzw. równoważnika neutralizacji), co z kolei pozwala na obliczenie różnych możliwości wartości masy cząsteczkowej kwasu lub zasady organicznej,

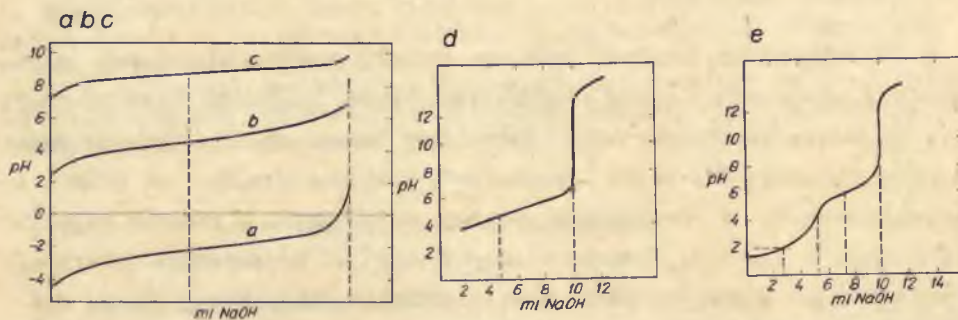
b) stałych dysocjacji (pK_a) grup kwasowych lub zasadowych, z wartości których można wnioskować o ich prawdopodobnej strukturze,

c) liczby grup kwasowych lub zasadowych w cząsteczce (w praktyce technologicznej odpowiada to zwykle pojęciu liczby kwasowej),

d) czystości znanej substancji chemicznej.

Zwykle w przypadku wykonywania analizy jakościowej związku organicznego o charakterze kwaśnym lub zasadowym, przyjmuje się jako konieczne oznaczenie wartości równoważnika neutralizacji dla tej substan-

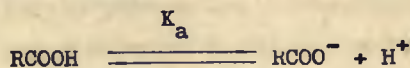
cji. Należy zwrócić uwagę, że wykonanie tego oznaczenia przez miareczkowanie roztworu badanej substancji wobec wskaźnika (oranż metylowy, fenoloftaleina itp.) jest nie tylko obarczone znacznym błędem, ale również pozbawia eksperymentatora możliwości przybliżonej choćby oceny pK badanej substancji. Dlatego też wykonując tego typu oznaczenia należy zawsze stosować miareczkowanie potencjometryczne. Z wyglądu krzywej miareczkowania (rys. 2.5/1) można bowiem odczytać nie tylko obje-



Rys. 2.5/1. Krzywe miareczkowania: a) mocnego kwasu $pK=-2$, b) słabego kwasu karboksylowego $pK=5$, c) fenolu $pK=10$, d) kwasu mrówkowego, e) kwasu maleinowego

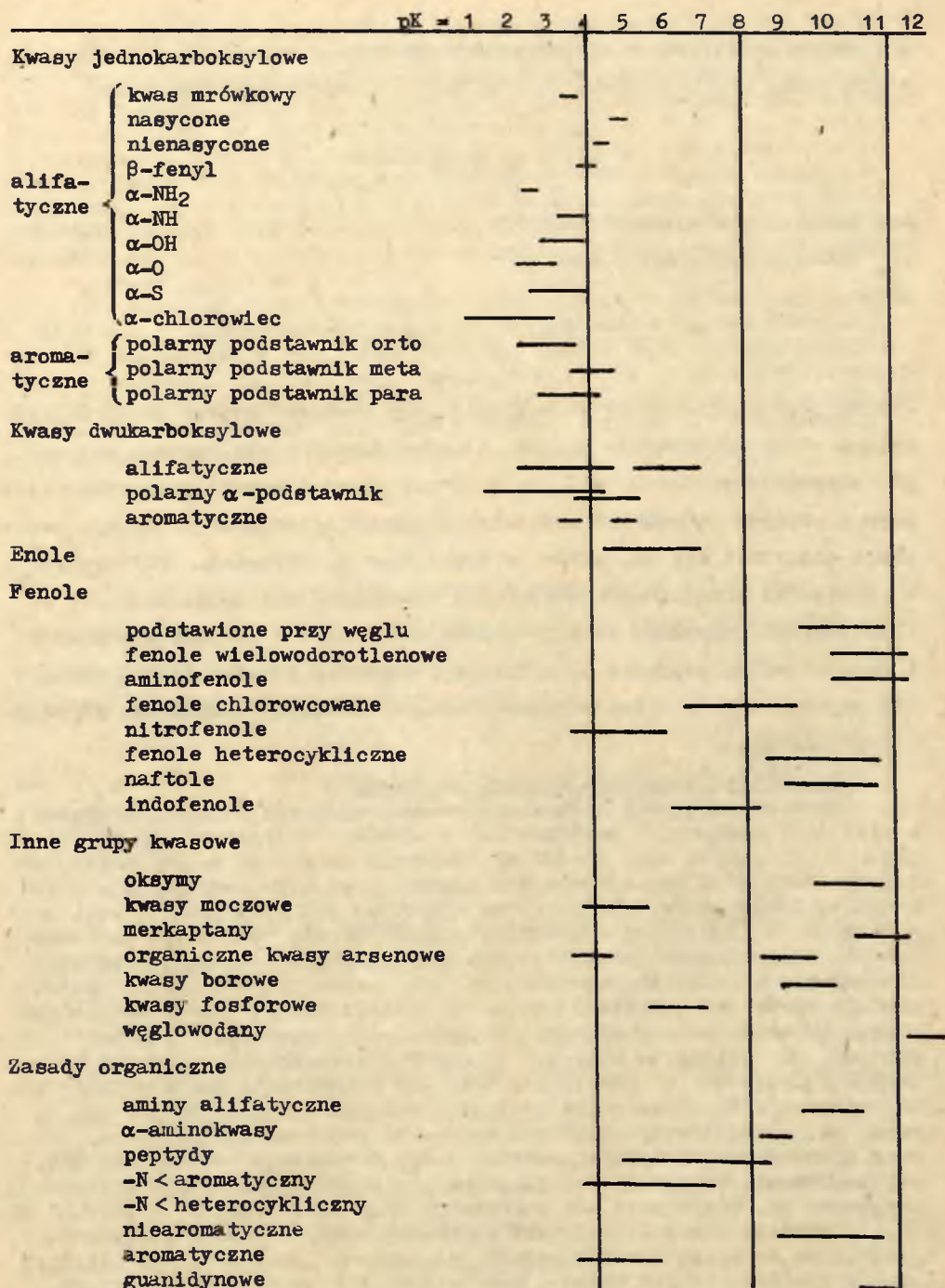
tość punktu końcowego, ale również określić, czy mamy do czynienia z kwasem jedno- lub wielozasadowym, a także obliczyć odpowiednie wartości pK . Wartość pK wyraża moc kwasu lub zasady i zależy bezpośrednio od strukturalnego otoczenia kwasowych lub zasadowych grup funkcyjnych. Dzięki temu można ją wykorzystać do identyfikacji tych grup w związkach organicznych, a niekiedy nawet w ich mieszaninie. Na rysunku 2.5/2 podano wartości pK dla niektórych grup funkcyjnych.

Dla procesu dysocjacji kwasu karboksylowego $RCOOH$, zgodnie z równaniem równowagi:



Stała równowagi K_a jest określona wzorem:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{RCOO^-}}{a_{RCOOH}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{RCOO^-}}{c_{RCOOH}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{RCOO^-}}{f_{RCOOH}} = K'_a \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{RCOO^-}}{f_{RCOOH}}$$

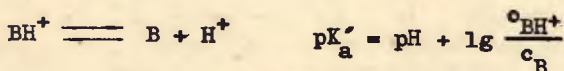


Rys. 2.5/2. Wartości pK różnych związków

Dla celów praktycznych wystarczająco dokładna jest zwykle wartość pK'_a , którą można obliczyć przez zlogarytmowanie powyższego równania:

$$pK' = pH + \lg \frac{c_{RCOOH}}{c_{RCOO^-}}$$

Moc zasady wyraża się ze względów praktycznych przez podanie wartości pK'_a kwasu sprzężonego z zasadą:



Jak to jest nietrudne do zauważenia, przy równości stężeń kwasu i jego anionu (lub odpowiednio zasady i sprzężonego z nią kwasu), wartość pH odpowiada wartości pK'_a . Na wykresie miareczkowania potencjometrycznego odpowiada to połowie objętości dodanego odczynnika i dla tej wartości odczytuje się pH, które w przybliżeniu odpowiada wartości pK'_a . W przypadku konieczności dokładnego oznaczenia pK , uwzględnia się w obliczeniach poprawkę na siłę jonową roztworu, a dla słabych kwasów i zasad również poprawkę na hydrolizę. Dokładne oznaczanie pK stosuje się najczęściej do opisu własności kwasowo-zasadowych badanych substancji chemicznych.

Wykonanie oznaczenia alkacymetrycznego

Do miareczkowania alkacymetrycznego używa się ogniwa złożonego z elektrody szklanej i porównawczej elektrody kalomelowej. Do zlewki o poj. 50 ml dodaje się 10-100 mg badanego kwasu lub zasady organicznej odważonych z dostateczną dokładnością, po czym rozpuszcza się go w takiej ilości wody, aby kuleczka elektrody szklanej była odpowiednio zanurzona w roztworze. Następnie rozpoczyna się dodawanie porcjami 0,05 N wodorotlenku sodowego (lub kwasu solnego) mieszając roztwór intensywnie mieszadłem magnetycznym lub przez przepuszczenie przez roztwór strumienia czystego azotu. Po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego należy odczekać ok. minuty, a następnie zanotować wartość pH (penometr musi być koniecznie wyskalowany za pomocą roztworów buforowych o znanym pH, tak, aby charakterystyka elektrody była dopasowana do badanego zakresu pH). Otrzymane wyniki nanosi się od razu na przygotowany uprzednio wykres na papierze milimetrowym. Podczas miareczkowania należy zmieniać ilość dodawanego odczynnika tak, aby po dodaniu każdej porcji uzyskiwać w przybliżeniu stałe wartości przyrostu pH. Miareczkowanie kontynuuje się, aż do chwili ustalenia się pH. Z wykresu oznacza się punkt równoważnikowy, a jeżeli substancja jest znana to można również ocenić jej czystość. Wartości pK oblicza się z przedstawionych wzorów, bądź wyznacza bezpośrednio z wykresu, odczytując pH odpowiadające połowie objętości odczynnika miareczkującego.

Dla substancji nieznannej oblicza się równoważnik neutralizacji, dla kwasu jednozasadowego odpowiada to oznaczeniu masy cząsteczkowej.

Niekiedy wykonanie miareczkowania alkacymetrycznego może napotkać na poważne przeszkody, zwłaszcza wówczas, gdy badany kwas lub zasada organiczna są nierozpuszczalne w wodzie. Stosuje się w takich przypadkach mieszane układy rozpuszczalników (np. woda-etanol, woda-aceton, woda-dioksan itp.), lub przekształca się badaną substancję w jej sól, dodając ściśle określoną ilość mianowanego roztworu kwasu lub zasady. Sól jest już zwykle bardzo dobrze rozpuszczalna w wodzie, co umożliwia łatwe wyznaczenie równoważnika neutralizacji lub oznaczenie czystości substancji znanej.

Wartości pK można wyznaczyć również innymi metodami (np. konduktometrycznie, spektrofotometrycznie), jednak nie będą one omówione, ponieważ zastosowanie metody potencjometrycznej daje wystarczająco dokładne wartości pK dla celów identyfikacyjnych, a w dodatku uzyskuje się je niejako ubocznie przy okazji oznaczenia, które i tak powinno się wykonać podczas analizy jakościowej badanej substancji organicznej o własnościach kwaśnych lub zasadowych.

2.5.2. Wybrane zagadnienia syntezy elektrochemicznej

Syntezy elektrochemiczne stanowią grupę metod polegających na o-
trzymywaniu nowych połączeń w wyniku działania prądu elektrycznego na substraty obecne w roztworze elektrolitu. Reakcję syntezy elektrochemicznej można podzielić na trzy grupy:

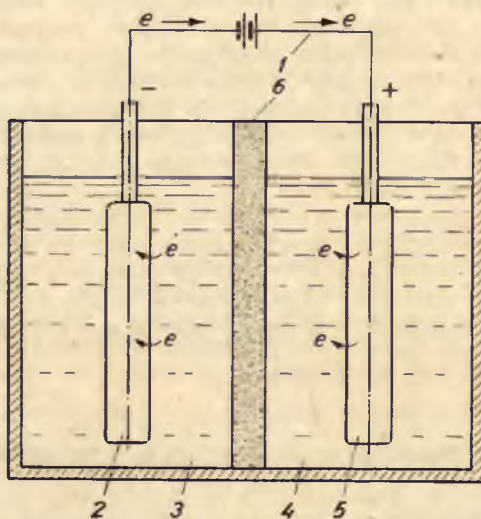
1. Bezpośrednia synteza elektrochemiczna, w której substraty organiczne zawarte w roztworze elektrolitu występują jako donory lub akceptory elektronów, a więc uczestniczą w sposób bezpośredni w procesach elektrodowych.

2. Syntezy elektrokatalityczne, których istota polega na reakcji związku organicznego z aktywnymi substratami wytwarzającymi się na elektrodach. Na przykład na katodzie wydziela się atomowy wodór, na anodzie atomowy tlen itd.

3. Wtórne syntezy elektrochemiczne, polegające na tym, że na elektrodzie generuje się odczynnik, który następnie dyfunduje do roztworu i reaguje z substratem organicznym dając w wyniku produkt syntezy elektrochemicznej.

Jest bardzo dużo rozwiązań wykonania różnorodnych syntez elektrochemicznych, w których uzyskuje się wiele cennych związków organicznych niedostępnych lub bardzo trudno dostępnych w inny sposób. Wprawdzie w literaturze można spotkać wiele konstrukcji aparatury przeznaczonej do

wykonywania tego typu syntez, wszystkie dają się jednak sprowadzić do typowego elektrolizera, którego wygląd przedstawiono na rys. 2.5/3.

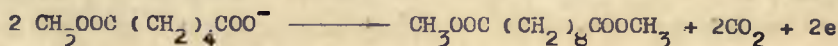


Rys. 2.5/3. Schemat elektrolizera: 1 - źródło prądu stałego, 2 - katoda, 3 - katolit, 4 - anolit, 5 - anoda, 6 - przegroda półprzepuszczalna

Elektrolizer powinien być wyposażony w mierniki prądu i napięcia, przegrodę oddzielającą roztwór katodowy (katolit) od roztworu anodowego (anolit), mieszadło i układ umożliwiający otrzymywanie określonej temperatury elektrolitu. Ważnym parametrem opisu wykonania syntezy elektrochemicznej jest materiał i sposób wykonania (kształt, rozwinięcie powierzchni itp.) elektrod. Ponieważ odpowiednim przemianom elektrochemicznym można poddać prawie wszystkie znane klasy związków organicznych, dokładniejsze ich omówienie lub przynajmniej podanie jakiegokolwiek klasyfikacji stosowanych metod elektrochemicznych w syntezie organicznej, przekracza znacznie ramy tego podręcznika. Dlatego też ograniczymy się do zilustrowania tego zagadnienia na kilku wybranych przykładach.

Synteza estru dwumetylowego kwasu sebacynowego

Ester ten otrzymuje się w wyniku połączenia się dwóch rodników wytworzonych na anodzie wskutek elektrolizy roztworu estru monometylowego kwasu adypinowego:



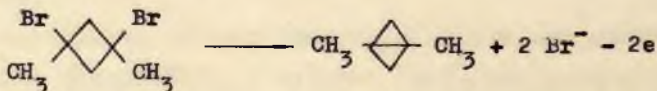
Jako elektrolizera można użyć zwykłej zlewki chłodzonej wewnątrz lub zewnętrznie strumieniem zimnej wody, w której umieszczono katodę o powierzchni 50 x 50 mm (najlepiej w dwóch częściach) i podobnej wielkości anodę. Obydwie elektrody powinny być wykonane z blachy platynowej. Elektrolit powinien być łagodnie mieszany, najlepiej szklanym mieszadłem. W metodzie tej nie jest konieczne oddzielanie roztworu katodowego od anodowego za pomocą porowatej przegrody.

W elektrolizerze umieszcza się 1,5 mola adyptynianu monometylowego, 500 ml metanolu i dodaje 0,1 mola metylanu sodu (lub małymi kawałkami 0,1 gramoatomu sodu). Następnie przez roztwór przepuszcza się prąd stały o natężeniu 1,5-2,5 A, aż do chwili, gdy pH roztworu wyniesie ok. 8, co trwa zwykle kilka godzin. Po tym czasie przerywa się dopływ prądu i neutralizuje zawartość elektrolizera przez dodanie niewielkiej ilości kwasu octowego. Roztwór odparowuje się na wyparce rotacyjnej, po czym pozostałość rozpuszcza się w eterze lub benzenie i ekstrahuje kwaśne zanieczyszczenia za pomocą nasyconego roztworu kwaśnego węgla sodu. Warstwę organiczną suszy się bezwodnym siarczanem magnezu i po odparowaniu rozpuszczalnika destyluje sebacynian dwumetylowy pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 155 °C/8 mm Hg. Wydajność przekracza zwykle 60% wydajności teoretycznej.

W podobny sposób można otrzymać ester dwumetylowy kwasu heksadekano-1,16-dwukarboksylowego z estru monometylowego kwasu sebacynowego, ester dwumetylowy kwasu tetradekano-1,14-dwukarboksylowego z estru metylowego kwasu korkowego i analogicznie szereg innych estrów kwasów dwukarboksylowych. Kwasy monokarboksylowe dają w wyniku analogicznego procesu dimeryzacji elektrolitycznej odpowiednie węglowodory. Na przykład z kwasu mirystynowego można łatwo otrzymać n-heksakozan (C₂₆H₅₄).

Synteza 1,3-dwumetylobicyklo-1,1,0-butanu

Synteza tego związku jest przykładem katodowej redukcyjnej cykliczacji α, ω -dihalogenoalkanów. W reakcji 1,3-dwubromo-1,3-dwumetylocyklobutanu otrzymuje się w wyniku takiej reakcji 1,3-dwumetylobicyklobutan:



Do reakcji tej można użyć typowego elektrolizera w kształcie H-rurki (powszechnie stosowanego do elektrolizy wody). Przestrzeń katodową oddziela się od anodowej za pomocą spieku porowatego (na przykład z lejka filtracyjnego). Katolit stanowi roztwór 50 g 1,3-dwubromo-1,3-dwumetylocyklobutanu w 250 ml dwumetyloformamidu zawierającego bromek litu jako elektrolit. Anolit stanowi roztwór bromku litu w dwumetyloformamidzie. Elektrolizę wykonuje się prądem 0,5 A w czasie 16 h, następnie przerywa się dopływ prądu i roztwór elektrolitu przenosi się do kolby okrągłodennej, z której oddestylowuje się frakcję wrzącą w granicach 45-60 °C pod normalnym ciśnieniem. Frakcję tę poddaje się ponownej destylacji otrzymując w wyniku 60-90% wydajności produktu o temperaturze wrzenia 54-55 °C.

W podobnej reakcji można otrzymać cyklopropan z 1,3-dwubromopropanu, cyklobutan z 1,4-dwubromobutanu, a także szereg ich pochodnych funkcyjnych o strukturach bardzo trudno dostępnych w inny sposób.

Synteza 3-acetoksy-cykloheksenu-1

W elektrolizerze wyposażonym w elektrody grafitowe oddzielone od siebie przegrodą z niepolewanej porcelany, umieszczono roztwór 100 ml kwasu octowego i 0,03 mola p-toluenosulfonianu czteroetyloamoniowego. Do przestrzeni anodowej dodano 0,125 mola cykloheksenu i prowadzono elektrolizę w czasie 30 h prądem 0,2 A. Otrzymany roztwór przenosi się następnie do kolby destylacyjnej i poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując w wyniku około 60% wydajności 3-acetoksy-cykloheksenu-1 o temperaturze wrzenia 60 °C przy 10 mm Hg.

W podobny sposób można wprowadzać grupę acetoksy do innych alkenów, przy czym prawie zawsze głównym produktem jest produkt podstawienia allylowego, a tylko niekiedy zachodzi addycja do podwójnego wiązania. Stosując inne kwasy karboksylowe można otrzymać produkty podstawienia innych grup acyloksy w pozycję allylową w stosunku do podwójnego wiązania w alkenach.

3. ORGANIZACJA I ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY W LABORATORIUM CHEMII ORGANICZNEJ

Reakcje między związkami organicznymi z reguły trwają długo. W wielu przypadkach nie można ich przerwać bez ryzyka zajścia reakcji ubocznej prowadzącej do innego produktu niż oczekiwany. Długotrwałe są też operacje rozdzielania i oczyszczania otrzymanych związków. Dlatego trudno jest wykonać zaplanowaną pracę w laboratorium chemii organicznej bez dobrej organizacji pracy. Właściwa organizacja i znajomość zasad bezpiecznej pracy w laboratorium pozwalają uniknąć przykrych wypadków.

3.1. Organizacja pracy

Czynności podczas pracy w laboratorium chemii organicznej są niejednakowo absorbujące. Obok czynności całkowicie zajmujących pracującego jest bardzo wiele "czasu wolnego". Wielogodzinne ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną, destylacja, odparowywanie itp. wymagają jedynie okresowego nadzoru. Podczas trwania tych operacji można wykonać wiele czynności przygotowawczych lub wykonywać inną reakcję. Wykorzystanie każdej chwili "wolnego czasu" jest najistotniejsze dla właściwej organizacji pracy.

Wykonanie każdej reakcji chemicznej wymaga starannego zaplanowania pracy oraz przygotowania i wykonania w dobrze urządzonej miejscy pracy.

3.1.1. Miejsce pracy

Chociaż chemik organiczny podczas pracy korzysta z wielu przyrządów umieszczonych w różnych pokojach, ale za miejsce jego pracy należy uważać wyznaczony mu stół laboratoryjny (lub jego część) wraz z szafkami zawierającymi indywidualne wyposażenie w sprzęt laboratoryjny.

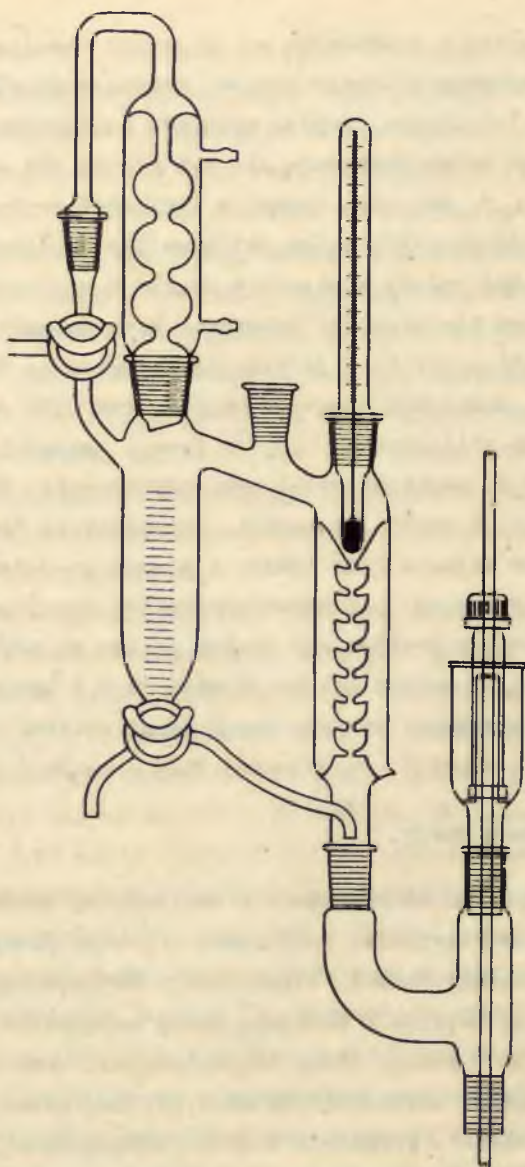
Dobrze urządzone miejsce pracy ułatwia i uprzyjemnia pracę, a przede wszystkim zaoszczędza wiele czasu. Zyskany czas decyduje często o możliwości wykonania jakiejś reakcji w danym dniu, jeżeli jest to reakcja trwająca długo i nie można jej przerwać, a trzeba ukończyć w określonym czasie (np. przed zamknięciem pracowni).

Aby móc pracować dobrze i bezpiecznie trzeba mieć jak najwięcej miejsca na stole. Dlatego stoły nie mogą być zastawione niepotrzebnymi rzeczami. Powinny się na nich znajdować tylko przybory potrzebne do wykonywania pracy, celowo i porządnie ustawione. Stół laboratoryjny powinien być wyposażony w przymocowaną do niego trwale i na sztywno kratownicę do montowania aparatury, która zajmuje znacznie mniej miejsca niż tradycyjne statywy. Najprostszą konstrukcją wykonuje się łącząc dwa lub więcej statywy poziomymi prętami, do których przyczepia się pionowe pręty służące do montowania aparatury. Prowizoryczną kratownicę dobrze jest przymocować trwale do jakiegoś elementu konstrukcyjnego stołu laboratoryjnego lub np. haków w ścianie za stołem.

Zmontowanie na kratownicy stałych stanowisk zestawów aparatury, takich jak zestaw do destylacji pod normalnym i zmniejszonym ciśnieniem, zestaw do reakcji z mieszaniami itd. oszczędzi czas potrzebny do montowania aparatury. Jeszcze większą oszczędność miejsca na stole można uzyskać budując zestawy uniwersalne, umożliwiające wykonanie wielu operacji. Rysunek 3.2/1 przedstawia przykład takiego wielofunkcyjnego zestawu umożliwiającego między innymi: ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną, wkraplanie, mieszanie, destylację zwykłą i frakcyjną pod normalnym i zmniejszonym ciśnieniem, ekstrakcję ciał stałych (po założeniu gilzy) i cieczą.

Przybory podręczne trzyma się w szufladach i szafkach stołu. Musi być w nich porządek i czystość, a każdy przedmiot powinien mieć swoje stałe miejsce. Wykonanie odpowiednich przegródek lub stosowanie szufladek kartonowych ułatwi to zadanie. Półki i szuflady w szafkach należy wyłożyć papierem, który trzeba wymieniać, gdy się zbrudzi.

Wiele czasu może oszczędzić posiadanie pod ręką przedmiotów lub materiałów pozornie nie związanych z wykonywanym zadaniem preparatywnym, a więc np. zapalek, nożyczek, pewnego zapasu przygotowanych sączków zwykłych lub karbowanych, bibuły, ołówków, kleju, taśmy klejącej, papierków wskaźnikowych, stykietek, itp.



Rys. 3.1/1. Wielofunkcyjny zestaw do prowadzenia reakcji organicznych

Butelki i słoiki z odczynnikami też powinny mieć swoje stałe miejsca; najczęściej używane powinny stać na półkach nad stołem, aby w każdej chwili były pod ręką. Inne trzeba ustawiać na półkach ogólnych w ustalonym raz na zawsze porządku i stawiać na miejscu po użyciu odczynnika.

Wszystkie naczynia i opakowania ze związkami chemicznymi powinny być zaopatrzone w wyraźne i trwałe napisy, wykonane na etykietkach papierowych ołówkiem lub tuszem. Napisy wykonane atramentem, długopisem lub ołówkiem kopiowym łatwo rozmazują się lub bledną pod wpływem atmosfery laboratorium i światła. Pokrycie etykietek bezbarwnym lakierem, parafiną lub przezroczystą taśmą zwiększa ich trwałość. Przy myciu naczyń i opakowań należy koniecznie usunąć z nich etykiety.

Sprzęt metalowy powinien być starannie konserwowany. Zardzewiałe powierzchnie należy oczyścić i jeżeli nie są narażone na działanie wysokich temperatur, pomalować odpowiednim lakierem albo nasmarować olejem mineralnym lub silikonowym (gwinty śrub i nakrętek, przeguby). Nie wolno dopuszczać do zardzewienia i zanieczyszczenia chemikaliami śrub, przegubów i innych części ruchomych. Uruchomienie "zaciętych" przez rdzę przyrządów zajmuje dużo czasu, a nieraz prowadzi do zniszczenia przyrządu lub części szklanych montowanej aparatury.

Szkło laboratoryjne powinno być zawsze gotowe do użycia, a więc czyste i suche, zaraz po użyciu należy je więc umyć i wysuszyć.

Do utrzymania czystości miejsca pracy służą ścierki z miękkiej i łatwo wchłaniającej tkaniny (co najmniej dwie - sucha i mokra).

3.1.2. Planowanie pracy

Przed przystąpieniem do wykonywania zamierzonej reakcji należy zapoznać się z jej teoretycznymi podstawami (lub je przypomnieć) studiując odpowiednie działy chemii organicznej. Najczęściej opisy reakcji w literaturze są zwięzłe i pomijają wiele szczegółów oczywistych dla chemika, który zna technikę pracy laboratoryjnej. Nie uwzględniają również one zmian jakości zastosowanych odczynników, zmian aparatury oraz sposobów "ratowania" preparatu w razie popełnionego błędu przy wykonywaniu syntezy. Znajomość podstaw teoretycznych reakcji pozwala odpowiedzieć na pytania takie, jak np.: kiedy reakcja rozpoczyna się lub kończy, w jakim stadium można zrobić przerwę w wykonywaniu reakcji, a kiedy jej robić nie wolno, dlaczego reakcję należy prowadzić w określonej temperaturze lub przez określony czas, co oznacza zniknięcie lub pojawienie się fazy ciekłej czy stałej itp. Wreszcie pozwala na wprowa-

dzenie modyfikacji i ulepszeń przepisu preparatywnego, zwiększających wydajność produktu lub skracających czas reakcji.

Należy napisać (w dzienniku laboratoryjnym) równania chemiczne wszystkich etapów syntezy oraz reakcji ubocznych oraz zanotować właściwości fizyczne wszystkich związków występujących w danej reakcji takie, jak temperatura topnienia, temperatura wrzenia, gęstość, rozpuszczalność, współczynnik załamania światła, własności fizjologiczne itp. Dane te będą pomocne w obliczeniach stechiometrycznych, pracach przygotowawczych (np. sporządzanie roztworów), wydzielaniu i oczyszczaniu produktów (np. czy produkt znajduje się w górnej czy dolnej warstwie mieszaniny reakcyjnej mającej dwie fazy ciekłe nie mieszające się ze sobą), ocenie czystości otrzymanego produktu; dostarczą także informacji, czy należy przedsięwziąć szczególne środki ostrożności, by nie ulec zatruciu lub poparzeniu.

Kolejnym etapem planowania jest wykonanie obliczeń stechiometrycznych na podstawie napisanych uprzednio równań reakcji chemicznych. Obliczenia należy wykonać starannie i bez pośpiechu ponieważ omyłka może być przyczyną niepowodzenia reakcji. Wskazane jest dwukrotne wykonanie obliczenia przy zastosowaniu różnej techniki obliczenia (np. kalkulator i suwak logarytmiczny). Za podstawę obliczeń bierze się substrat, który jest użyty w ilości molowo najmniejszej. Wykonanie obliczeń stechiometrycznych pozwala na stwierdzenie, czy w danym opisie reakcji nie ma pomyłek (np. pomyłek w druku) oraz czy uwzględnia pewne nadmiary odczynników. Reakcja chemiczna przebiega przeważnie lepiej przy pewnym nadmiarze jednego z substratów. Jeżeli takiego nadmiaru nie ma lub jest minimalny, należy w miarę możliwości wprowadzić go (od 20% do 100%) kierując się wiadomościami teoretycznymi o danej reakcji, oraz radami bardziej doświadczonych pracowników. Trzeba przy tym uwzględnić stopień czystości stosowanych odczynników. Oczywiście obliczenia stechiometryczne są podstawą do wykonania reakcji opisanych bardzo lakonicznie, reakcji analogicznych oraz otrzymywania dotąd nie opisanych związków.

Następnie należy zaplanować aparaturę do wykonania reakcji korzystając z narysowanego w dzienniku laboratoryjnym schematu aparatury z odnotowanymi na nim objętościami stosowanych naczyń. Należy pamiętać

tać, że objętości te powinny być większe niż suma objętości umieszczonych w nich reagentów, zwłaszcza gdy mieszanina reakcyjna wrze lub pieni się. Schemat powinien być wykonany starannie i opierać się na sprzęcie znajdującym się w indywidualnym wyposażeniu lub dostępnym w zakładzie, do którego należy laboratorium. Wcześniejsze uwzględnienie ewentualnych zmian aparatury opisanej w literaturze pozwoli na oszczędność czasu podczas jej montowania.

Źle zaplanowane objętości naczyń i innego sprzętu powodują duże straty czasu podczas wykonywania reakcji, gdy np. okaże się, że ciecz nie może zmieścić się w kolbie destylacyjnej a lejek sitowy, w trakcie sączenia, nie może pomieścić całej ilości sączonego osadu.

Gdy tylko jest to możliwe, należy zaplanować automatykę (wyłączniki czasowe, przekaźniki, termometry kontaktowe, kolektory frakcji itd.).

Bardzo ważne jest ułożenie dokładnego planu wykonania czynności w laboratorium z uwzględnieniem orientacyjnego czasu ich trwania. Przed wszystkim rozpoczęcie długotrwałych operacji należy przewidzieć na początek dnia pracy, by móc je skończyć przed zamknięciem pracowni lub dojść do etapu, w którym przerwanie jej nie powoduje zniszczenia pożądaných produktów. Wszystkie czynności wymagające mniej czasu wykonywać, jak już było wspomniane, podczas "czasu wolnego". Należy starać się, by w miarę możliwości wykorzystywać czas między dniami pracy w laboratorium, a więc np. doprowadzić reakcję do fazy wymagającej pozostawienia mieszaniny reakcyjnej na czas dłuższy w temperaturze pokojowej, pozostawić roztwór do krystalizacji lub substancję do suszenia. Plan pracy powinien być tak przygotowany, by w razie niemożności wykonywania jakiejś czynności (np. długa kolejka do magazynu odczynników, zajęta aparatura itd.) móc od razu przystąpić do wykonywania innej czynności. Z tych względów dobrze jest zaplanować wykonanie również innych reakcji.

3.1.3. Prace przygotowawcze

Według dokonanych uprzednio obliczeń pobiera się z magazynu odczynniki chemiczne potrzebne do reakcji oraz brakujący sprzęt do zestawienia aparatury. Naczynia na odczynniki (słoiki - na ciała stałe,

butelki - na ciecz) muszą być czyste, suche i zaopatrzone w etykietkę podającą nazwę pobieranego materiału. Należy upewnić się, czy dane naczynie zostało napełnione właściwym odczynnikiem oraz sprawdzić (przez odważenie lub odmierzenie), czy ilość jego jest zgodna z zapotrzebowaniem. Pomyłki, choć nie często, zdarzają się.

Następnie przystępuje się do przygotowania potrzebnych roztworów. Najpierw należy sporządzić te roztwory, które np. muszą ostygnąć lub substancja rozpuszczana rozpuszcza się trudno.

Aparatura do wykonania reakcji powinna być czysta, sucha, szczelna i starannie zmontowana. Krzywo zestawione elementy aparatury, poza nieestetycznym wyglądem, często są powodem jej uszkodzenia lub nawet nieszczęśliwego wypadku.

Gdy zamierzamy pracować z substancjami palnymi należy upewnić się czy jest w pobliżu gaśnica i inne środki do gaszenia pożaru. Jeśli nie ma, ustawić w miejscu umożliwiającym natychmiastowe ich użycie. Gdy grozi niebezpieczeństwo wybuchu, zabezpieczyć się ustawiając przed aparaturą ekran ochronny (ze szkła bezodpryskowego, szkła zbrojonego lub innych materiałów jak pleksiglas). Aparaturę należy ustawić w takim miejscu, aby w razie wybuchu nie zostali poszkodowani sąsiedzi oraz nie został uszkodzony cenny sprzęt laboratoryjny.

W czasie przygotowań nie należy usprawniać sobie pracy przez "pożyczanie" bez pytania sprzętu i przyrządów z cudzego miejsca pracy.

3.1.4. Wykonanie reakcji

Reakcję można rozpocząć dopiero po starannym sprawdzeniu aparatury.

Podczas wykonywania reakcji należy na bieżąco prowadzić notatki w dzienniku laboratoryjnym, a kiedy jest to niemożliwe (obie ręce zajęte, niemożność odwrócenia ani na chwilę uwagi), bezpośrednio po jej zakończeniu. Odłożenie tego na później z reguły kończy się pominięciem jakiegoś istotnego szczegółu.

Reakcji trzeba stale doglądać i nie oddalać się na czas dłuższy bez zapewnienia sobie pomocy współtowarzyszy.

"Wolny czas" należy poświęcić na prace przygotowawcze do następnych faz reakcji, na pomiar własności fizycznych otrzymanych związków

(NMR, IR, MS, TLC, GLC, UV/vis, n_D^{20} , temp. top. ... itd.) lub na wykonanie następnej zaplanowanej reakcji, a nie na rozmowy towarzyskie lub czytanie czasopism czy książek. Należy również pamiętać, że śpiew, gwizdanie, głośne rozmowy mogą innym przeszkadzać w wymagającej skupienia pracy.

Uzyskane produkty reakcji należy odpowiednio opakować (substancje stałe w słoiku, ciecz w butelce) oraz zaopatrzyć w etykietkę, na której należy podać nazwę związku, ilość, oznaczone stałe fizyczne (temperatura topnienia, wrzenia itp.) oraz imię i nazwisko.

Niezależnie od miejsca, w którym się pracowało, należy po sobie posprzątać, bo będzie na to tracił czas ktoś inny. Trzeba szanować cudzą pracę i swym zachowaniem nie utrudniać jej innym.

3.2. Zasady bezpiecznej pracy w laboratorium

Wypadki zdarzające się w laboratorium są przede wszystkim wynikiem niewłaściwego lub nierozważnego postępowania. Nieostrożna praca grozi wypadkiem nie tylko osobie wykonującej pewne czynności, lecz i najbliższemu sasiadom w laboratorium. Stąd wynika szczególna odpowiedzialność wobec współtowarzyszy.

Najważniejszą zasadą bezpieczeństwa pracy w laboratorium jest rozsądna i staranna praca. Ścisłe przestrzeganie podanych niżej wskazówek zapobiegnie większości wypadków i wdroży do bezpiecznych metod pracy.

3.2.1. Wskazówki ogólne

1. Podczas pracy w laboratorium należy zachować czystość, ciszę, porządek oraz przestrzegać zasad bezpieczeństwa pracy.
2. W razie rozsypania lub roslania chemikaliów trzeba je natychmiast sprzątnąć.
3. Wszystkie naczynia z substancjami chemicznymi muszą być zaetykietowane. Podczas pobierania z nich substancji należy odczytać (najlepiej na głos) nazwę odozynnika celem zapobieżenia pomyłki.
4. Bezpośrednio po zakończeniu operacji z substancjami chemicznymi trzeba umyć naczynia, w których operacja ta była przeprowadzona.
5. Należy przestrzegać, aby podłoga była czysta i sucha, gdyż poślizgnięcie się może spowodować wypadek o trudnych do przewidzenia skutkach.

6. Nierozpuszczalne odpadki, takie jak bibuła, papier, niespalane zapalki i inne, należy wrzucać do koszy przeznaczonych na ten cel, a nie trzymać na stołach i nigdy nie wrzucać do zlewów.

7. Należy pamiętać, że większość aparatury stosowanej w laboratorium jest ze szkła, które łatwo się tłucze.

8. Nigdy w laboratorium nie pracuje się samotnie. Muszą pracować co najmniej dwie osoby, by w razie wypadku miał kto udzielić pomocy, lub ją sprowadzić.

3.2.2. Unikanie skaleczeń i zranień

Skaleczenia i zranienia zdarzają się podczas: montowania i rozmontowywania aparatury szklanej, obróbki, mycia i przenoszenia szkła oraz w wyniku wybuchu.

Skaleczenia i zranienia najczęściej zdarzają się podczas wkładania szklanych rurek lub termometrów w otwory w korkach. Można tego uniknąć przestrzegając następujących reguł:

1. Otwory w korkach winny mieć odpowiednią do rurki średnicę.
2. Rurkę należy zwilżyć lub nasmarować: wodą, roztworem mydła, gliceryną, smarem lub olejem parafinowym.
3. Rękę trzeba zabezpieczyć rękawnikiem lub ściereczką.
4. Rurkę w czasie wkładania do otworu należy powoli obracać wokół jej osi i łagodnie naciskać.
5. Przy wkładaniu rurek zgiętych nie wywierać siły nacisku na zgięte ramię, ale tylko na część rurki prostopadłą do powierzchni korka.

Te same reguły należy stosować przy wyciąganiu rurek i termometrów z korków.

3.2.3. Zapobieganie pożarom

Większość rozpuszczalników stosowanych w laboratorium organicznym to substancje palne. Przy obchodzeniu się z nimi należy przestrzegać następujących zasad:

1. Ciecze palnych nie wolno ogrzewać w otwartych naczyniach.
2. Ciecze palne o temperaturze wrzenia poniżej 100 °C (np. eter, metanol, aceton, benzen, eter naftowy, benzyna ekstrakcyjna) należy ogrzewać zawsze w naczyniach zaopatrzonych w chłodnicę swrotną, stosując ogrzewanie nie zagrożające zapłonem jak łaźnię wodną, łaźnię parową lub płytkę elektryczną.
3. Palne rozpuszczalniki należy usuwać przez destylację, a nie przez odparowywanie. Nawet małych ilości palnych cieczy nie można odparowywać w suszarkach.

4. Rozpuszczalniki palne powinny być przechowywane w zamkniętych naczyniach w szafkach.

Zgodnie z obowiązującymi w Polsce przepisami o bezpieczeństwie pracy cieczy palne zaliczone do klasy zagrożenia pożarowego I i II powinny być przechowywane na stanowiskach pracy w trwałych naczyniach o pojemności najwyżej 1/2 l. W miejscach oddalonych od stanowisk roboczych co najmniej 2,5 m pojemność naczyń może wynosić 1 l. Całkowita ilość cieczy palnych obydwu klas zagrożenia I i II, niezbędnych do podręcznego użytku na każdym stanowisku pracy, nie powinna przekroczyć 5 l. Podział cieczy palnych na trzy klasy został dokonany na podstawie temperatury zapłonu tych cieczy, a więc: I poniżej 21 °C, II 25-55 °C, III 55-100 °C. Do klasy zagrożenia pożarowego I należą więc na przykład dwusiarczki węgla, eter dwuetylowy, benzeh, benzyna lekka, aceton, alkohol.

5. Nie wolno palnych cieczy wylewać do zlewów, gdyż mogą się zapalić na innym piętrze, tam gdzie pary ich zetkną się z otwartym ogniem. Wyjątek stanowią rozpuszczalniki rozpuszczalne w wodzie.

6. Pożar może powstać w wyniku pęknięcia gorącej kolby spryskanej zimną wodą. Najczęściej zalewanie stołów laboratoryjnych następuje wskutek puszczania zbyt gwałtownego strumienia wody z kranu (wyskakiwanie węży z tubusów chłodnic lub z kranów, "tańczenie" węża odprowadzającego wodę z chłodnicy). Dlatego woda przez chłodnicę powinna przepływać słabym, łagodnym strumieniem.

7. Podczas jakichkolwiek operacji z lotnymi rozpuszczalnikami (ekstrakcja, przelewanie, sączenie, destylacja itp.) należy zwrócić uwagę, aby w bliskim sąsiedztwie nie było żadnego płomienia, lub włączonej do sieci odkrytej płytki elektrycznej, bądź iskrzącego silnika.

8. Przed rozpoczęciem ogrzewania palnej cieczy należy sprawdzić szczelność aparatury, gdyż opary tych rozpuszczalników mogą pełznąć wzdłuż stołu laboratoryjnego unoszone prądem powietrza i ulegać zapaleniu nawet w znacznej odległości od aparatury, z przerzuceniem płomienia do niej. Nie należy jednak ogrzewać aparatury nie mającej połączenia z atmosferą (hermetycznej).

9. Nie wolno przenosić materiałów palących się (np. zapalonego papieru) lub tłących się.

10. Pożar może również powstać w wyniku wybuchu.

3.2.4. Zapobieganie wybuchom

Aby zapobiec wybuchom, należy ściśle przestrzegać wskazówek podanych przy opisie syntezy oraz przestrzegać następujących prawideł postępowania:

1. Zwrócić uwagę, aby aparatura, w której przebiega reakcja z wydzieleniem ciepła lub gazów, nie była szczelnie zamknięta.

2. Substancję energicznie reagującą należy dodawać do mieszaniny reagującej małymi porcjami. Każdą następną porcję można dodać dopiero, gdy temperatura mieszaniny reagującej przestanie wzrastać. Dozorować stale przebieg reakcji.

3. Nie destylować związków do sucha, zwłaszcza związków nitrowych i eteru (podczas przechowywania eteru przez dłuższy czas w kontakcie

z powietrzem i światłem tworzą się silnie wybuchowe nadtlenki). Zawsze musi pozostać trochę cieczy w kolbie destylacyjnej.

4. Nie dopuszczać do przegrzewania się cieczy wrzucając - przed destylacją - kawałki pumeksu lub niepolewanej porcelany. Nie wolno tego robić, gdy ciecz jest gorąca!

5. Nie wolno ewakuować, destylować lub ogrzewać w próżni w naczyniach z dnem płaskim (np. kolbach stożkowych). Do tego celu służą naczynia okrągłodenne lub grubościenne, w przeciwnym razie grozi implozją. Eksykatory próżniowe należy zabezpieczyć przez nałożenie na nie gęstej siatki drucianej.

6. Substancje takie jak sól, amidek sodu i inne w chwili zetknięcia się z wodą powodują niebezpieczeństwo eksplozji lub pożaru. Dlatego też nie można do reakcji z metalicznym sodem stosować łaźni wodnej (niebezpieczeństwo w razie pęknięcia kolby). Skrawków sodu metalicznego nie wrzuca się do zlewu ani do kosza, ale przechowuje się je (w celu regeneracji lub zniszczenia) w naczyniu z naftą.

7. Przy pracy z nieznanym związkem należy zbadać, czy nie ma on własności wybuchowych przez ogrzanie w próbówce niewielkiej ilości tej substancji do wrzenia.

8. Butle ze sprężonymi gazami należy chronić przed przewróceniem się, gwałtownymi uderzeniami oraz działaniem promieniowania cieplnego (promienie słoneczne, grzejniki, piece itp.), gdyż może to doprowadzić do rozerwania butli. Podczas transportu należy nałożyć na butlę kołpak ochronny celem zabezpieczenia zaworu przed uszkodzeniem.

3.2.5. Zapobieganie oparzeniom

Oparzenia ciepłe powstają w wyniku zetknięcia się skóry z rozgrzаныmi ciałami stałymi, cieczami lub płomieniem. Oparzeń ciepłych można doznać w wyniku pożaru lub wybuchu. Najczęściej jednak są one wynikiem nieuwagi, gdy chwyci się ręką rozgrzane naczynie, trójnog, rozgrzaną rurkę szklaną, czy też wyleje gorącą cieczą.

W laboratorium częściej niż oparzenia ciepłe zdarzają się oparzenia środkami chemicznymi: kwasami, zasadami i żrącymi substancjami działającymi szkodliwie na skórę.

Podczas pracy z substancjami powodującymi oparzenia skóry należy stosować następujące zasady:

1. Nakładać rękawice gumowe. Należy przy tym pamiętać, że rękawice gumowe nie wytrzymują dłuższego działania wielu substancji (np. HNO_3), dlatego w przypadku polania ich nimi, trzeba spłukać rękawice wodą.

2. W przypadku pracy bez rękawic - natychmiast po operacji z środkami niebezpiecznymi myć dokładnie ręce, niezależnie od tego czy ta substancja dostała się na skórę (łatwo ten fakt przeoczyć).

3. Rozlane lub rozsypane substancje należy natychmiast sprzątnąć.

4. Resztek cieczy z cylindrów miarowych, probówek i innych naczyń nie usuwa się przez wymachiwanie tymi naczyniami, bo można w ten sposób wyrządzić szkodę sąsiadom.

5. Przy mieszaniu cieczy ciecz o większej gęstości wlewa się do cieczy o mniejszej gęstości (kwas do wody).

6. Nie należy brać rękami żadnych substancji chemicznych, a zwłaszcza sodu metalicznego oraz innych substancji niszczących tkanki, takich jak np. wodorotlenek sodu.

7. Nie wolno naciągać ustami do pipety środków żrących, parzących i trujących.

Podczas pracy w laboratorium przede wszystkim trzeba chronić oczy, które są bardzo delikatnym organem. Dlatego należy nakładać okulary ochronne (praca pod zmniejszonym lub zwiększonym ciśnieniem, praca ze stężonymi kwasami i alkalicami itp.).

Noszenie okularów (niekoniecznie ochronnych) przez cały czas pracy w laboratorium jest jak najbardziej wskazane. Osoby nie używające szkielek korekcyjnych mogą nosić estetyczne okulary mające zwykłe szkła, tzw. zerówki.

Nie wolno zaglądać do wylotu naczyń podczas prowadzenia w nich reakcji lub ogrzewania. Należy też zwrócić uwagę, by wyloty naczyń nie były skierowane w stronę sąsiadów.

Nie wolno dotykać oczu rękami.

Przez cały czas przebywania w laboratorium należy nosić płaszcz ochronny (fartuch) lniany lub bawełniany zapinany z przodu (łatwiej go zdjąć w razie zapalenia lub oblania szkodliwymi cieczami). Płaszcz ochronny nie może być wykonany z tworzyw syntetycznych ponieważ w zetknięciu z płomieniem ulega stopieniu nie chroniąc przed nim.

3.2.6. Zapobieganie zatruciom

Wypadki zatrucia bywają różnorodne. Do organizmu substancje trujące przedostają się przewodem pokarmowym, drogami oddechowymi oraz skórą i tkankami śluzowymi.

Zasady zapobiegania zatruciom są następujące:

1. Gazy drażniące lub trujące należy absorbować w wodzie lub innym odpowiednim ośrodku. Reakcje, podczas których wywiązują się takie gazy, należy prowadzić w szczelnej aparaturze lub pod wyciągiem.

2. Pod wyciągiem należy pracować również z wszystkimi innymi substancjami drażniącymi lub trującymi (brom, trójchlorek fosforu, chlorek benzolu itp.). Dotyczy to również odparowywania wodnych roztworów kwasów lub substancji lotnych z parą wodną.

3. Należy zwrócić szczególną uwagę na zachowanie czystości rąk. Nie wolno w laboratorium spożywać posiłków, pić płynów oraz palić papierosów.

4. Nie wolno identyfikować związków na smak, przy wąchaniu zaś związków zachować trzeba dużą ostrożność, nie pochylać się nad naczyniem i nie wdychać powietrza pełną piersią, a skierować pary związku do siebie ruchem ręki.

5. Substancje trujące muszą być odpowiednio oznakowane i przechowywane pod zamknięciem.

3.3. Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach

Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach powinna sprowadzać się do wykonania niezbędnych zabiegów koniecznych dla ratowania życia i zdrowia poszkodowanego do czasu udzielenia fachowej pomocy przez lekarza. Pierwsza pomoc nie może zastąpić pomocy lekarskiej.

3.3.1. Zachowanie się podczas pożaru

W przypadku pożaru należy:

1. Zachować spokój i przytomność umysłu, nie ulegać panice oraz nie tarasować przejść niezbędnych dla osób znajdujących się w akcji ratunkowej.
2. Oddzielić szybko od terenu pożaru osobę, na której zapaliło się ubranie i oblać wodą z natrysku ratunkowego, który znajduje się w każdym pomieszczeniu laboratoryjnym. Gdy z jakichś względów nie można tego zrobić, należy płonącego polewać wodą lub zgasić płomień gaśnicą śniegową. Polecany przez wiele podręczników sposób polegający na przewróceniu na ziemię płonącego i zduszeniu na nim ognia kocem azbestowym lub jakkolwiek inną tkaniną powinien być stosowany jako ostateczność bowiem przyciskana do ciała paląca się odzież powoduje dotkliwe poparzenia. Nie ma tego podczas gaszenia gaśnicą śniegową, które jest niemal natychmiastowe i połączone z obniżeniem temperatury. Pamiętać jednak trzeba, że strumieniem CO₂ należy jedynie "omieść" płonącego. Dłuższe przytrzymywanie strumienia CO₂ na odsłoniętych częściach ciała może spowodować dotkliwe odmrożenia (-78,8 °C). Po ugaszeniu zaś natychmiast umożliwić dostęp świeżego powietrza, by ratowany nie udusił się wskutek braku tlenu.
- Osoba na której zapaliło się ubranie musi bezwarunkowo opanować chęć bezładnej ucieczki groźnej z tego powodu, że podczas biegu czy też gwałtownych ruchów wskutek dopływu świeżego powietrza płomień się zwiększa.
3. Zgasić wszystkie palniki i w miarę możliwości usunąć materiały łatwopalne.
4. Przystąpić do gaszenia pożaru używając gaśnicy śniegowej lub balonowej, piasku, koca azbestowego (paląca się aparatura) lub innych środków do gaszenia pożaru znajdujących się na terenie laboratorium i sąsiadujących z nim pomieszczeń. Z rozmieszczeniem i sposobem użycia środków do gaszenia pożaru należy zapoznać się przed przystąpieniem do pracy w laboratorium.

3.3.2. Oparzenia ciepłe

W zależności od głębokości uszkodzenia rozróżnia się cztery stopnie oparzenia:

I stopień. Rumień, tj. zaczerwienienie skóry, które poza tym bywa obrzękłe i bolesne.

II stopień. Na podłożu rumienia pojawiają się pęcherze o napiętej powierzchni, wypełnione płynem surowicznym.

III stopień. Zniszczenie obejmuje całą grubość skóry. Po zdjęciu naskórka powierzchnia skóry właściwej jest sucha, biaława i niewrażliwa na dotyk.

IV stopień. Zwęglenie, które może nie ograniczyć się do skóry, lecz sięgać w głąb tkanki podskórnej, mięśni a nawet kości.

Głębokość oparzenia zależy od wysokości temperatury i czasu działania ciepła.

Obok stopnia oparzenia bardzo ważna jest jego rozległość. Oparzenie II stopnia obejmujące około 30% powierzchni ciała jest groźne dla życia.

W przypadku oparzenia wskutek zapalenia się ubrania należy, po ugaszeniu płomienia, rozebrać oparzonego (rozcinając w razie potrzeby ubranie lub obuwie) i ocenić rozległość oparzenia. Gdy jest ono rozległe, wezwać natychmiast lekarza, a chorego położyć, owinąć całą powierzchnię oparzoną ciała jałową suchą gazą i dobrze okryć. Należy bardzo uważać, by nie pozrywać pęcherzy na ciele. Gdy oparzona jest dłoń lub palec, należy zdjąć pierścionki czy obrączkę, nawet jeśli trzeba je przeciąć. Pozostawienie ich na palcach grozi martwicą palców wskutek narastającego obrzęku. Jeśli chory tego chce, podawać duże ilości płynów. W wypadku szoku podać środki uspokajające i przeciwbólowe. Nie można nic podawać doustnie, jeśli poszkodowany jest nieprzytomny. Przy oparzeniach I i II stopnia o małej rozległości należy miejsce oparzone zmyć delikatnie czystym spirytusem i spryskać preparatem błonotwórczym typu "Panthenol" lub "Hemostin" lub posmarować jednym z 1-proc. roztworów barwników, takich jak np. fiolet (gencjana, pioktamina), zielen brylantowa lub merkurorchrom. Przy oparzeniach III i IV stopnia zakłada się jedynie opatrunek jałowy. Oparzeń nie należy smarować maściami. Prawie każde oparzenie powinien obejrzeć lekarz.

3.3.3. Oparzenia środkami chemicznymi

Oparzenia środkami chemicznymi w skutkach swych podobne są do oparzeń cieplnych. Pierwsza pomoc polega przede wszystkim na usunięciu środka chemicznego z powierzchni ciała. Miejsce oparzone zmywa się dużą ilością wody, a następnie w przypadkach oparzenia:

kwasem - 5% roztworem kwaśnego węgla sodu i ponownie wodą,

alkaliami - 1% roztworem kwasu octowego i ponownie wodą,

bromem - dużą ilością benzyny oczyszczonej, alkoholem lub nawet benzenem, a następnie 5% roztworem tiosiarczanu lub 5% roztworem kwaśnego węgla sodu. Można też bezpośrednio po oparzeniu brom zmyć dużą ilością 5% roztworu tiosiarczanu,

sodem - dużą ilością wody (po zdjęciu pincetami kawałków zestalonego sodu), 1% roztworem kwasu octowego i ponownie wodą,

fosforem - dużą ilością 5% roztworu siarczanu miedzi lub 1% roztworem azotanu srebra,

siarczanem dwumetylu - stężonym amoniakiem, a następnie stosuje się okłady z rozcieńczonego amoniaku,

substancjami organicznymi (np. fenolem) - alkoholem, a następnie umyć ciepłą wodą z mydłem.

Po zmyciu środka chemicznego z miejsca oparzonego postępuje się jak przy oparzeniach cieplnych.

W przypadku dostania się środków chemicznych do oka należy natychmiast przemyć je dużą ilością wody pamiętając, że każda sekunda decyduje o dalszym przebiegu leczenia - o tym, czy uszkodzony straci wzrok, czy nie. Przemywanie oka powinno trwać kilkanaście minut. Jeżeli do oka dostał się kwas lub brom, to po przepłukaniu wodą trzeba przemyć oko 1% roztworem wodorowęglanu, gdy alkalia 1% roztworem kwasu borowego, a następnie ponownie wodą. Po udzieleniu pierwszej pomocy uszkodzony powinien udać się do okulisty, a gdy wypadek wydaje się poważny, należy natychmiast wezwać pogotowie stosując jednocześnie pierwszą pomoc.

3.3.4. Skaleczenia i zranienia

Opatrywanie wszystkich skaleczeń i zranień jest w zasadzie jednako-
we. Z rany wyjmuje się pincetą widoczne resztki obcego ciała, np. ka-
wałki szkła i przez kilkanaście sekund pozwala się na krwawienie jej.
Rany nie powinno się obmywać. Jedyne w wypadkach dużego zanieczysz-
czenia okolice rany obmywa się alkoholem etylowym lub wodą utlenioną,
a w przypadku zanieczyszczenia substancjami nierozpuszczalnymi w alko-
holu i wodzie - oczyszczoną benzyną lub eterem. Brzegi rany i bezpoś-
rednio przylegającą powierzchnię skóry powleka się w celu zdezynfeko-
wania jodyną, a następnie nakłada opatrunek.

W przypadku poważnego zranienia należy wezwać lekarza, a w między-
czasie zdezynfekować okolice rany i postarać się zatamować krwawienie
przez nałożenie opatrunku uciskowego tuż powyżej rany. Ucisk nie powi-
nien być stosowany dłużej niż pięć minut. Przy uszkodzeniu tętnicy lub
żyły należy je ucisnąć powyżej rany, zapisując godzinę, w której tego
dokonano, wezwać lekarza i opatrzyć ranę. Ucisk nie może trwać dłużej
niż 1-1,5 godziny.

3.3.5. Zatrucie

Większość związków chemicznych jest mniej lub bardziej toksycz-
na, a działają one na organizm ludzki w sposób bardzo różnorodny. Dla-
tego też niemożliwe jest omówienie ich wszystkich i podanie sposobów
pierwszej pomocy dla poszczególnych przypadków. Należy więc przede
wszystkim unikać zatrucia, a przy pracy z poszczególnymi substancjami
zapoznać się z ich działaniem toksycznym, korzystając z odpowiedniej
literatury.

W przypadkach zaobserwowania bólów głowy, oszołomienia, objawów
narkotycznych, duszności, uczucia osłabienia, zawrotów głowy, nudności,
wymiotów, bólów brzucha, biegunek, zmiany zabarwienia skóry, osłabienia
pracy serca, wzmożonego bicia serca, drgawek, ślinotoku, omdlenia itp.
należy niezwłocznie udać się do lekarza lub go sprowadzić.

Podczas oczekiwania na lekarza, zatrutego należy wyprowadzić na
świeże powietrze i rozluźnić te części ubrania, które utrudniają od-
dychanie. Gdy trucizna znajduje się w ustach, należy ją wypluć i prze-

płukać usta wielokrotnie wodą. Jeżeli została przełknięta, spowodować wymioty. W przypadku połknięcia substancji żrących, takich jak kwasy czy zasady nie można wywoływać wymiotów. Substancje te należy rozcieńczyć podając do wypicia dużą ilość wody, a następnie zneutralizować. Kwasy (również kwas szczawiowy) neutralizuje się przez wypicie mleka magnezowego lub mleka krowiego. Zasady - przez wypicie octu, soku z cytryny, kwasu mlekowego lub cytrynowego.

Jeśli chory utracił przytomność, postępować jak przy omdleniu.

3.3.6. Omdlenie

Jest to kilku- lub kilkunastominutowa utrata przytomności spowodowana niedostatecznym dopływem krwi do mózgu.

Objawy omdlenia są następujące: na skórze - zwykle na czole i skroniach - występują krople zimnego potu, oddech staje się powierzchowny i zwolniony, słabnie tętno i wreszcie następuje utrata przytomności.

Postępowanie:

1. Zapewnić dostęp świeżego powietrza.
2. Ułożyć w takiej pozycji, by głowa spoczywała nieco niżej niż tułów.
3. Rozluźnić wszystkie części garderoby utrudniające swobodny obieg krwi lub oddychanie.
4. Unieść nogi zemdlonego dość wysoko ku górze na kilkanaście sekund.

Jeżeli po wykonaniu tych czynności zemdlony nie odzyska przytomności, należy:

5. Stosować środki drażniące skórę i błony śluzowe:
 - a) ręczne nacieranie twarzy,
 - b) chłostanie twarzy (np. ręcznikiem, chusteczką),
 - c) spryskanie twarzy zimną wodą,
 - d) podanie do wachania (o ile chory oddycha) waty lub szmatki skropionej amoniakiem nie dotykając nią skóry ani śluzówek nosa. Uwaga! Nie wolno podsuwać do wachania otwartej butelki z amoniakiem!

Po odzyskaniu przez omdlałego świadomości podaje się:

6. Mocną ciepłą kawę lub herbatę do picia.

7. 20-30 kropli "nasercowych", jak np. krople walerianowe, Cardiamid, Cardiamid-Coffein, Cardiol, Cardenosin, Neocardin, Mixtura cardica, Guttae cardiacae itp.

Przez pewien czas - aż do odzyskania dobrego samopoczucia - pozostawia się chorego w miejscu, w którym odzyskał przytomność, w pozycji leżącej.

W okresie nieprzytomności nie wolno podawać żadnych płynów ani lekarstw doustnie.

Jeżeli mimo zastosowania wszystkich wymienionych zabiegów, omdlały nie odzyskuje przytomności, wykonuje się sztuczne oddychanie i wzywa lekarza, nie przerywając sztucznego oddychania aż do jego przybycia.

4. LITERATURA CHEMICZNA I PROWADZENIE NOTATEK LABORATORYJNYCH

Szybki rozwój nauki jest między innymi związany z nowoczesnym piśmiennictwem naukowym. Wiele ważnych odkryć naukowych dokonanych w czasach alchemii nie wniosło niczego do rozwoju nauki. Było to związane przede wszystkim z brakiem wspólnej dla wszystkich uczonych, płaszczyzny wymiany myśli i poglądów. Tajemnicza symbolika oraz alegoryczny język alchemików, a także bardzo niewielkie nakłady wydawanych dzieł (najczęściej tylko rękopis), uniemożliwiały zrozumienie i rozpowszechnienie wyników eksperymentów, bądź twórczej myśli naukowej. Powstanie czasopism naukowych zmieniło diametralnie sytuację i przyczyniło się do szybkiego rozwoju nauki. Wszystkie odkrycia naukowe mogły być rozpowszechnione w stosunkowo krótkim czasie, stając się zarazem przyczynkami do różnych spekulacji, a co za tym idzie, do powstawania teorii naukowych opisujących w sposób ogólny wiele zjawisk cząstkowych.

Cały zbiór dokumentacji wiedzy chemicznej, czyli tzw. literatura chemiczna, mieści się na półkach wszystkich bibliotek chemicznych świata. Chemik przystępując do pracy w swoim laboratorium musi przede wszystkim wiedzieć, czy zagadnienie nad którym pracuje jest znane, co w praktyce oznacza, czy zostało ono już gdzieś opisane w literaturze chemicznej. Straszliwa liczba, ponad 4 miliony związków chemicznych oraz kilkudziesięciu tysięcy czasopism naukowych i technicznych z zakresu chemii, może się wydawać niewtajemniczonymu zagadnieniem nie do przebycia. Celem tego rozdziału jest pokazanie, że proces poszukiwania informacji literaturowych z zakresu chemii (chemii organicznej) jest zagadnieniem rozwiązywalnym i najczęściej nie zabierającym zbyt dużo czasu, chociaż może być niekiedy bardzo żmudne.

Całą literaturę chemiczną można podzielić na dwie kategorie: źródłową (czyli oryginalną) i pomocniczą.

4.1. Literatura źródłowa

Jest to zbiór publikacji oryginalnych zamieszczonych w czasopismach naukowych, w których autorzy opisują uzyskane bezpośrednio przez

siebie wyniki prac eksperymentalnych i teoretycznych, podając opisy doświadczeń, własności uzyskanych związków oraz inne szczegółowe dane umożliwiające odtworzenie przebiegu eksperymentu przez innych badaczy w dowolnym czasie i przestrzeni. Na literaturę źródłową składają się prace oryginalne zamieszczone w czasopiśmie naukowych i w patentach. Do kompletnego przeglądu literatury jest wymagany zarówno przegląd czasopism, jak i patentów, jednak z reguły opisy patentowe nie są rzetelne i często można je pominąć, jeżeli dysponuje się oryginalnymi pracami na ten sam temat, opublikowanymi w czasopiśmie naukowych. Przyczyną braku rzetelności opisów patentowych jest ich ochrona prawna, która powoduje, że w interesie wynalazcy jest jak największe rozszerzenie stosowalności patentu, np. jeżeli wynalazca wykonał eksperyment z etyloaminą, to będzie twierdził, że wykonał także (lub że podobnej reakcji ulegają) z propyloaminą, aniliną, naftyloaminą itd., co nie zawsze jest zgodne z prawdą. Inną przyczyną takiego stanu rzeczy jest specyfika formułowania zastrzeżeń patentowych, które wyjaśniając wprowadzie istotę wynalazku, uniemożliwiają jego bezpośrednie odtworzenie, ponieważ pominięto lub ukryto pewne istotne szczegóły wynalazku, co nie jest wprowadzie postępowaniem etycznym, ale za to skutecznie chroni wynalazcę przed naruszeniem praw z patentu.

Większość czasopism chemicznych publikuje prace w językach kongresowych (angielski, rosyjski, niemiecki, francuski), a wszystkie ważniejsze czasopisma wydawane dotychczas w językach krajów, z których pochodzą, przechodzą również na system publikowania w językach kongresowych. Jest to zjawisko zupełnie zrozumiałe, ponieważ celem publikacji jest wymiana informacji, a prace wydawane w językach mało rozpowszechnionych nie są praktycznie dostępne dla większości uczonych. Można powiedzieć, że obecnie językiem chemii jest język angielski, ponieważ większość czasopism chemicznych (około 60%) jest wydawana wyłącznie w tym języku. Wykaz ważniejszych czasopism publikujących prace z chemii organicznej przedstawiono w tabeli 4.1/I.

4.2. Literatura pomocnicza

Najważniejszym zadaniem literatury pomocniczej jest umożliwienie czytelnikowi znalezienia potrzebnej informacji w całej literaturze

T a b e l a 4.1/I

Wykaz ważniejszych czasopism bieżących, które publikują prace oryginalne z dziedziny chemii organicznej, wymienionych w kolejności alfabetycznej

Tytuł i rok założenia	Języki główne	Prace lub komunikaty	Zeszytów rocznie
1. Acta Chemica Scandinavica (1947)	ang	pr	10
2. Angewandte Chemie (1888)	niem	kom	24
3. Justus Liebig's Annalen der Chemie (także Ann. Chem.) (1832)	niem	pr	10
4. Annales de chimie (Paris) (1789)	fr	---	6
5. Annali di chimica (Rome) (1914)	wł	pr	12
6. Arkiv för Kemi (1903)	ang, fr	pr	nieregul.
7. Australian Journal of Chemistry (1948)	ang	pr	12
8. Bulletin of the Chemical Society of Japan (1926)	ang	pr, kom	12
9. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges (1887)	fr, ang	pr, kom	6
10. Bulletin de la Société Chimique de France (1858)	fr	pr, kom	12
11. Canadian Journal of Chemistry (1927)	ang, franc	pr	24
12. Chemische Berichte (1868) (do roku 1945 Ber.)	niem	pr	12
13. Chemical Communications (1965)	ang	kom	24
14. Chemistry and Industry (London) (1923)	ang	kom	52
15. Chimie (1947)	niem, fr, ang	kom	12
16. Collection of Czechoslovak Chemical Communications (1929)	ang, niem, ros	pr	12
17. Comptes rendus hebdomadaires, Series C (1835)	fr	kom	52
18. Doklady Akademii Nauk ZSRR (1922)	ros	kom	36
19. Experimentia (1945)	ang, niem, fr	kom	12
20. Gazzetta chimica italiana (1871)	wł	pr	12
21. Helvetica Chimica Acta (1918)	niem, fr	pr	8
22. Israel Journal of Chemistry (1963)	ang	pr	6
23. Izvestia Akademii Nauk ZSRR otdelenie chemiczeskich nauk (1936)	ros	pr, kom	12
24. Journal of the American Chemical Society (1879)	ang	pr, kom	26
25. Journal of the Chemical Society, Section B, Physical Organic Chemistry (1841)	ang	pr	12
26. Journal of the Chemical Society, Section C, Organic Chemistry (1841)	ang	pr	24
27. Journal of Heterocyclic Chemistry (1964)	ang	pr, kom	4
28. Journal of the Indian Chemical Society (1924)	ang	pr	12
29. Journal of Medicinal Chemistry (1958)	ang	pr	6
30. Journal of Organometallic Chemistry (1963)	ang, niem, fr	pr, kom	12
31. Journal of Organic Chemistry (1936)	ang	pr	12
32. Journal für praktische Chemie (1834)	niem, ang	pr	12
33. Monatshefte für Chemie (1870)	niem	pr	6
34. Natura (1869)	ang	kom	52
35. Naturwissenschaften (1913)	niem, ang	kom	24
36. Pure and Applied Chemistry (1960)	ang, niem, fr	---	nieregul.
37. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas (1882)	ang, niem, fr	pr, fr	11

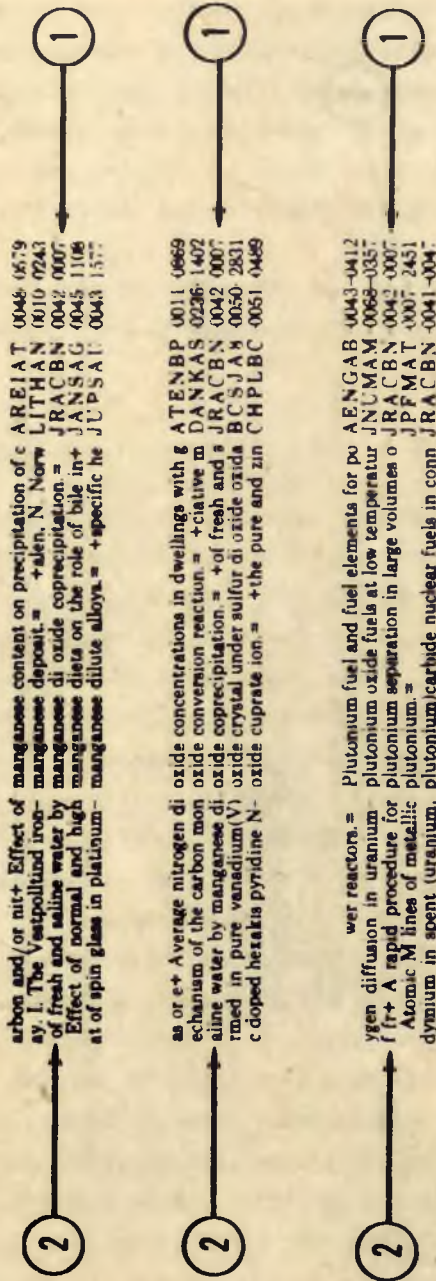
Tytuł i rok założenia	Języki główne	Prace lub komunikaty	Zeszytów rocznie
38. Science (1883)	ang	kom	52
39. Tetrahedron (1958)	ang, niem, fr	pr	12
40. Tetrahedron Letters (1959)	ang, niem, fr	kom	52
41. Zeitschrift für Naturforschung, Teil B (1946)	niem	pr	12
42. Żurnal obszczej chemii (1869)	ros	pr, kom	12
43. Żurnal organiczeskiej chemii (1965)	ros	pr, kom	12
44. Polish Journal of Chemistry (dawniej Rocznik Chemii 1921–1977)	ang	pr, kom	12

chemicznej. Nietrudno sobie wyobrazić, że korzystanie w tym celu bezpośrednio z literatury źródłowej jest całkowicie bezużyteczne, ponieważ od początku istnienia piśmiennictwa naukowego zgromadzono we wszystkich bibliotekach świata miliony woluminów czasopism naukowych. Obecnie na świecie wydaje się wiele różnorodnej literatury pomocniczej, umożliwiającej zarówno śledzenie postępu w określonych dyscyplinach chemii, jak i odszukanie dowolnego problemu stanowiącego aktualny przedmiot zainteresowania konkretnego chemika. Literatura ta zostanie omówiona dalej.

4.2.1. Wykazy tytułów prac

Tego rodzaju literatura ma zastosowanie do przekazywania szybkiej informacji o tym, że w najczęściej czytanych czasopismach naukowych ukazała się praca będąca przedmiotem zainteresowania konkretnego chemika. Najbardziej znanym i najczęściej stosowanym w praktyce czasopismem tego typu jest Chemical Titles, wydawany przez Chemical Abstracts Service od 1961 roku. Ten dwutygodnik wymienia tytuły bieżących prac oryginalnych z około 700 najważniejszych czasopism chemicznych, przy czym tytuły te są układane alfabetycznie przez komputer w stosunku do każdego słowa kluczowego zawartego w tytule, tzn. z wyjątkiem takich słów, jak the, of, investigation, synthesis itp. Oznacza to, że jeżeli tytuł zawiera siedem słów kluczowych (znaczących), to będzie on wymieniony siedmiokrotnie, przy czym każde słowo będzie wymienione w kolej-

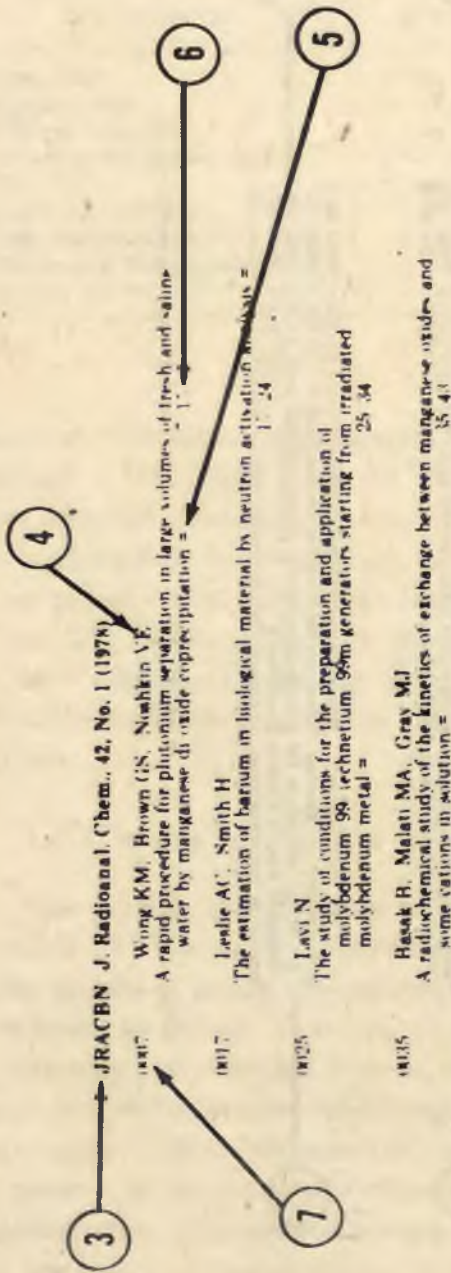
ILLUSTRATIVE KEY TO THE KEYWORD-IN-CONTEXT INDEX



1. Reference code

2. Permuted keywords selected in n. title

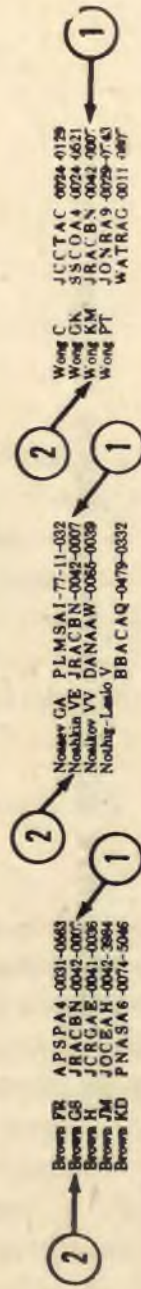
ILLUSTRATIVE KEY TO THE BIBLIOGRAPHY



Complete journal citation
 1 Author(s)
 2 Title

6 Inclusive pagination
 - Beginning pagination

ILLUSTRATIVE KEY TO THE AUTHOR INDEX



Rys. 4.2/1. Chemical Titles: a) wygląd strony z permutacyjnym wykazem tytułów, b) wygląd strony bibliograficznej, c) wygląd strony z indeksem autorów

ności alfabetycznej i to w otoczeniu pozostałych słów tytułu. W każdym wierszu znajduje się ponadto kod zawierający informacje o tytule czasopisma oryginalnego, z którego pochodzi praca, numerze woluminu, stronie, a w osobnym dziale podane są pełne tytuły oraz autorzy prac. Objaśnienia tego kodu znajdują się w każdym zeszyte Chemical Titles. Przykładowe fragmenty stron z tego czasopisma przedstawiono na rys. 4.2/1.

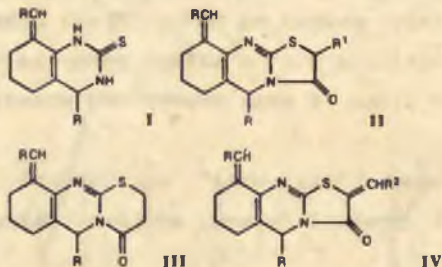
Innymi czasopismami "tytułowymi" są Current Contents Chemical Sciences oraz Current Chemical Papers, wydawane także w języku angielskim.

4.2.2. Czasopisma referujące

Czasopisma referujące zamieszczają streszczenia (abstrakty) wszystkich prac oryginalnych i innych z dziedziny chemii, publikowanych w czasopismach źródłowych. Zadaniem tych czasopism jest bieżąca informacja o pracach opublikowanych w innych czasopismach oraz umożliwienie znalezienia dowolnego zagadnienia, które było przedmiotem streszczenia w czasopismach referujących, co jest możliwe dzięki całemu systemowi rocznych i wieloletnich indeksów zbiorczych, wydawanych jako integralne części czasopism referujących. W zasadzie istnieją trzy takie czasopisma: Chemical Abstracts (ang.), Chemisches Zentralblatt (niem.) oraz Referatiwnyj Żurnał Chimia (ros.). Obecnie największe znaczenie ma Chemical Abstracts i on zostanie omówiony bliżej.

Chemical Abstracts jest tygodnikiem zawierającym skróty prac oryginalnych, publikowanych w ponad 10 tys. czasopism chemicznych i pokrewnych chemii na świecie. Czasopismo to wymienia także streszczenia patentów mających związek z chemią oraz artykuły przeglądowe i książki z dziedziny chemii. Wygląd typowego streszczenia (tzw. abstraktu) z Chemical Abstracts przedstawiono na rys. 4.2/2. Jak łatwo zauważyć Chemical Abstracts (CA) jest bardzo przydatny do śledzenia bieżących wydarzeń w chemii. Jednak równie ważna jest możliwość wykorzystania CA jako zbioru informacji z zakresu chemii. Chemical Abstracts ma bowiem szereg indeksów rocznych i wieloletnich obejmujących skrowidze rzeczowe (Subject index, a ostatnio także Chemical Substances Index), sko-

89: 146865v Reactions with (arylmethylene)cycloalkanones.
 1. 2,6-Bis(arylmethylene)cyclohexanones. Ali, Mohamed Ibrahim; Hammam, Abou-Elfotooh G. (Fac. Sci., Univ. Cairo, Giza, Egypt). *J. Chem. Eng. Data* 1978, 23(4), 351-2 (Eng).



2,6-Bis(arylmethylene)cyclohexanones condensed with thiourea to give the quinazolinethiones I ($R = \text{Ph}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4, o\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, 3,4\text{-methyleneedioxyphenyl}$), which reacted with $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, with $\text{MeCHBrCO}_2\text{H}$, and $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ to give, resp., the 5H-thiazolo[2,3-b]quinazolin-3-ones II ($R^1 = \text{H}, \text{Me}$) and the 4H,6H-1,3-thiazino[2,3-b]quinazolin-4-ones III. II ($R^1 = \text{H}$) were transformed into the 5H-thiazolo[2,3-b]quinazolin-3-ones IV ($R^2 = \text{Ph}, \text{PhCH:CH}, 3,4\text{-methyleneedioxyphenyl}, p\text{-ClC}_6\text{H}_4$).

Rys. 4.2/2. Wygląd typowego abstraktu

T a b e l a 4.2/I

Indeks			
rzeczowy	autorów	wzorów	numerów patentów
1907-1916	1907-1916	1920-1946	1907-1936
1917-1926	1917-1926		
1927-1936	1927-1936		
1937-1946	1937-1946		
1947-1956	1947-1956	1947-1956	1947-1956
1957-1961	1957-1961	1957-1961	1957-1961
1962-1966	1962-1966	1962-1966	1962-1966
1967-1971	1967-1971	1967-1971	1967-1971

rowidze wzorów sumarycznych (Formula Index), autorów (Author Index) i skorowidze numerów patentów (Numerical Patent Index). Wszystko to umożliwia znalezienie w stosunkowo szybkim czasie dowolnych informacji potrzebnych chemikowi w pracy. Chemical Abstracts jest więc prawdziwym kluczem do światowej literatury chemicznej. Dotychczas wydane indeksy wieloletnie (zbiorcze) przedstawiono w tabeli 4.2/I. Wprowadzie indeks zbiorczy z 1962-1966 zawiera 8 milionów pozycji i liczy 40 tys. stron, to jednak odszukanie w nim potrzebnej pozycji nie zabiera więcej niż

kilkanaście minut czasu, a z odsyłacza do abstraktu można szybko znaleźć żądany abstrakt, a z niego oryginalną pracę.

Inne czasopisma referujące nie mają tak dużego znaczenia, a niektóre z nich przestały być wydawane ze względu na konkurencyjność Chemical Abstracts. Ostatnio mocno zaawansowane są prace umożliwiające automatyzację zbierania informacji chemicznych za pomocą komputerów i Chemical Abstracts jest wydawany również w postaci zapisanej na magnetycznych bębnach pamięci, dzięki czemu można szybko uzyskać potrzebne informacje w postaci wydruków z komputera.

4.2.3. Wydawnictwa encyklopedyczne i tablice informacyjne

Zadaniem wydawnictw encyklopedycznych jest szybkie dostarczenie podstawowych informacji o związkach lub problemach chemicznych. Najważniejszą encyklopedią związków organicznych jest "Handbuch der Organischen Chemie" Beilsteina, znana powszechnie jako "Beilstein". Czwarte wydanie tego dzieła jest najobszerniejszym zbiorem informacji z dziedziny chemii organicznej. Dzieło główne (H, Hauptwerk) składa się z 27 tomów i zawiera literaturę do 1910 roku. Pierwsze uzupełnienie (E I, Erstes Ergänzungswerk) zawiera również 27 tomów i obejmuje literaturę do 1919 roku, a drugie uzupełnienie (E II, Zweites Ergänzungswerk) obejmuje literaturę do 1929 roku. Szybki wzrost informacji w ostatnich latach spowodował pewne zmiany w dalszych wydaniach uzupełniających i w chwili obecnej, trzecie i czwarte (E III, E IV) uzupełnienia tego dzieła są wydawane jednocześnie (często w jednym tomie) oraz zawierają wiele odsyłaczy literaturowych do prac najnowszych. Ponadto wydano skorowidze nazw i wzorów sumarycznych (tomy 28 cz. I i II, oraz 29 cz. I i II) oraz dodatkowo tomy 30 i 31, w których opisano produkty naturalne o niepewnej budowie (cukry, gумы itp.). Wszystkie tomy mają ponadto skorowidze nazw i wzorów. System klasyfikacyjny związków organicznych w Beilsteinie jest oparty na założeniu, że każdy związek da się opisać wzorem strukturalnym. Wzory te zostały ujęte w czterech działach głównych, określonych przez tzw. układ macierzysty związku, a każdy dział główny jest podzielony na klasy, w zależności od grup funkcyjnych. Brak miejsca nie pozwala na

szczegółowe omówienie tego systemu, a zainteresowany czytelnik znajdzie potrzebne informacje w pierwszym tomie dzieła głównego (1 H, str. 1-46) lub w odpowiednich uzupełnieniach, albo w specjalnym przewodniku po Beilsteinie, który w każdej bibliotece jest umieszczony na półce obok "Handbuch der Organischen Chemie". Na uwagę zasługuje fakt, że system stosowany w tym dziele powoduje, że związek opisany, np. w trzecim tomie dzieła podstawowego (3 H), będzie opisany (jeżeli w literaturze ukazały się dodatkowe informacje) również w trzecim tomie każdego wydania uzupełniającego (3 E I, 3 E II, 3 E III itd.). Aby ułatwić znalezienie informacji w Beilsteinie wprowadzono także podział dzieła na 4877 jednostek liczbowych (System Numbers). We wszystkich wydaniach uzupełniających związek jest opisywany pod tą samą liczbą w tym systemie, co ułatwia jego znalezienie w bardzo obszernych wydaniach III i IV.

Poza Beilsteinem jest wiele innych encyklopedii chemicznych, z których najważniejsza to: Elsevier's Encyclopedia of Organic Chemistry i Dictionary of Organic Compounds. Podobną rolę spełniają również wszelkiego rodzaju przewodniki i kalendarze chemiczne, zawierające najważniejsze dane z różnych działów chemii, niezbędne w codziennej praktyce laboratoryjnej (np. Kalendarz Chemika, Poradnik Fizykochemiczny, Sprawoznik Chimika). Największą popularnością cieszy się "The Handbook of Chemistry and Physics" wydawany corocznie (i uzupełniany) przez Chemical Rubber Publ. Co. i stąd zwany popularnie przez chemików "podręcznikiem gumowym".

4.2.4. Wydawnictwa monograficzne i podręczniki

Publikacje przeglądowo-monograficzne opisujące stan wiedzy w określonych dyscyplinach chemii organicznej są niezwykle przydatne dla wstępnego sorientowania się w danym zagadnieniu. Ukazują się one w specjalnych czasopismach przeglądowych lub w seryjnych wydaniach książkowych. Przykładami czasopism przeglądowych są: Chemical Reviews, Uspiechi Chimii, Quarterly Reviews, Angewandte Chemie, a w języku polskim Wiadomości Chemiczne. Wiele wydawnictw książkowych przypomina swoją treścią czasopisma przeglądowe. Na przykład Organic Reactions oraz Reakcji i Metody Issledowania Organiceskich Sojedinienij za-

mieszczają w poszczególnych tomach jeden lub kilka artykułów omawiających konkretne reakcje organiczne, bądź metody otrzymywania poszczególnych klas związków organicznych. Bardzo dobrym dziełem o charakterze monograficzno-encyklopedycznym jest *Methoden der Organischen Chemie*, wydawanym od kilku lat przez Georg Thieme Verlag w Stuttgarcie pod redakcją E. Müllera, a nazywanym powszechnie przez chemików "Houben-Weylem" od nazwisk założycieli tej serii wydawniczej. W dziele tym poszczególne tomy są poświęcone omówieniu metod syntezy różnych klas związków organicznych, a także ich najważniejszych własności chemicznych. Kilka tomów jest poświęconych problemom ogólnym, takim jak: metody analizy, czy metody fizyczne w chemii organicznej.

Seryjnie wydawane *Organic Syntheses* jest poświęcone w całości najbardziej wypróbowanym metodom syntezy konkretnych związków organicznych. Jest to bodaj jedyne wydawnictwo, które przed opublikowaniem jakiegokolwiek przepisu preparatywnego dokonuje jego starannego sprawdzenia w praktyce laboratoryjnej.

Wreszcie bardzo dużo wydawnictw periodycznych poświęconych różnym problemom chemii organicznej ukazuje się corocznie pod tytułami zaczynającymi się od *Advances in ...*, lub *Progress in ...* albo *Topics in ...*, np. *Advances in Alicyclic Chemistry*, *Topics in Phosphorus Chemistry*, *Progress in Stereochemistry* itp.

Szersze opracowanie źródeł literaturowych w chemii organicznej znajdzie czytelnik np. w podręczniku *Chemia Organiczna*, J. March, WNT, Warszawa 1975, str. 816.

4.3. Posługiwanie się literaturą chemiczną

Sposób posługiwania się literaturą chemiczną jest zależny od przedmiotu (zagadnienia) i od osoby poszukującej. Całkowicie pomijamy w tym podręczniku systematyczną pracę chemika w bibliotece, polegającą na bieżących studiach literaturowych, zapisywaniu wyszukanych interesujących danych oraz takiej ich obróbce, aby w każdej chwili można było z łatwością odnaleźć potrzebne informacje w dowolnym czasie, w miarę potrzeby.

- dodekandiol¹äthyläther 1, 492.
- dodekanol 1 1 218.
- dodekanon 1, 715.
- eikonylketon 1 II 774.
- eläostearat 2 I 212, II 466, 467.
- elaidat 2 II 443.
- emetin 23 II 453.
- emetinmethin 22 II 432, 433.
- Methylen (Bezeichnung) 1, 54.
- Methylen (Radikal) vgl. 1, 180.
- Methylen-acetessigsäureäthylester 3, 734.
- acetochlorhydrin 2, 152, II 166.
- aceton 1, 728, I 379, II 786.
- aceton, dimeres 1 II 786.
- acetophenon 7, 359, I 190, II 283.
- acetyldihydrobenzothiazol 27 II 19.
- Methylenäther-dibromkaffeesäuredibromid 19, 276.
- homokaffeesäure 19, 279.
- hydrokaffeesäure 19, 275, I 744, II 296.
- kaffeesäure 19, 278, I 746, II 299.
- kaffeesäuredibromid 19, 275, II 297.
- kaffeesäurepiperidil 20, 79, II 52.
- normetahemipinsäure 19, 286, I 749, II 304.
- protocatechusaure 19, 269, I 743, II 292.
- weinsäure 19, 285, 286, II 304.
- Methylen-äthylamin, trimeres 26, 2, II 3.
- alanin 4, 394, I 494, II 823.
- Methylenamino-acetonitril, dimeres und trimeres 2, 89, I 37, II 88.
- acetophenon 14 II 31.
- benzaminopropan 9 I 117.
- benzoessäure, polymere 14, 333, 394, 430.
- benzonitril, polymeres 14, 333.
- benzoylstilben 14 II 78.
- chinidin 22 I 641.
- dihydroloxazol 27 II 523.

Rys. 4.3/1. Fragment skorowidza rzeczowego z Beilsteina
(28 E II, str. 1571)

Najczęstszymi przypadkami, w których zachodzi konieczność przeprowadzenia systematycznych poszukiwań literaturowych jest znalezienie metody otrzymywania lub własności chemicznych i fizycznych określonego związku chemicznego, lub znalezienie informacji o określonej reakcji organicznej.

W przypadku poszukiwania określonej reakcji chemicznej, którego celem jest wytłumaczenie przebiegu konkretnej reakcji organicznej wykonanej w laboratorium (zapropozowanie mechanizmu lub prawdopodobnych struktur powstałych produktów), poszukiwania literaturowe zaczyna się od dzieł podstawowych, np. od obszernego podręcznika chemii organicznej, a następnie rozszerza się poszukiwania na skorowidze rzeczowe odpowiednich opracowań monograficznych. Dopiero w przypadku braku po-

trzebnych informacji w tych wydawnictwach rozszerza się zakres poszukiwań na czasopismo referujące, np. Chemical Abstracts. Tego typu poszukiwania są zwykle bardzo żmudne i wymagają dużej wprawy i umiejętności.

- Chlormethyl-[α . β . β -trichlor- \AA thyl]- \AA ther
1, 615.
Methyl-[α . β . β -tetrachlor- \AA thyl]- \AA ther
1, 623.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$ Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$ aus Methylal
1, 574.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{OP}$ [β . β . β -Trichlor-isopropyl]-phosphorigsäure-dichlorid 1, 365.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{NO}$ α . α . α -Trifluor-acetoxim I II 718.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgO}$ Propargylquecksilberhydroxyd
4, 683.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgO}_2$ β -Hydroxymercuri-propionsäure-anhydrid 4, 688.
 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{HgO}_2]_x$ α -Hydroxymercuri-propionsäure-anhydrid 4, 688.
 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{HgO}_2]_x$ Anhydrid der β -Oxy- α -hydroxymercuri-propionsäure 4, 689.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Hg}_2\text{I}_2\text{O}$ Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{Hg}_2\text{I}_2\text{O}$ aus Aceton I II 714.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Hg}_2\text{O}_2$ Acetonmercarbid 1, 646.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{INO}$ [β -Jod- \AA thyl]-isocyanat 4 II 619.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}_2$ 1.2-Dijod-propen-(1) 1, 203.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}_2\text{O}$ α . α -Dijod-aceton I I 345.
 α . α '-Dijod-aceton 1, 660.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}_2\text{O}_2$ Dijodessigsäure-methylester 2, 224.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgO}$ Propinylmagnesiumhydroxyd 1, 247, I 106; vgl. a. 4, 668.
 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2]_x$ Verbindung $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2]_x$ aus Hydrazinoessigsäure \AA thylester 4 I 562.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ Diazopropylen 1 I 378.
Pyrazol 23, 39, I 15, II 33.
Imidazol 23, 45, I 17, II 34.
 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_x$ Verbindung $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_x$ aus Form-
aldehyd 2, 89, I 38, II 88.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ Diazoaceton 1 I 396, II 823.
Cyanameisensäure-iminomethyl \AA ther 2, 349, I 238.

Rys. 4.3/2. Fragment skorowidza wzorów z Beilsteina (29 E II)

Znacznie łatwiejsze i częściej stosowane w codziennej praktyce jest poszukiwanie metody otrzymywania i własności fizykochemicznych konkretnej substancji organicznej. Opiszemy tu sposób postępowania umożliwiający zebranie pełnej informacji na ten temat, jednak należy zaznaczyć, że w praktyce często wystarcza odnalezienie jednego, zadowalającego źródła literaturowego. W prostych przypadkach wystarczające może się okazać przeglądnięcie kilku podręczników preparatyki organicznej, Organic Syntheses itp.

Verbindung $C_6H_{12}N_4$ (dimolekulares Methylenaminoacetonitril). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt (KLAUS, *J. pr.* [3] 66, 192). — Zur Konstitution vgl. DELÉPINE, *Bl.* [3] 29, 1201. — E: Man trägt allmählich 2 Mol.-Gew. Formalehyd in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid und 1 Mol.-Gew. Ammoniumchlorid in wenig Wasser ein, säuert nach 2–3 Stunden mit Essigsäure ganz schwach an und läßt 12 Stunden stehen (LAY, CURTIUS, *B.* 27, 59). Aus salzsaurem Aminoacetonitril und Formaldehyd in Pottaschelösung (KLAUS, *J. pr.* [2] 65, 192). — Davet. Man läßt in eine 40%ige Formaldehydlösung, die Salmiak enthält, bei +5° eine wäbr. Lösung von Kaliumcyanid und, nachdem die Hälfte der Kaliumcyanidlösung zugesetzt ist, gleichzeitig Eisessig einfließen (KLAUS, *B.* 26, 1506); statt Eisessig hinzuzugeben, kann man auch Kohlenäure einleiten (K.). — Prismen (aus Wasser). F: 129,5° (J., C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, beträchtlich löslich in heißem Wasser oder Alkohol (J., C.). Gibt mit etwas mehr als 1 Mol. alkoholischer n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur salzsaures Aminoacetonitril (C., *B.* 31, 2490; vgl. J., C., *B.* 27, 60). Mit gesättigter alkoholischer Salzsäure entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Glyciniminoäthyläther-bis-hydrochlorid (C., *B.* 31, 2490); kocht man mit alkoholischer Salzsäure, so entsteht salzsaure Glycinäthylester (J., C., *B.* 27, 60; K., *B.* 26, 1508). Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von Formaldehyd oder Methylal entsteht das Tetra-hydrochlorid einer Verbindung $C_7H_{16}O_2N_4$ (s. bei Glycinäthylester, *Syst.* No. 364) (K., *B.* 26, 1508). Bei der Einw. von alkoholischer Schwefelsäure entstehen neben Formaldehyd Sulfate des Aminoacetonitrils (K., *B.* 26, 1511).

Verbindung $(C_6H_{12}N_4)_x$. B. Man läßt zu einer Salmiak enthaltenden 40%igen Formaldehyd-Lösung bei +5° eine Lösung von KCN eintröpfen und leitet dann SO_2 ein (KLAUS, *J. pr.* [2] 65, 193; *B.* 26, 1506). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 86°. Liefert mit 80%iger Schwefelsäure Formaldehyd, mit alkoh. Schwefelsäure Äthylal. — Hydrochlorid. F: 165°.

Umwandlungsprodukte unbekannter Struktur aus Blausäure bzw. Cyaniden.

Verbindung $C_6H_{12}N_4$ (dimolekulares Methylenaminoacetonitril) (S. 89). B. Bersetzt man bei der Bildung von $C_6H_{12}N_4$ Kaliumcyanid durch Natriumcyanid, so wird die Ausbeute an der Verbindung $C_6H_{12}N_4$ vom Schmelzpunkt 129° verringert, die Ausbeute

¹⁾ in einer nach dem Literatur-Schlüßtermin des Ergänzungswerkes (I. I. 1920) erschienenen Arbeit von JOHNSON, RINEHART (*Am. Soc.* 46, 768; vgl. a. RINEHART, JOHNSON, *Am. Soc.* 46, 1688; *R.*, *Am. Soc.* 46, 2794) wird der Verbindung $C_6H_{12}N_4$ die Formel $C_6H_{12}N_4$ zuerteilt und nachgewiesen, daß neben ihr stets die Verbindung „ $(C_6H_{12}N_4)_x$ “ (S. 83) entsteht.

II, 89–95

26

MONOCARBONSAUREN $C_6H_{12}O_2$

[Syst. No. 156–157

an der Verbindung $(C_6H_{12}N_4)_x$ vom Schmelzpunkt 86° (s. nachstehenden Artikel) erhöht (JOHNSON, HERRINGWAY, *Am. Soc.* 26, 1555). Zur Darstellung vgl. Organie Synthesen 4 [New York 1925], 47. — Reagiert mit reiner (auch goldeter) Blausäure nicht (DELÉPINE, *Bl.* [3] 29, 1201). Liefert mit Blausäure und wenig Salzsäure Iminodiacetonitril-dinitril (BAILEY, LOCERT, *Am. Soc.* 39, 2443).

Verbindung $(C_6H_{12}N_4)_x$ (S. 89). Vgl. S. 37 Anm. — Nach dem Literatur-Schlüßtermin des Ergänzungswerkes [I. I. 1920] hat RINEHART (*Am. Soc.* 46, 2794) diese Verbindung als „Methylenbisiminodiacetonitril“ $C_6H_{12}N_4 = CH_2[N(CH_2-CN)]_2$ erkannt.

Verbindung $C_6H_{12}O_2NCl$ oder $C_6H_{12}O_2NCl$ (S. 89) soll $Cl_2C-CH-CO-NH$

Verbindung $C_6H_{12}N_4$ (trimolekulares Methylenaminoacetonitril). Als solche ist die früher als dimolekulares Methylenaminoacetonitril $C_6H_{12}N_4$ (H 2, 89; E I 2, 37) aufgefaßte Verbindung zu formulieren; vgl. die Zeile 12 v. u. zitierte Literatur. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Naphthalin und ebullioskopisch in Aceton bestimmt (JOHNSON, RINEHART, *Am. Soc.* 46, 772). Zur Auffassung als 1.3.5-Tris-cyanmethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $H_2C < \begin{matrix} N(CH_2-CN) \\ | \\ N(CH_2-CN) \end{matrix} > N-CH_2-CN$ vgl. DELÉPINE, *C. r.* 183, 61; *Bl.* [4] 39, 1441:

BAKER, AKHIN, *Sci. Culture* 3, 570; *C.* 1936 II, 516. — Darstellung aus Formaldehyd, Ammoniumchlorid und Kaliumcyanid: FARGHER, *Soc.* 117, 1355; LING, NANJI, *Biochem. J.* 16, 702; J., *R.*, *Am. Soc.* 46, 772; aus Formaldehyd, Ammoniumchlorid und Natriumcyanid: ADAMS, LANGLEY, *Org. Synth. Coll. Vol. I* [1932], 347; deutsche Ausgabe, S. 352. Bei der Darstellung aus Formaldehyd, Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid (vgl. H 2, 89) bildet sich als Nebenprodukt stets Methylen-bis-iminodiacetonitril $(NC-CH_2)_2N-CH_2-N(CH_2-CN)_2$ (*Syst.* Nr. 364) (J., *R.*, *Am. Soc.* 46, 774). Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). Rhombisch (FRANZ, *Am. Soc.* 46, 774). F: 129° (J., *R.*, *Am. Soc.* 46, 772). — Hydrolyse mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration, mit Salzsäure in Alkohol und Geschwindigkeit der Ammoniak-Abspaltung bei der Hydrolyse mit siedendem Wasser: R., *J.*, *Am. Soc.* 46, 1657. Die Überführung in Glycin erfolgt am besten durch Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure (vgl. H 2, 89) und Erhitzen des gebildeten sauren Aminoacetonitrilsulfats mit Barytwasser (ANSLOW, KING, *Soc.* 1929, 2465), weniger gut durch Kochen mit Barytwasser ohne Vorbehandlung (A., K.) oder durch Kochen mit 40%igem Barytwasser und nachfolgendes Erhitzen mit 3%iger Schwefelsäure (L., N., *Biochem. J.* 18, 700; A., K.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol und nachfolgender Versäuerung durch Kochen mit Wasser N-Methyl-glycin (SCHREIBER, KEEF, *B.* 59, 1503). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Suspension in einem Gemisch von Alkohol und konz. Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_6H_{14}N_4S$ (Krystalle; F: 152–153° im vorgewärmten Bad) neben 2.5-Dihydropiperazin(?) $HN < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CS-CH_2 \end{matrix} > NH$ (?) (*Syst.* Nr. 3587); letztgenannte Verbindung bildet sich bei mehrstündiger Einw. von Schwefelwasserstoff als Hauptprodukt (R., *J.*, *Am. Soc.* 46, 1660).

Verbindung $(C_6H_{12}N_4)_x$ (H 80; E I 38). Ist als Methylen-bis-iminodiacetonitril $C_6H_{12}N_4 = (NC-CH_2)_2N-CH_2-N(CH_2-CN)_2$ (*Syst.* Nr. 364) erkannt worden (DELÉPINE, *C. r.* 183, 60; *Bl.* [4] 39, 1439; RINEHART, *Am. Soc.* 46, 2794).

Rys. 4.3/3. Fragmenty opisów z Beilsteina: a) tom 2 H str. 89, b) tom 2 E I str. 37 1 38, c) tom 2 E II str. 88

Systematyczne poszukiwania rozpoczyna się zwykle od Beilsteina. W celu zilustrowania metody poszukiwania zobaczymy jak można znaleźć w literaturze informacje o metylenoaminoacetonitrylu ($\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CN}$). W skorowidzu rzeczowym Beilsteina (28 E II str. 1571) rys. 4.3/1, odnajdujemy to hasło, a z zamieszczonego tam opisu wynika, że związek ten występuje w postaci dimeru i trimeru oraz, że jest opisany w 2 tomie Beilsteina (2H str. 89, 2E I str. 37 i 2E II str. 88). W podobny sposób znajdziemy te same informacje posługując się wzorem sumarycznym związku $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ i skorowidzem wzorów umieszczonym w tomie 29 (rys. 4.3/2). W dziele podstawowym na stronie 89 znajdujemy krótki akapit poświęcony temu związkowi (rys. 4.3/3), z którego wynika, że związek o wzorze $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_x$ powstaje w wyniku wkrapiania roztworu cyjanku potasowego w temperaturze 5°C do roztworu salmiaku w 40% formalinie, a ponadto są podane odsyłacze do literatury źródłowej oraz temperatura topnienia tego związku (86°C) oraz jego chlorowodoru (165°C). W pierwszym uzupełnieniu (2E I str. 38) znajdujemy oprócz innych informacji, bardzo istotny odsyłacz do *Organic Syntheses* 4, 47 1925, gdzie dokładnie jest opisana wypróbowana metoda syntezy tego związku. Jeżeli ta informacja jest zadowalająca, to można zaprzestać dalszych poszukiwań. W przypadku konieczności zebrania całej literatury (np. potrzebnej do opracowania sprawozdania dla przemysłu) poszukiwanie kontynuujemy dalej. W drugim uzupełnieniu (2E II str. 88) znajduje się krótki akapit, w którym oprócz odsyłaczy do poprzednich wydań Beilsteina jest tylko krótka notatka o związku izomerycznym. Odnotowany numer systemowy tego związku (156) pozwala na łatwe odnalezienie go w pozostałych wydaniach uzupełniających, których nie obejmuje skorowidz drugiego uzupełnienia. W trzecim wydaniu uzupełniającym (2E III str. 124) znajdują się odsyłacze do poprzednich wydań (uzupełnień), oraz odsyłacze do prac źródłowych, poświęconych badaniom krystalograficznym i widmowym. W czwartym uzupełnieniu związek ten nie jest opisany.

Po przeglądnięciu Beilsteina mamy zebraną literaturę do 1944 roku (lub do 1954 roku, jeżeli w bibliotece jest czwarte uzupełnienie). Rozpoczynamy wtedy przeglądanie *Chemical Abstracts*. W dziesięcioletnim indeksie rzeczowym (Subject Index) znajdujemy ten związek jako po-

- Glycinonitrile (aminoacetonitrile)**, compd. with 1,3-dicyanoguanidine, **39**: P 3553⁹.
- derivs., for insecticides, **36**: P 2060⁷, P 2677⁴; **37**: 713⁹.
- manuf. of, **32**: P 6668¹.
- N, N'*-polymethylenedi-, derivs., condensation products with HCHO, **36**: P 6702⁸.
- reaction with (NH₄)₂CO₃, **40**: P 6096².
- reaction with CH₂O and HCN, **40**: P 7231⁴.
- , *N*-(*o*-aminoethyl)-, **31**: P 1044².
- , *N*-benzyl-*N*-methyl-, methiodide†, **33**: 4584⁷.
- , *N, N*-diamyl-, **33**: 4584⁴.
- , *N, N*-dibutyl-, and derivs., **33**: 4584³.
- , *N, N*-diethyl-, and derivs., **33**: 4584³.
- , picrate, **40**: 2151⁷.
- , *N, N*-diisocamyl-, and methiodide*, **33**: 4584⁴.
- , *N, N*-diisobutyl-, **33**: 4584³.
- , *N, N*-diisopropyl-, and methiodide†, **33**: 4584³.
- , *N, N*-dimethyl-, and derivs., **33**: 4584³; **40**: 6416⁷.
- , *N, N*-dioctyl-, **33**: 4584⁴.
- , *N, N*-dipropyl-, and derivs., **33**: 4584³.
- , *N, N'*-ethylenedi-, **31**: P 1044¹.
- , *N*-methyl-, reaction product with CS₂, **33**: P 2882³.
- , *N*-methylene-, crystal structure of, **32**: 5274⁸.
- , trimer, prepn. of, **33**: 1663⁴.
- , *N*-methyl-*N*-phenyl-, **33**: 4584⁷.
- , insecticides contg., **36**: P 2677⁴.
- , *N*-methyl-*N*-*p*-tolyl-, methiodide†, **33**: 4584⁷.
- , *N*-(*p*-phenoxyphenyl)-, **35**: P 7658⁸.
- , *N*-phenyl-, **39**: 2487¹.
- , *N*-(phenylsulfonyl)-. See *Benzenesulfonamide, N*-(cyanomethyl)-.
- , *N*-piperonyl-, **32**: 171³.
- , *N*-veratryl-, and HCl, **32**: 171³.
- p*-Glycinotoluide, copper deriv., **35**: 3971⁷.
- Glycitrin resin**. See *Resinous products*.
- Glycocholate**, in organs and tissues, **33**: 8640⁶.
- , in yeast, **31**: 8597⁴.
- Glycocholates**, tetanus toxin potentiation by, **33**: 8778².
- Glycocholic acid**. (See also *Bile acids*.)

Rys. 4.3/4. Fragment Subject Index 31-40 Chemical Abstracts

chodną glicynonitrylu, albo posługujemy się indeksem wzorów. W indeksie rzeczowym obejmującym lata 1937-1946 (CA 31-40) znajdują się dwa odnośniki literaturowe (rys. 4.3/4), w tym jeden do sposobu otrzymywania tego związku. Na podstawie tego odnośnika odszukujemy odpowiedni abstrakt (rys. 4.3/5), z którego dowiadujemy się, że praca oryginalna (opisana w J. Am. Chem. Soc 61, 212, 1939 przez L. H. Amundsen i R. Velitzkin) polega na modyfikacji znanej poprzednio metody opisanej w Organic Syntheses, a istotą tej modyfikacji jest skrócenie czasu

Preparation of methyleneaminoacetonitrile. Lawrence⁴
H. Amundsen and Ruth Velitzkin. *J. Am. Chem. Soc.*
61, 212(1939).—The procedure given in *Org. Syntheses*,
Vol. I, p. 347 (*C. A.* **26**, 3261) is modified in the following
respects: time of reaction decreased, higher temps. used,
internal cooling with CO₂ and AcOH added in 1 portion be-
fore the addn. of NaCN; yields 45–55%. Full details are
given. C. J. West

Preparation and properties of pure dioxane. Kurt⁵
Hess and Hermann Frahm. *Ber.* **71B**, 2627–36(1938).—
Dioxane (I), although such an excellent solvent, can, un-
fortunately, be obtained pure only with the greatest diffi-
culty (small yields) and its stability is limited (the m. p.
falls relatively rapidly). The question of its purity and

Rys. 4.3/5. Odnaleziony abstrakt (*Chemical Abstracts* **33**, 1663⁴)

reakcji i podwyższenie temperatury. W podobny sposób przeszukuje się
następne indeksy zbiorcze, po czym trzeba sięgnąć do najnowszych in-
deksów półrocznych. Dalsze poszukiwania są możliwe tylko przez syste-
matyczne przeglądnięcie pozostałych zeszytów *Chemical Abstracts*, któ-
re nie są jeszcze objęte indeksami zbiorczymi, ale każdy z nich ma swój
skorowidz rzeczowy. Ponieważ zbiorcze indeksy ukazują się zwykle z 1–2
letnim opóźnieniem, wymaga to przeglądnięcia 50–100 zeszytów *Chemical*
Abstracts.

Oczywiście sytuacja jest znacznie bardziej skomplikowana, jeżeli
poszukiwania dotyczą związku bardzo dobrze opisanego w literaturze, co
wymaga zwykle odnotowania w kilkunastu do kilkuset abstraktów rocz-
nie. Dlatego też tak ważnym zagadnieniem jest wówczas sięgnięcie po od-
powiednią pracę przeglądową. W każdym artykule przeglądowym jest wy-
mieniona data (rok), do której ograniczył się autor przy zbieraniu li-
teratury. Jeżeli uda się odnaleźć potrzebną pracę przeglądową, to wys-
tarczy wówczas przeglądnięcie najnowszych *Chemical Abstracts*. Z tego
powodu znacznie lepiej jest zaczynać przegląd literaturowy od najnow-
szych zeszytów *Chemical Abstracts* do "tytu", ponieważ to czasopismo
referuje również prace przeglądowe i w przypadku natrafienia na tako-
wą, dalsze poszukiwania nie są konieczne.

4.4. Irowadzenie notatek laboratoryjnych

Notatki laboratoryjne stanowiąc elementarne piśmiennictwo w che-
mii, są integralną częścią wszystkich prac doświadczalnych, równie waż-

na jak samo wykonanie eksperymentu. Głównym celem notatek laboratoryjnych jest zapisanie przebiegu eksperymentu, tak aby można było na ich podstawie dokonać całkowitego odtworzenia uzyskanych wyników. Zwykle na podstawie wielu wykonywanych eksperymentów opracowuje się odpowiednie sprawozdania dla przemysłu lub przygotowuje do druku publikację, pisze rozprawę naukową itd. Zapis przebiegu eksperymentu prowadzony w odpowiednim dzienniku laboratoryjnym musi stanowić odbicie tego, co zostało zrobione, w jaki sposób i co przy tym zauważono.

Istnieje bardzo wiele sposobów prowadzenia dziennika laboratoryjnego, zależnych przede wszystkim od zwyczajów panujących w danym laboratorium oraz od indywidualnych upodobań poszczególnych pracowników. Korzystając z przywilejów autorskich pozwalamy sobie zaproponować sposób stosowany w naszym laboratorium.

Na dziennik laboratoryjny wybieramy zeszyt 60-80 kartkowy w kratkę, koniecznie w twardej oprawie. Stosowanie do tego celu grubszych zeszytów znacznie utrudnia posługiwanie się dziennikiem, ponieważ wklejane do niego dodatkowe wyniki analiz i różnorodnych oznaczeń, bardzo pogrubiają dziennik laboratoryjny. Najodpowiedniejszym formatem jest A-4, ponieważ większość dodatkowych oznaczeń fizycznych jest zapisywana na papierze rejestracyjnym o szerokości około 30 cm. Okładkę oraz pierwszą stronę dziennika starannie opisujemy czarnym tuszem, podając odpowiednie dane personalne, nazwę i adres laboratorium, a nawet numery telefonów służbowych i prywatnych. Oprócz tego podajemy numer tomu dziennika oraz zawartą w nim numerację stron (np. tom VIII str. 1041-1200). Stronę drugą i trzecią przeznaczamy na spis treści, który jest uzupełniany na bieżąco, każdorazowo po zakończeniu określonego eksperymentu. Spis treści pozwala na szybkie znalezienie potrzebnych danych z dziennika laboratoryjnego bez konieczności kartkowania, co ma szczególnie duże znaczenie w przypadku, kiedy zapisuje się już np. dziesiąty dziennik laboratoryjny. Wszystkie strony dziennika muszą być starannie ponumerowane. Począwszy od strony 4 i 5 rozpoczynamy zapisywanie przebiegów eksperymentów, starając się prowadzić notatki tak, aby całkowity opis doświadczenia mieścił się zawsze na tych dwóch stronach (parzystej i nieparzystej). W wypadku wykonywania eksperymentu składającego się z kilku etapów, wygodnie jest każdy etap zapisać na oddzielnych stronach. Sposób ten zapewnia dużą przejrzystość dziennika laboratoryjnego. Na stronie parzystej zapisujemy wszystkie dane związane z wykonaniem eksperymentu, zaś na stronie nieparzystej wyłącznie opis wykonanego przez siebie doświadczenia. Najważniejsze zasady prowadzenia notatek laboratoryjnych można ująć w następujących punktach:

1. Notatki muszą być prowadzone w toku wykonywanych eksperymentów (na bieżąco), bądź bezpośrednio po ich zakończeniu, wykorzystując do tego pierwszą wolną chwilę czasu.
2. Wszystkie notatki w laboratorium chemii organicznej należy wykonywać wyłącznie w dzienniku laboratoryjnym.

3. Nie wolno dokonywać żadnych zmian w stanie dziennika laboratoryjnego (wrywanie lub sklejanie kartek, zamazywanie tekstu itp.). Niepotrzebne lub błędnie zapisane notatki należy przekreślić, a nie zamazywać.

4. Zapis w dzienniku laboratoryjnym musi być rzetelny (zgodnie z etyką pracy naukowo-badawczej).

5. Wszystkie dodatkowe informacje zawarte na wykresach, widmach, kartach analiz, chromatogramach itp., muszą być odpowiednio opisane i w sposób trwały przymocowane do odpowiedniej strony dziennika laboratoryjnego. Nie mogą one stanowić zbioru luźnych kartek, porozrzucanych po całym dzienniku, albo co gorsze, znajdować się poza dziennikiem.

6. Należy dążyć do zachowania w całym dzienniku laboratoryjnym jednakowego układu zapisu przebiegu eksperymentów, co czyni dziennik bardziej przejrzystym.

7. Notatki powinny być prowadzone w sposób zwięzły, zdania krótkie, dokładnie odzwierciedlające sposób wykonywanych czynności jak i obserwowanych zjawisk. W razie wątpliwości lepiej jest zapisać kilka zdań za dużo niż jedno słowo za mało. Należy notować:

- stosowaną w eksperymencie aparaturę i sprzęt, z uwzględnieniem jego istotnych cech, a więc np. kolba okrągłodenna z szeroką szyją, pojemność 250 ml, chłodnica Liebiga o długości płaszcza 80 cm, łaźnia metalowa ze stopem Wooda, ogrzewana palnikiem gazowym, zlewka porcelanowa o poj. 200 ml, spektrofotometr Specord 75 IR, chromatograf preparatywny taki a taki, itd.,

- ilości wszelkich substancji używanych do wykonania eksperymentu (substraty, półprodukty, rozpuszczalniki, środki suszące, odbarwiające, fazy stosowane w chromatografii itp.) oraz ilości otrzymanych produktów głównych i ubocznych. Substancje stałe muszą być odważone ze stosowną dokładnością (nie większą niż to jest potrzebne), a substancje ciekłe mogą być ważone lub odmierzone za pomocą odpowiednich naczyń miarowych. Wszystkie reagenty i produkty powinny być przeliczone na ilości moli. Zapisywać należy także objętości frakcji podczas destylacji, nawet jeżeli po tej operacji dokona się ich połączenia, a w przypadku destylacji z parą wodną należy zanotować objętość destylatu (skroplonej pary i substancji),

- parametry mające istotny wpływ na przebieg reakcji lub operacji, takie jak temperatura, ciśnienie, czas, mieszanie, szybkość dodawania reagentów itp. Wszystkie te parametry powinny być zapisane możliwie jak najdokładniej, np. nie wystarczy podać, że ogrzewano mieszaninę w temperaturze 110–130 °C. Należy zanotować, czy mierzono temperaturę mieszaniny reakcyjnej czy łaźni, przez jaki czas była utrzymywana temperatura 110°, a przez jaki czas inna. Czasy trwania poszczególnych operacji powinny być zapisane dokładnie, tzn. np. od godziny 8²⁵ do godziny 11¹⁵ (3h 50 min.). Należy odnotować parametry, przy których nastąpiła wyraźna zmiana stanu układu (wydzielenie osadu, zmiana zabarwienia, wrzenie, wydzielenie gazu itp.). Najlepszym sposobem zanotowania parametrów przebiegu reakcji lub operacji w chemii organicznej, jest zapisywanie ich na uprzednio przygotowanym i przemyślanym wykresie (najlepiej na papierze milimetrowym), na którym można bardzo łatwo zapisać wiele różnorodnych parametrów (temperatura mieszaniny, łaźni, destylatu, szybkość mieszania, ilość oddestylowanej cieczy,

zmiany współczynnika załamania światła mieszaniny, i inne) jako funkcję czasu (na osi odciętych najlepiej jest wówczas nanieść podziałkę czasu bieżącego w godzinach i minutach). Na takim wykresie można także zapisywać zaobserwowane zmiany, a także szybkość dodawania reagentów,

- obserwacje i przeprowadzone pomiary fizykochemiczne otrzymanych związków organicznych, a więc: barwę, zapach, postać (ciecz gęsta, igły, płatki, słupek itp.), temperatury topnienia i wrzenia, współczynnik załamania światła, gęstość, lepkość, rozpuszczalność, własności chromatograficzne, widmowe itd. Należy także podać jak były te badania przeprowadzone, jakim aparatem itd.

- krótko należy skomentować przyczyny odchylenia wykonania eksperymentu od założonych uprzednio na podstawie literatury parametrów,

- na niewielkim marginesie zapisuje się bieżącą datę lub daty wykonywania eksperymentu, jeżeli trwa on dłużej niż jeden dzień, a także bieżącą numeracją uzyskanych produktów reakcji, tak aby każdej substancji uzyskanej w wyniku wykonywanych reakcji odpowiadał wyłącznie jeden numer kodowy. Najlepszym rozwiązaniem jest przypisanie każdej substancji numeru strony dziennika, na której jest ona opisana, a jeżeli na jednej stronie opis dotyczy kilku substancji, to każdej z nich przypisuje się dodatkowo kolejne litery alfabetu np. 0084 A, 0084 B itd. Ma to szczególnie duże znaczenie, ponieważ bardzo często dodatkowe pomiary fizykochemiczne (widma, analizy elementarne itp.) są wykonywane w innych laboratoriach przez osoby trzecie i dzięki temu unika się jakichkolwiek nieporozumień związanych z pomyleniem źle opisanych próbek, nie mówią już o tym, że bardzo rzadko w praktyce badawczej można natychmiast po wykonaniu eksperymentu przypisać każdej substancji określony wzór strukturalny. Wygodnie jest także dodatkowo kodować wszystkie substancje inicjami autora dziennika laboratoryjnego,

- w przypadku stosowania bardziej złożonej aparatury konieczne jest narysowanie choćby schematycznego szkicu z podaniem najistotniejszych szczegółów, mających wpływ na przebieg eksperymentu.

Krótkiego komentarza wymaga także przygotowanie eksperymentu w dzienniku laboratoryjnym. Jak już o tym wspomniano, przeznaczają się na to parzystą stronę (lewą) dziennika laboratoryjnego. Można wprawdzie wykonać ten etap pracy badawczej poza dziennikiem laboratoryjnym, jednak bardzo wygodnie jest mieć wszystkie dane dotyczące przygotowania eksperymentu zawsze pod ręką, co umożliwia łatwe i szybkie skonfrontowanie uzyskanych rezultatów z danymi literaturowymi. Na tej stronie zapisuje się przede wszystkim źródła literaturowe, które stanowią podstawę do wykonania eksperymentu, a ponadto: krótki szkic metody postępowania wraz z niezbędnym komentarzem, reakcje chemiczne i obliczenia, szkic proponowanej aparatury, literaturowe własności fizykochemiczne substratów i produktów (np. z Kalendarza Chemika lub z Beilsteina, albo w ostateczności z kompletnego przeglądu literatury), a szczególnie te własności, które są niezbędne do wykonania odpowiednich obliczeń (masa cząsteczkowa, gęstość, stężenie roztworu, czystość) oraz do kontroli identyczności substancji (współczynnik załamania światła, dane chromatograficzne, dane widmowe itp.).

Zakończenie eksperymentu w dzienniku laboratoryjnym polega na podsumowaniu wyników, tzn. co powstało?, jak to udowodniono?, ile powstało?, z jaką wydajnością?, jakie są własności?, jaki przebieg reakcji?.

Podsumowanie wyników powinno umożliwić wyciągnięcie wniosków co do dalszych prac eksperymentalnych w tym kierunku.

Prowadzony w ten sposób dziennik laboratoryjny jest bardzo czytelny i znakomicie ułatwia dalsze opracowanie uzyskanych rezultatów, polegające np. na sporządzeniu odpowiedniego sprawozdania do zastosowania wyników w przemyśle, bądź przygotowaniu rozprawy naukowej albo publikacji w stosownym czasopiśmie naukowym lub technicznym. Na rysunku 4.1/1 przedstawiono kopię stron z typowego dziennika laboratoryjnego, które ilustrują te elementy prowadzenia notatek laboratoryjnych, o których była mowa w rozdziale.

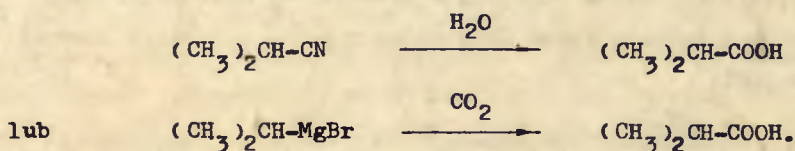
5. ĆWICZENIA LABORATORYJNE Z CHEMII ORGANICZNEJ

Z wielu różnorodnych zagadnień rozwiązywanych w laboratoriach chemii organicznej, opiszemy w tym rozdziale wyłącznie syntezę organiczną oraz niektóre reakcje identyfikacyjne wybranych klas związków organicznych. Układ rozdziału odpowiada prawie dokładnie wykładom chemii organicznej, a więc kolejno będą omawiane metody otrzymywania i reakcje węglowodorów, chlorowcopochodnych, alkoholi, kwasów karboksylowych, amin itd.

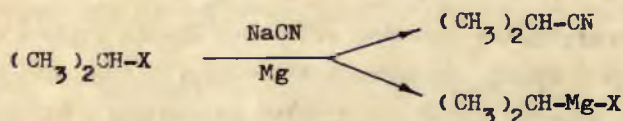
W chemii organicznej pojęciem syntezy określa się proces otrzymywania związku organicznego o założonej z góry strukturze z wielu substratów, za pomocą jednej lub wielu reakcji chemicznych. Synteza organiczna dostarcza zwykle materiału do dalszych badań, a często przy jej realizacji odkrywa się nowe reakcje organiczne lub możliwości zastosowania nowych reagentów. Warto podkreślić, że w miarę postępu w jakościowym poznaniu materii coraz bardziej oddalamy się w łańcuchu związków organicznych od ich głównego źródła, jakim są produkty naturalne. W dodatku z kilku milionów znanych związków organicznych, tylko kilkanaście tysięcy jest powszechnie dostępnych, tzn. figurują one w katalogach firm produkujących odczynniki chemiczne. W tej sytuacji większość związków organicznych potrzebnych do jakichkolwiek badań musi być otrzymana w laboratorium za pomocą syntezy z łatwiej dostępnych substratów. Ponieważ do założonej struktury produktu końcowego prowadzi zwykle kilka lub kilkanaście dróg, bardzo ważnym elementem pracy chemika-organika jest umiejętność właściwego planowania syntezy, czyli dokonanie najwłaściwszego wyboru określonej metody otrzymywania związku organicznego. Wybór ten jest wynikiem logicznego myślenia i funkcją wiedzy eksperymentatora. Planowanie syntezy rozpoczyna się najczęściej od napisania na środku dużego arkusza papieru wzoru strukturalnego związku, który ma być produktem końcowym syntezy. Następnie na podstawie własnej wiedzy oraz danych literaturowych, wypisuje się związki,

z których przez jednoetapową syntezę można otrzymać produkt końcowy, po czym dla tych związków wypisuje się kolejny szereg substratów i postępowanie takie kontynuuje się, aż do chwili, w której dochodzimy do prostych i łatwo dostępnych substratów. Uzyskana w ten sposób "siatka" przedsięwzięcia umożliwia dokonanie optymalizacji opartej na określonych warunkach brzegowych. W laboratorium najważniejszym czynnikiem determinującym wybór określonej metody syntezy jest zwykle dostępność substratów oraz prostota wykonania reakcji. Rzadko bierze się natomiast pod uwagę względy ekonomiczne, a więc ceny jednostkowe surowców, koszt robocizny, zużycie energii itd., co jest zagadnieniem niesłychanie ważnym przy opracowywaniu metod syntezy przemysłowej.

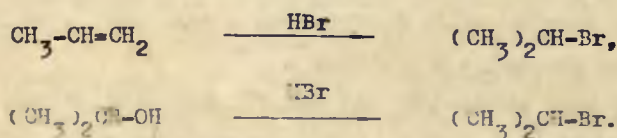
Dla ilustracji sposobu planowania syntezy wybierzmy prosty przykład otrzymywania kwasu izomasłowego. W sposób oczywisty nasuwają się tu dwie metody otrzymywania tego związku:



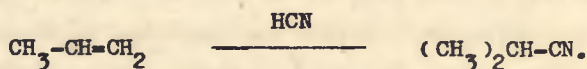
Zarówno nityl, jak i związek magnezoorganiczny można otrzymać z odpowiedniego halogenku alkilowego:



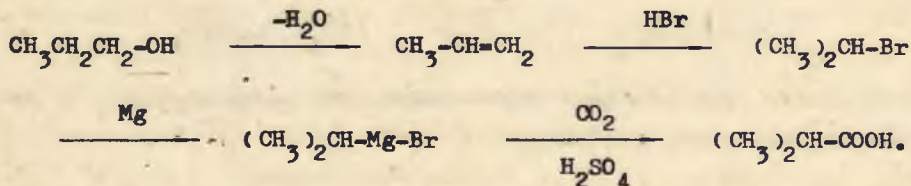
W tym przypadku dochodzimy już w drugim etapie do wspólnego substratu, co nie jest rzeczą dziwną, ponieważ produkt nie jest związkiem o bardzo złożonej budowie. Odpowiedni halogenek izopropylu (ze znajomości chemii organicznej możemy przypuszczać, że najodpowiedniejszy może tu być bromek) powinniśmy uzyskać łatwo w reakcji addycji bromowodoru do propenu, bądź przez wymianę grupy OH na brom w izopropanolu:



W tym miejscu nasuwa się nam jeszcze jeden wariant syntezy, polegający na addycji cyjanowodoru do propenu:



Na tym etapie można już dokonać wyboru metody syntezy produktu końcowego, przy założeniu dostępności propylenu lub alkoholu izopropylowego, a następnie zestawić odpowiedni schemat reakcji i odnaleźć w literaturze sposoby ich wykonywania (można się posłużyć opisami reakcji analogicznych, tzn. takich, w których przemiany odbywają się na identycznych grupach funkcyjnych przy innych rodnikach). Ponieważ chemicy niezbyt chętnie pracują z cyjanowodorem, a synteza bromku izopropylu jest właściwie przedsięwzięciem wspólnym dla obydwu gałęzi schematu reakcji - wydaje się, że większość z nich wybierze metodę przez związek magnezoorganiczny, która jest chyba prostsza do wykonania. Wobec tego pełny schemat syntezy kwasu izomasłowego można przedstawić następującymi reakcjami:



Oczywiście w przypadkach bardziej złożonych liczba etapów syntezy może być bardzo duża i często przekracza kilkanaście. Podsumowując zagadnienie planowania syntezy organicznej można powiedzieć, że istotą tego zagadnienia jest uzyskanie odpowiedzi na następujące pytania:

- za pomocą jakich reakcji można otrzymać żądany produkt?,
- jaka jest dostępność poszczególnych substratów?,
- która droga daje największą wydajność ogólną?,
- która droga jest związana z najmniejszą liczbą pojedynczych etapów syntezy?,
- która metoda wymaga najmniejszych nakładów pracy i czasu?,
- jaka jest trwałość wyjściowych substancji, produktów pośrednich i odczynników używanych w syntezie?.

Oprócz tego bierze się pod uwagę inne czynniki jak: łatwość oczyszczania produktów pośrednich oraz związku końcowego, bezpieczeństwo

wykonywania poszczególnych etapów syntezy, toksyczność preparatów itp.

Z zagadnieniem planowania złożonych syntezy organicznych jest także związane pojęcie ochrony grup funkcyjnych. Oznacza ono przeprowadzenie istniejących już w cząsteczce grup funkcyjnych w takie ich pochodne, które będą odporne na działanie reagentów stosowanych w dalszych etapach syntezy oraz będą łatwe do przeprowadzenia ich z powrotem do stanu początkowego, po wykonaniu zamierzonych reakcji. Na przykład przy nitrowaniu aniliny chroni się grupę aminową przed utleniającym działaniem kwasu azotowego przez jej acylowanie. Acetanilid nitruje się łatwo i jest odporny na działanie utleniające, a po wykonaniu syntezy można bardzo łatwo "zdjąć" grupę ochronną przez prosta hydrolizę kwaśną. Inną grupę zagadnień związanych z planowaniem syntezy jest stereochemia reakcji zastosowanych do otrzymywania określonego związku. O wadze tego zagadnienia świadczy fakt, że tylko niektóre izomery przestrzenne wykazują aktywność biologiczną, wobec tego synteza związku racemicznego (zamiast optycznie czystego), lub synteza izomeru cis (zamiast trans) itd., obciąża produkt zbędnym, nieaktywnym balastem, co utrudnia wyciąganie wniosków na podstawie wykonanych badań biologicznych. W szeregu aromatycznym niesłychanie ważne jest przewidzenie odpowiedniej kolejności wprowadzania poszczególnych podstawników, ponieważ każdy wprowadzony podstawnik determinuje pozycję podstawienia następnych.

Wszystkie te zagadnienia nie będą omawiane bliżej ze względu na brak miejsca, a zainteresowany czytelnik znajdzie z pewnością odpowiednie monografie, w których są one omówione dokładnie.

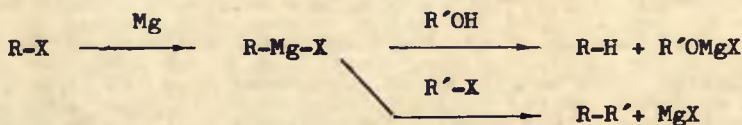
5.1. Alkany

Głównym źródłem węglowodorów jest ropa naftowa, gaz ziemny i produkty przeróbki węgla kamiennego, skąd się je wyciąga za pomocą procesów fizycznych i chemicznych, przeprowadzanych na dużą skalę techniczną. Metody laboratoryjnej syntezy alkanów mają znaczenie głównie w otrzymywaniu czystych związków o ściśle sprecyzowanej budowie. Metody te polegają na usuwaniu grup funkcyjnych z innych związków organicznych, bądź na różnych metodach dobudowy łańcucha węglowego.

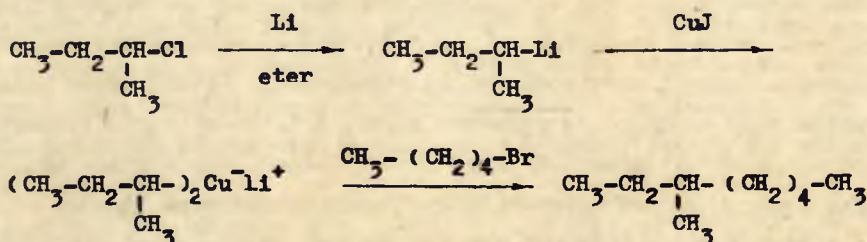
1. Reakcja Wurtza



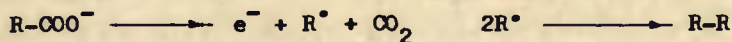
2. Reakcja ze związkami metaloorganicznymi



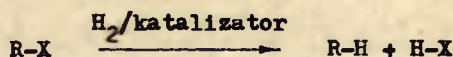
Bardzo udaną wersję preparatywną tej reakcji zaproponowali Corey i House. Ich metoda jest szczególnie przydatna do syntezy alkanów z dwóch różnych fragmentów węglowodorowych, np.:



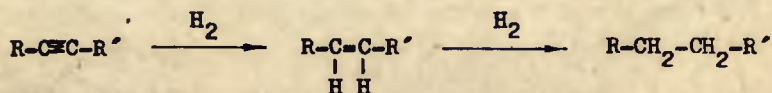
3. Elektroliza anionów karboksylanowych (reakcja Kolbego)



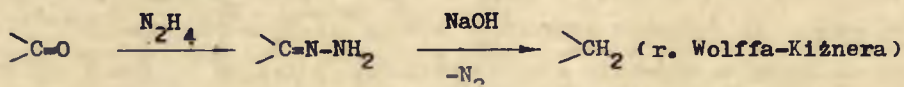
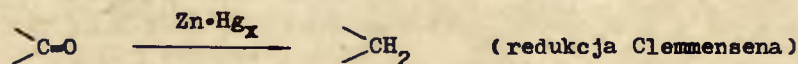
4. Redukcja halogenków alkilów

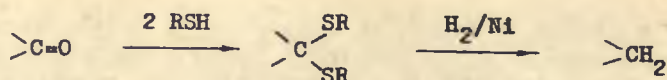


5. Uwodornienie alkenów i alkinów

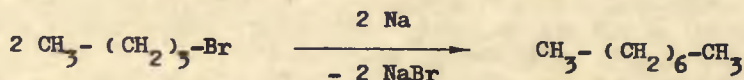


6. Redukcja aldehydów i ketonów oraz ich funkcyjalnych pochodnych.





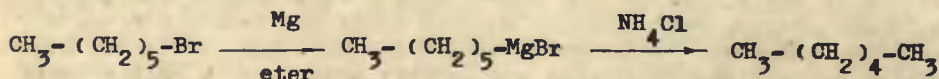
n-Oktan (reakcja Wurtza)



23 g czystego sodu odważa się pod eterem (suszonym sodem), po czym kraje szybko na kawałki i umieszcza w kolbie okrągłodennej o poj. 750 ml, zaopatrzonej w sprawną chłodnicę zwrotną, mieszadło i wkraplacz. Chłodnicę zabezpiecza się przed wilgocią rurką z CaCl_2 . Następnie odważa się 68,5 g (0,5 mola) bromku n-butyłu dokładnie osuszonego bezw. siarczanem sodu lub magnezu i umieszcza się go we wkraplaczu. Reakcję rozpoczyna się przez wdroplenie do kolby około 5-10 ml bromku n-butyłu. Jeżeli reakcja nie rozpocznie się samorzutnie, należy kolbę ogrzać ostrożnie małym, świecącym płomieniem palnika, który należy natychmiast odstawić, gdy tylko rozpocznie się reakcja (sód przybiera niebieską barwę). Następnie dodaje się porcjami resztę bromku n-butyłu, tak aby reakcja nie przebiegała zbyt burzliwie, co trwa zwykle około 1-2 h. Po wdropleniu całej ilości bromku n-butyłu miesza się zawartość kolby jeszcze przez 1-2 h, a następnie używając tego samego wkraplacza dodaje się w ciągu godziny 50 ml etanolu, a w ciągu następnych 30 min. 50 ml 50% etanolu, a potem w ciągu 15 minut 50 ml wody destylowanej, stale mieszając zawartość kolby. Do kolby wrzuca się kamyczki wrzenne i ogrzewa mieszaninę do wrzenia przez 2-3 h celem rozłożenia nieprzereagowanego bromku n-butyłu, a następnie dodaje się duży nadmiar wody (500 ml) i po ochłodzeniu oddziela się górną warstwę surowego n-oktanu, przemywa ją dwukrotnie niewielką ilością wody i suszy bezw. siarczanem magnezu. Produkt destyluje się z kolby Claisena z niewielką kolumnką Vigreux, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 123-126 °C. Otrzymuje się 15-20 g n-oktanu, tj. 50-70% wydajności teoretycznej.

W podobny sposób można otrzymać w tej reakcji inne węglowodory. Na przykład z bromku n-propylu - heksan, z bromku n-amyłu - n-dekan, z bromku n-heksylu - n-dodekan itp.

n-Heksan (w reakcji Grignarda)

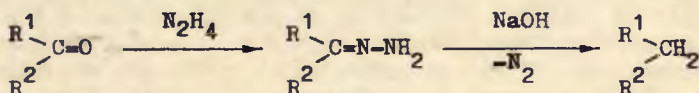


W trójszyjnej kolbie okrągłodennej, o poj. 750 ml, zaopatrzonej w sprawną chłodnicę zwrotną, mieszadło z uszczelnieniem oraz wkraplacz, umieszcza się 12 g wiórów magnezowych (do syntez Grignarda), 100 ml eteru suszonego sodem oraz kryształki jodu. We wkraplaczu umieszcza się 82,5 g (0,5 mola) suchego bromku n-heksylu. Następnie uruchamia się mieszadło i dodaje do wkraplacza około 10-15 ml bromku heksylu w jednej porcji. Jeżeli reakcja nie rozpocznie się samorzutnie w ciągu kilku mi-

nut, należy pod kolbę podstawić na chwilę gorącą łaźnię wodną tak, aby eter energicznie wrzał. Wtedy następuje zwykle odbarwienie jodu i rozpoczyna się energiczna reakcja. Pozostały bromek n-heksylu dodaje się niewielkimi porcjami w takim tempie, aby reakcja przebiegała energicznie, ale w sposób kontrolowany. Po wdropleniu całej ilości bromku n-heksylu zawartość kolby miesza się i ogrzewa do łagodnego wrzenia jeszcze przez 1-3 h, aż do prawie całkowitego rozpuszczenia się wiórów magnezowych. Po zakończeniu reakcji mieszaninę się ochładza do temperatury pokojowej i dodaje przy energicznym mieszaniu 27 g (ok. 0,5 mola) czystego, drobnosproszkowanego chlorku amonu, po czym pozostawia się ją na noc. Następnie zawartość kolby chłodzi się w łaźni lodowej i przy energicznym mieszaniu wkrapla do niej powoli nadmiar rozcieńczonego kwasu solnego (5-10%) w takiej ilości, aby całkowicie rozpuścić osad w kolbie. Górną warstwę organiczną oddziela się i przemyma kolejno rozcieńczonym roztworem kwasu solnego i wodą, a następnie suszy się bezw. siarczanem magnezu lub wapnia, po czym destyluje używając sprawnej kolumny destylacyjnej, np. kolumny Hempela lub Widmerra. Po oddestylowaniu eteru odbiera się frakcję n-heksanu wrzącą w temperaturze 67-70 °C. Otrzymuje się 15-20 g n-heksanu, tj. 35-50% wydajności teoretycznej.

W podobny sposób można w tej reakcji otrzymać inne węglowodory, otrzymując związek magnezoorganiczny z odpowiedniego halogenku alkilu, a następnie rozkładając go chlorkiem amonu lub kwasem solnym. Niekiedy lepsze rezultaty daje rozłożenie związku magnezoorganicznego za pomocą alkoholu.

Redukcja ketonów metoda Wolffa-Klźnera



W kolbie okrągłodennej umieszcza się 1 mol odpowiedniego ketonu, 3 mole wodzianu hydrazyny i 4 mole rozdrobnionego wodorotlenku potasu oraz 500-1000 ml glikolu etylenowego jako rozpuszczalnika. Następnie ogrzewa się tę mieszaninę pod chłodnicą zwrotną do łagodnego wrzenia przez 1-2 h, po czym pozwala się jej nieco ostygnąć i wymienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną. Następnie prowadzi się destylację aż do chwili, w której temperatura mieszaniny reagującej osiągnie 195 °C i tę temperaturę utrzymuje się aż do wyraźnego zaprzestania wydzielania się azotu. Znaczna część lotnych węglodorów znajduje się już w destylacie, skąd można je wydobyć przez ekstrakcję eterem, a następnie destylację wysuszonego ekstraktu eterowego z użyciem odpowiedniej kolumny destylacyjnej. Węglowodory pozostałe w kolbie reakcyjnej można wydzielić przez rozcieńczenie zawartości kolby wodą (1:1), po czym wyekstrahowanie produktu eterem. Jeżeli substratem był ketokwas, to przed ekstrakcją eterem należy mieszaninę zakwaszić kwasem solnym. Wydajność metody wynosi 70-95% w przeliczeniu na wyjściowy keton. Nieco gorzej rezultaty daje redukcja aldehydów, ze względu na możliwość tworzenia się produktów ubocznych. W tym przypadku stosować należy znacznie większy nadmiar hydrazyny (6-10 moli).

Metodą tą można na przykład otrzymać: etylobenzen z acetofenonu, propylobenzen z propiofenonu, butylobenzen z butyrofenonu, p-chloro i p-bromoetylobenzen z odpowiednich p-halogenoacetofenonów, kwas 4-fenylomasłowy z kwasu 3-benzoilopropionowego i inne.

Uwodornienie katalityczne

Do uwodornienia wiązań wielokrotnych C-C stosuje się w praktyce laboratoryjnej najczęściej platynę (PtO_2 , katalizator Adamsa), pallad (najczęściej Pd/C) i nikiel Raneya. Dla celów preparatywnych najkorzystniej jest prowadzić uwodornienie w odpowiednich autoklawach.

Należy bezwzględnie przestrzegać przepisów bezpieczeństwa pracy. Nie obciążać autoklawu powyżej jego nominalnych warunków pracy (temperatura, ciśnienie i objętość). Przed przystąpieniem do ogrzewania autoklawu należy się upewnić, czy końcowe ciśnienie nie przekroczy wartości dopuszczalnej (oszacować na podstawie reguły Troutona i prawa gazu). Ogrzewanie autoklawu należy prowadzić stopniowo i w sposób kontrolowany, ponieważ ma on zwykle bardzo dużą bezwładność cieplną. Należy także pamiętać o tym, że większość katalizatorów ma własności piroforyczne i zapala się samorzutnie na powietrzu, muszą więc być stale przykryte warstwą cieczy podczas wszystkich operacji. Zużytych katalizatorów nie można wyrzucać do kosza na śmieci ani pozostawiać w laboratorium bez opieki. Należy pamiętać o tym, aby nie wypuszczać wodoru z autoklawu do laboratorium (odprowadzić rurką przez okno). Autoklaw przed napełnieniem wodorem należy bezwzględnie przepłukać gazem obojętnym, a następnie wodorem.

W naczyniu autoklawu lub bezpośrednio w autoklawie umieszcza się substancję lub jej roztwór w odpowiednim rozpuszczalniku i dodaje katalizatora. Tlenku platyny wystarcza zwykle 0,5-1% wagowych w stosunku do substancji poddawanej uwodornieniu, palladu na węglu około 5% wagowych, natomiast niklu Raneya, który jest stosunkowo tanim katalizatorem, około 5-15%. Następnie dokładnie skręca się autoklaw (zgodnie z przepisami i instrukcją obsługi), po czym przedmucha się azotem, a potem dwukrotnie wodorem i w końcu napełnia wodorem do odpowiedniego ciśnienia. Po zamknięciu zaworów, uruchamia się mieszadło i w razie potrzeby układ ogrzewający, po czym natychmiast rozpoczyna notowanie przebiegu uwodornienia na wcześniej przygotowanym, odpowiednim wykresie (p,T od czasu). Jest to szczególnie istotne przy częściowym uwodornianiu, ponieważ załamania się krzywej uwodornienia wskazuje na konieczność zakończenia procesu. Na podstawie przebiegu krzywej uwodornienia można również bardzo łatwo poznać, czy w układzie występują nieszczelności aparatury (brak jest tzw. krzywej nasycenia). Po zakończeniu uwodornienia wypuszcza się odpowiednim zaworem resztę wodoru (za okno!), a następnie na wszelki wypadek przepłukuje się azotem, po czym odkręca głowicę autoklawu i przerabia w odpowiedni sposób produkty uwodornienia. Zużyty katalizator po starannym odsączeniu przez gęstą bibułę, można użyć ponownie, a jeżeli nie zachodzi taka potrzeba, to należy bibułę spalić na odpowiedniej płytce porcelanowej, a pozostałość przynieść ilościowo do specjalnego naczynia, w którym zbiera się odpowiedni metal szlachetny do regeneracji.

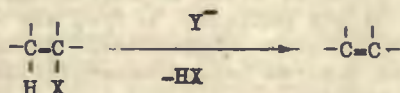
Poniżej przedstawiono kilka przykładów uwodornienia katalitycznego wraz z podaniem warunków reakcji: etylobenzen ze styrenu (Ni, bez rozp., 20 °C, 0,1-1 MPa, 80% wyd.), kwas hydrocynamonowy z cynamonianu

sodu (Ni, w wodzie, 20 °C, 0,1-1 MPa, 90% wyd.), benzyloacetonu z benzylidenoacetonu (Ni dezaktywowany 0,5% roztworem CH₃COOH, w etanolu, 20 °C, 0,1-1 MPa, 95% wyd.), 2-metylocykloheksanol z o-krezolu (Ni, ponad 100 °C, 10-20 MPa, 90% wyd.), piperydyna z pirydyny (Ni, 150 °C, 20 MPa, 80% wyd.), kwas bursztynowy z kwasu maleinowego (PtO₂, w etanolu, temp. pokojowa, 0,1-0,5 MPa, 95% wyd.), keton izobutylo-metylowy z tlenku mezytylu (PtO₂, temp. pokojowa 0,1-0,5 MPa, 95% wyd.), butandiol-1,4 z butyndiolu-1,4 (Pd/C, w metanolu, temp. pokojowa, 0,1-1 MPa, 90% wyd.).

Ponieważ wydajności redukcji katalitycznej są prawie ilościowe można zastosować tę metodę jako wygodny sposób ilościowego oznaczania wiązań podwójnych w cząsteczce organicznej. Do tego celu stosuje się specjalny zestaw aparatury, w którym można mierzyć objętość zużytego wodoru za pomocą biurety gazowej.

5.2. Alkeny

Większość metod syntezy alkenów polega na reakcji eliminacji:



gdzie: X = J, Br, Cl, F, -O-CO-R, -O-SO₂-R, NR₃⁺, OH

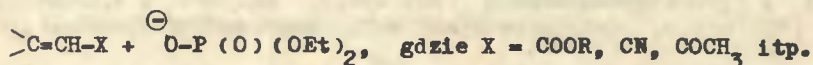
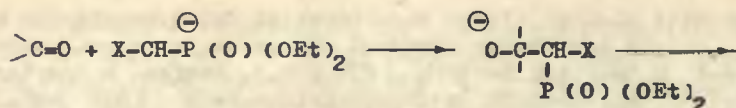
Y = NH₂⁻, OR⁻, OH⁻.

Są to więc reakcje dehydratacji alkoholi, odszczepienia halogenowodorów od chlorowcopochodnych, detosylacja tosylianów odpowiednich alkoholi, rozszczepienie czwartorzędowych soli amoniowych (reakcja Hofmanna) itp.

Alkeny można również otrzymywać w wyniku selektywnego uwodornienia alkinów. Jedną z najbardziej znanych i ogólnych metod wprowadzenia podwójnego wiązania na miejsce grupy karbonylowej w aldehydach lub ketonach, jest reakcja Wittiga. Polega ona na nukleofilowym ataku alkilideno fosforanów na karbonyłowy atom węgla z następczym rozkładem produktu pośredniego do alkenu i tlenku trójarylofosfiny:

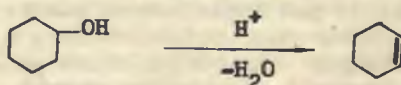


Dosyć często stosowana jest również modyfikacja reakcji Wittiga, opracowana przez Emmonsa i Hornera, w której czynnikiem nukleofilowym jest karboanion, wytworzony na aktywnej grupie metylenowej odpowiedniego związku fosforoorganicznego:



Za pomocą tych reakcji można otrzymywać różnorodną gamę związków zawierających jedno lub kilka wiązań podwójnych oraz szereg związków α, β -nienasyconych.

Cykloheksen (dehydratacja alkoholu)



Do wykonania dehydratacji alkoholu montuje się aparaturę jak do rektyfikacji, stosując kolumnę Vigreux o długości 60 cm ($\phi = 2$ cm) a jako kolby destylacyjnej używa się dwuszyjną kolbę okrągłodenną, zaopatrzoną we wkraplacz. W kolbie destylacyjnej umieszcza się 10 ml 85% kwasu fosforowego oraz 20 g cykloheksanolu, po czym ogrzewa się ją na łaźni elektrycznej regulując tempo ogrzewania tak, aby na szczyście kolumny temperatura nie przekraczała 90 °C. W chwili ustabilizowania się warunków reakcji, z wkraplacza dodaje się po kropli jeszcze 30 ml cykloheksanolu. Gdy cykloheksen przestanie destylować przerywa się ogrzewanie, a destylat w odbieralniku nasyca się solą (celem zmniejszenia rozpuszczalności) po czym oddziela górną warstwę, suszy ją bezw. chlorkiem wapniowym i destyluje ponownie używając podobnej aparatury. Otrzymuje się 30-35 g cykloheksenu o temperaturze wrzenia 81-83 °C, czyli 70-80% wydajności teoretycznej.

W podobny sposób można poddać dehydratacji inne alkohole, np. butanole, pentanole, heksanole itp. Jako czynnika odwadniającego można również użyć kwasu siarkowego w ilości 1:10-1:20 wagowo w stosunku do substratowego alkoholu. Stężenie kwasu siarkowego nie powinno być mniejsze niż 70%.

Eliminacja halogenowodoru (lub tosyłanu)

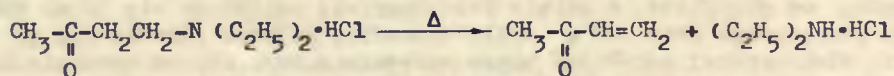
W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz oraz nasadkę destylacyjną z chłodnicą Liebiga, rozpuszcza się 0,25 mola wodorotlenku potasowego w 60 ml glikolu trójetylenowego, ogrzewając mieszaninę do około 100 °C i silnie mieszając. Następnie roztwór oziębia się nieco poniżej temperatury wrzenia alkeny i wkrapla z odpowiednią szybkością 0,1 mola chlorowcozwiązku lub tosyłanu, po czym ogrzewa się mieszaninę na łaźni metalowej tak, aby produkt eliminacji stale destylował. W końcu ogrzewa się jeszcze kilkanaście minut w temperaturze łaźni około 200 °C. Destylat zawierający nieco wody, ekstrahuje się eterem, ekstrakt eterowy suszy się siarczanem magnezowym, a następnie destyluje za pomocą sprawnej aparatury do rektyfikacji.

Sposób ten może również służyć do eliminacji dwóch cząsteczek halogenowodoru i dzięki temu można otrzymać alkiny. W ten sposób można otrzymać: menten-2 z tosyłanu mentylu (85% wyd.), kamfen z tosyłanu bornylu (75% wyd.), cykloheksen z bromocykloheksanu (90% wyd.), heksyn-1 z 1,2-dwubromoheksanu (60% wyd.), decyn-1 z 1,2-dwubromodekanu (80% wyd.), fenylacetylen z 1,2-dwubromoetylobenzenu (90% wyd.).

W wypadku kiedy użycie wodorotlenku potasowego nie jest możliwe (związek ma grupy ulegające hydrolizie, np. COOR, CN itp), dobre rezultaty można uzyskać stosując, jako zasadę w tej reakcji, trzeciorzędową aminę, np. etylodwucykloheksyloaminę, chinolinę itp. Reakcję wykonuje się podobnie jak poprzednio, ogrzewając mieszaninę 0,1 mola halogenku alkilowego i 0,15 mola aminy do temperatury, w której oddestylowuje produkt eliminacji. Kiedy alken ma wysoką temperaturę wrzenia, po kilkugodzinnym ogrzewaniu mieszaniny pod chłodnicą zwrotną, poddaje się ją rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Stosując aminę trzeciorzędową podobnie można otrzymać: większość alkenów-1 z bromków alkilowych (z wydajnościami ponad 80%), 1-bromoalkeny z 1,2-dwubromoalkanów, 2-bromopropenowego kwasu ester etylowy z 2,3-dwubromopropionianu etylu (80% wyd.) itp.

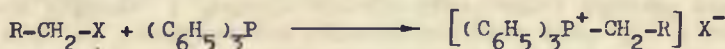
Keton metylowinylowy



1 mol chlorowodoru 1-dwualkiloaminobutanonu-3 rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości wody, po czym dodaje 1 g hydrochinonu i 1 ml lodowatego kwasu octowego. Roztwór ten wkrapla się w ciągu 1-2 h do 250 ml ftalanu dwuetylowego, umieszczonego w kolbie trój szyjnej, o poj. 1000 ml, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem, wkraplacz, termometr oraz nasadkę z chłodnicą destylacyjną i ogrzanego do temperatury 160 °C. Sól amoniowa ulega natychmiast rozkładowi, a powstający metylowinyloketon oddestylowuje z kolby razem z nieznaczną ilością wody. Po zakończeniu reakcji nasyca się destylat stałym węglanem potasowym, po czym oddziela się warstwę organiczną, suszy są siarczanem sodowym i destyluje ponownie pod lekko zmniejszonym ciśnieniem. Należy pamiętać o tym, aby w odbieralniku umieścić szczyptę hydrochinonu i parę kropel lodowatego kwasu octowego, co zapobiega polimeryzacji i rozkładowi ketonu. Wydajność około 80%.

Reakcja Wittiga

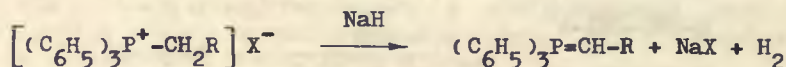
1. Otrzymywanie soli fosfoniowej



Mieszaninę 0,05 mola odpowiedniego halogenku alkilu (chlorek benzylu, chlorooctan etylu, bromek metylu, bromek etylu itp.) oraz 0,055 mola trójfenylofosfiny w 70-100 ml benzenu, toluenu lub ksylenu pozostawia się na 2-3 dni w temperaturze pokojowej lub ogrzewa przez

kilka godzin w temperaturze 100° w naczyniu ciśnieniowym. Po tym czasie otrzymuje się z prawie ilościową wydajnością odpowiedni halogenek fosfoniowy, który sący się i przemywa rozpuszczalnikiem, a następnie suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 50-100 °C.

2. Otrzymywanie reaktywnego ylidu



W kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem, chłodnicę zwrotną z zabezpieczeniem przed wilgocią, wkraplacz oraz nasadkę, przez którą wpuszcza się do aparatury stały strumień suchego azotu, umieszcza się 0,2 mola wodoru sodowego starannie odmytego od oleju mineralnego za pomocą eteru naftowego, po czym w wkraplaczu dodaje się 100 ml suchego sulfotlenku dwumetylowego (DMSO), a następnie uruchamia mieszadło i ogrzewa mieszaninę na łaźni olejowej do temperatury 80 °C, aż do ukończenia wydzielania się wodoru co trwa około 30-60 min. Mieszaninę chłodzi się w łaźni lodowej, po czym dodaje roztwór 0,2 mola suchej soli fosfoniowej w 200 ml suchego DMSO. Po kilkunastu minutach ciemnoczerwony roztwór ylidu w DMSO jest gotowy do użycia.

3. Reakcja Wittiga



Do przygotowanego roztworu ylidu (alkilidenofosforanu) dodaje się 0,2 mola starannie oczyszczonego i wysuszonego związku karbonylowego rozpuszczonego w niewielkiej ilości DMSO, po czym miesza się w temperaturze pokojowej przez 0,5-10 h, lub w temperaturze 60 °C odpowiednio krócej. W celu wydzielenia produktu z mieszaniny poreakcyjnej, wylewa się ją do 300-500 ml wody z lodem, a następnie ekstrahuje kilkakrotnie pentanem, po czym ekstrakt organiczny suszy się siarczanem sodowym, oddestylowuje rozpuszczalnik i oczyszcza produkt przez destylację, krystalizację lub chromatograficznie. Wydajność produktu przekracza 70%.

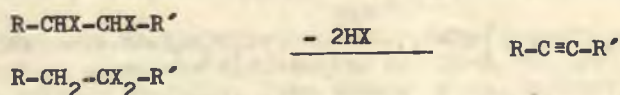
Opisanym sposobem można otrzymać np.: metylenocykloheksan z bromku metylu, trójfenylofosfiny i cykloheksanonu (wyd. 85%, czas reakcji 30 min.), 1-metylostyren z bromku metylu, trójfenylofosfiny i acetofenonu (wyd. 75%, czas reakcji 60 min., temp. 65 °C), 1,4-dwufenylobutadien-1,3 z chlorku benzylu, trójfenylofosfiny i aldehydu cynamonowego (wyd. 70%, czas reakcji 30 min, temperatura pokojowa), cynamonian etylu z bromoctanu etylu, trójfenylofosfiny i aldehydu benzooesowego (ponad 90% wyd., czas reakcji 2 h, temperatura pokojowa) i wiele innych.

5.3. Alkiny

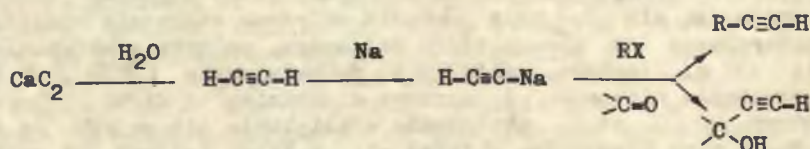
Poza acetylenem inne alkiiny należą do związków dosyć trudno dostępnych ze względu na brak wygodnych metod ich syntezy. W zasa-

dzie godne polecenia są tylko dwie ogólne metody otrzymywania alkinów:

1. Eliminacja dwóch cząsteczek halogenowodoru z wicynalnych lub geminalnych dwuhalogenoalkanów.



2. Alkilowanie acetyleny (reakcja etynyłowania).



Obydwie reakcje zostały w zasadzie omówione w pkt. 5.1 i 5.2, jednak ze względu na duże znaczenie reakcji etynyłowania, warto opisać dokładniej sposób postępowania przy wykonywaniu tej reakcji w skali laboratoryjnej.

Etynyłowanie związków karbonylowych

Aparatura do etynyłowania powinna być ustawiona pod sprawnie działającym wyciągiem i najlepiej za szybą pancerną. Należy również przygotować na wszelki wypadek maskę przeciwgazową i okulary ochronne. Ponieważ niektóre pochodne acetyleny i alkinów (np. ich sole) mogą ulegać wybuchowemu rozkładowi, należy podczas pracy zachować daleko idącą ostrożność. Nie suszyć produktów zasadowymi środkami suszącymi.

W litrowej kolbie trój szyjnej, zaopatrzonej w sprawne mieszadło, rurkę do wprowadzania gazu, termometr do -50°C i rurkę do odprowadzania gazu do wyciągu (napełnioną KOH), skrapla się około 400 ml amoniaku przez zanurzenie jej po szyję w mieszaninie oziębiającej stały CO_2 -metanol i wprowadzenie dosyć silnego strumienia gazowego amoniaku z butli. Następnie dodaje się 0,1 g azotanu żelazowego i wprowadza silny strumień acetyleny, przepuszczonego uprzednio przez dwie płuczki ze stężonym kwasem siarkowym. Od tego czasu utrzymuje się stałą temperaturę w kolbie między -40 a -35°C . Jednocześnie z przepuszczaniem acetyleny dodaje się do kolby małymi kawałkami 0,5 grama atomu sodu (dodając każdą następną porcję sodu dopiero gdy zniknie niebieskie zabarwienie wywołane poprzednią porcją sodu). Po dodaniu całej ilości sodu przepuszcza się jeszcze acetylen, aż do chwili kiedy cały sól ulegnie rozpuszczeniu, a zawartość kolby będzie miała postać jasnoszarej zawiesiny.

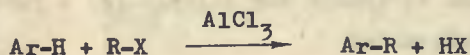
Do tak otrzymanego acetyleny sodowego wkrapla się w czasie 30 min. roztwór 0,5 mola ketonu w 75 ml absolutnego eteru, po czym usuwa łaźnię chłodzącą i miesza zawartość kolby przez 2 h. Następnie odparowuje się amoniak (najlepiej pozwolić aby amoniak odparował przez noc), po czym pozostałość bardzo ostrożnie rozkłada się wodą, stale

energicznie mieszając. Potem zakwasza się 50% kwasem siarkowym i ekstrahuje produkt kilkakrotnie eterem. Połączone ekstrakty eterowe łączą się razem, suszy bezw. siarczanem magnezowym i destyluje, dodając niewielką ilość kwasu bursztynowego. Destylację należy prowadzić pod zmniejszonym ciśnieniem i koniecznie za szybą pancerną.

W reakcji tej można otrzymać: 3-metylobutyn-1-ol-3 z acetonu (wyd. 60%), 1-etynylocykloheksanol z cykloheksanonu (wyd. 80%), 1-etynylocyklopentanol z cyklopentanonu (wyd. 50%), 3-fenylobutyn-1-ol-3 z acetofenonu (wyd. 70%), i inne.

5.4. Węglowodory aromatyczne

W zasadzie jedynym źródłem węglowodorów aromatycznych jest przemysłowa przeróbka ropo- i węglpochodnych. Dotychczas nie opracowano wygodnych metod syntezy węglowodorów aromatycznych. Znanych jest wprawdzie kilka metod dobudowy pierścienia aromatycznego do istniejącego już innego układu aromatycznego, jednak są one tak złożone i wieloetapowe, że nie będą tutaj omawiane. Wydaje się, że można także pominąć wszystkie metody syntezy polegające na usuwaniu grup funkcyjnych z pierścienia aromatycznego, ponieważ najczęściej węglowódor jest dużo łatwiej dostępny niż odpowiednia pochodna funkcyjna. Inne metody, takie jak aromatyzacja pierścieni alicyklicznych lub aromatyzacja alkanów nie mają żadnego znaczenia laboratoryjnego. Mając do dyspozycji przemysłowo otrzymywane węglowodory aromatyczne (benzen, toluen, ksyleny, naftalen itd.), można natomiast bardzo łatwo otrzymać ich homologi przez dobudowę łańcucha alifatycznego w reakcji Friedla i Craftsa:



W reakcji tej można stosować również inne związki o wzorze ogólnym R-X (chlorki acylowe, halogenki niemetalu itp.), przez co jest to jedna z najbardziej ogólnych reakcji w chemii organicznej, umożliwiająca otrzymywanie całej gamy różnorodnych związków aromatycznych.

Alkilowanie benzenu metoda Friedela i Craftsa

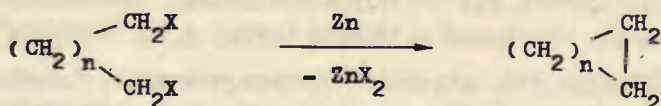
W litrowej kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z CaCl_2 , umieszcza się 5 moli benzenu (suchego i wolnego od tiofenu) oraz 0,1 mola bezw. chlorku glinu, po czym w temperaturze poniżej 20°C wkrapla się 1 mol środka alkilującego (chlorku alkilowego) silnie mieszając i chłodząc kolbę

w mieszaninie lód-sól. Następnie kontynuuje się mieszanie w temperaturze pokojowej, aż do czasu, w którym przestanie się wydzielać chlorowódz (najlepiej jest zostawić alkilowanie na noc), po czym zawartość kolby wylewa się do 50-100 g lodu. Warstwę organiczną przemywa się wodnym roztworem węgla sodowego, aż do odczynu obojętnego, suszy bezwsiarczanem magnezu i frakcjonuje na kolumnie destylacyjnej o odpowiedniej sprawności.

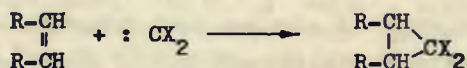
W ten sposób można otrzymać wiele alkilobenzenów z bardzo dobrymi wydajnościami (ponad 70%), na przykład: izopropylobenzen (kumen) z benzenu i dowolnego halogenku propylu lub izopropylu, t-butylobenzen z benzenu i chlorku t-butyłu, cykloheksylobenzen z benzenu i chlorku cykloheksylu, lub cykloheksenu itd.

5.5. Cykloalkany

Prawie wszystkie cykloalkany otrzymuje się syntetycznie, ponieważ w przyrodzie występują one w nieznacznym stopniu, np. cyklopentan, cykloheksan i cykloheptan w ropie naftowej. Niewiele jest także ogólnych metod syntezy cykloalkanów, co powoduje, że poszczególne związki tej klasy otrzymuje się najczęściej bardzo specyficznymi metodami. Jedną z najbardziej ogólnych metod syntezy cykloalkanów jest zamykanie pierścienia przez odszczepienie atomów halogenu z α, ω -dwohalogenoalkanów za pomocą różnych czynników, z których najczęściej jest stosowany specjalnie spreparowany cynk:



Pochodne cyklopropanu otrzymuje się najczęściej w reakcji włączenia karbenu do podwójnego wiązania:



Pochodne cyklobutanu można otrzymać w reakcji dimeryzacji alkenów:

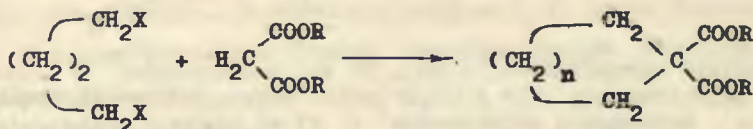


Pochodne cyklopentanu i cykloheksanu można otrzymać przez redukcję odpowiednich pentanonów i cykloheksanonów, zaś najlepszą metodą otrzymywania różnych pochodnych cykloheksanu jest uwodornienie pierścienia

benzenowego w odpowiednich homologach lub pochodnych benzenu. Bardzo ważną metodą otrzymywania układów pierścieniowych jest synteza dienowa (reakcja Dielsa i Aldera), w której można łatwo otrzymać szereg pochodnych cykloheksanu:



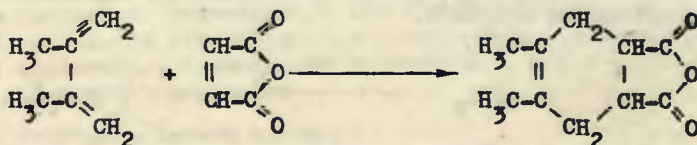
Niektóre pochodne węglowodorów alicyklicznych można również otrzymać w wyniku syntezy malonowej z odpowiednimi α, ω -dwohalogenoalkanami:



Reakcja Dielsa i Aldera

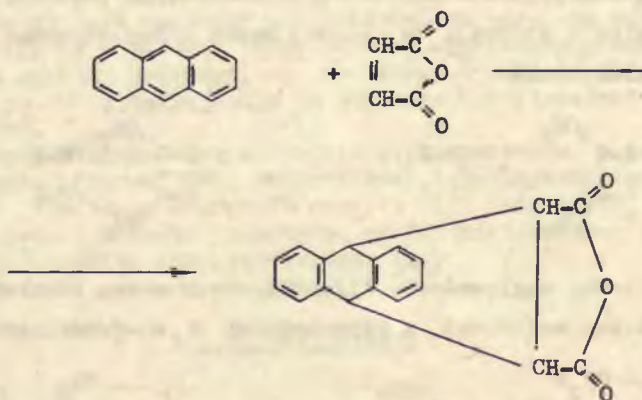
Reakcję cykloaddycji Dielsa i Aldera wykonuje się przez zmieszanie czynnika dienowego i dienofila w odpowiednim stosunku molowym. Jeżeli reakcja nie przebiega szybko i samorzutnie, to substraty ogrzewa się w autoklawie lub pod chłodnicą zwrotną od kilku do kilkunastu godzin w temperaturze 100 °C. W przypadkach, kiedy reakcja ma przebieg burzliwy należy użyć odpowiedniego rozpuszczalnika (najlepiej benzenu). Przedstawiono dalej dwa różne przykłady wykonania reakcji dienowej Dielsa-Aldera.

1. Reakcja 2,3-dwumetylobutadienu-1,3 z bezwodnikiem maleinowym



Do 4 g (0,05 mola) świeżo przedestylowanego 2,3-dwumetylobutadienu-1,3 umieszczonego w kolbie stożkowej dodaje się w jednej porcji 5,5 g (0,05 mola) drobno sproszkowanego bezwodnika maleinowego. Reakcja zachodzi w ciągu kilku minut z wydzieleniem ciepła. Mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej na 0,5-1 h, po czym usuwa się nieprzereagowany bezwodnik maleinowy przez kilkakrotną ekstrakcję wodą. Pozostałe kryształy sączy się i suszy na powietrzu po czym krystalizuje z eteru naftowego. Otrzymuje się z prawie ilościową wydajnością bezwodnik 4,5-dwumetylo-1,2,3,6-czterowodoroftalowy o temp. topn. 78-79 °C.

2. Reakcja antracenu z bezwodnikiem maleinowym



W kolbie okrągłodennej o poj. 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 1,8 g (0,01 mola) czystego antracenu oraz 1,1 g (0,01 mola) bezwodnika maleinowego i 25 ml ksyłenu. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 30 min., po czym nieco studzi i dodaje 0,5 g węgla aktywnego i kilka minut ponownie ogrzewa do wrzenia. Gorący roztwór sączy się przez ogrzany lejek Buchnera, a następnie chłodzi w łaźni lodowej intensywnie mieszając. Wydzielony, drobniekrystaliczny osad sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem i przemywa niewielką ilością zimnego eteru naftowego, dobrze odciska i suszy w eksykatorze próżniowym. Otrzymuje się około 2,2 g, tj. ponad 75% wydajności, bezwodnika 9,10-dwuwodoroantraceno-9,10-endo- α,β -bursztynowego.

7.7-dwuchlorobicyklo-[4.1.0]-heptan (dwuchloronorkaran)

Synteza tego związku jest typowym przykładem włączania karbenu (dwuchlorokarbenu otrzymanego przez 1,1-eliminację chlorowodoru z chloroformu) do podwójnego wiązania.



W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w silne mieszadło, wkraplacz i termometr, umieszcza się 8,2 g (0,1 mola) cykloheksenu, 24 g (0,2 mola) czystego chloroformu i 0,3 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego (katalizator). Następnie przy bardzo energicznym mieszananiu wkrapla się 20 ml 50% roztworu wodnego NaOH, chłodząc przy tym kolbę tak, aby temperatura mieszaniny nie przekraczała 30-40 °C. Po ustaleniu efektu egzotermicznego mieszanie i ogrzewanie kontynuuje się jeszcze przez 2 h, potem mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej i dodaje 20 ml wody. Warstwę organiczną oddziela się w rozdzielaczu, a warstwę wodną przemywa 10-20 ml chlorku metylenu, po czym łączy się ciecze organiczne razem, przemywa rozcieńczonym kwasem solnym, ponownie wodą i suszy chlorkiem wapnia, a następnie destyluje. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika i substratów pozostały dwuchloronorkaran destyluje się

pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując około 10 g (60% wydajności) produktu.

5.6. Reakcje identyfikacyjne węglowodorów

Węglowodory są nierozpuszczalne w wodzie i lotne z parą wodną. Są na ogół lżejsze od wody. Z powodu małej reaktywności nie stosuje się do ich identyfikacji metod chemicznych, z nielicznymi wyjątkami. Wszystkie węglowodory (alkany, alkeny, alkiiny, cykloalkany, areny itd.) najłatwiej jest zidentyfikować na podstawie metod fizycznych i analizy elementarnej. Rozróżnienia węglowodorów można dokonać na podstawie ich reaktywności z bromem, stężonym kwasem azotowym i nadmanganianem potasowym.

1. Reakcja z bromem.

1-2 krople węglowodoru wytrząsa się z kroplą 2% roztworu bromu w CCl_4 . Jeżeli nastąpi natychmiastowe odbarwienie, to może świadczyć o obecności alkenu lub alkinu. Odbarwienie po naświetleniu roztworu lampą kwarcową dają alkanany i cykloalkany, a po ogrzaniu (i dodaniu kawałeczka AlCl_3) - węglowodory aromatyczne. W tych dwóch reakcjach odbarwienia bromu towarzyszy zawsze wydzielanie bromowodoru, który można łatwo wykryć wilgotnym papierkiem wskaźnikowym.

2. Reakcja z kwasem siarkowym

1-2 krople węglowodoru dodaje się ostrożnie do kilku kropli stęż. kwasu siarkowego, po czym energicznie miesza przez wytrząsanie. Węglowodory alifatyczne i aromatyczne nie ulegają zmianie, węglowodory nienasycone natomiast rozpuszczają się w kwasie siarkowym z wydzielaniem ciepła i częściowym lub całkowitym zesmoleniem. Po ostrożnym ogrzaniu próbówki węglowodory aromatyczne rozpuszczają się w stęż. kwasie siarkowym i ulegają sulfonowaniu.

3. Reakcja z kwasem azotowym

1-2 krople węglowodoru miesza się bardzo ostrożnie z 1-2 kroplami dymiącego kwasu azotowego. Węglowodory nienasycone reagują bardzo gwałtownie, dając najczęściej produkty zesmolenia. Węglowodory aromatyczne reagują spokojnie, dając w wyniku reakcji żółto zabarwione nitrozwiązki, węglowodory alifatyczne natomiast nie reagują i nie ulegają żadnej zmianie.

4. Reakcja z nadmanganianem potasowym

Do 2-3 kropli 0,5% roztworu KMnO_4 w wodzie zakwaszonego 1 kroplą 5% kwasu siarkowego dodaje się kroplę węglowodoru i energicznie wytrząsa kilka minut. Węglowodory nienasycone powodują natychmiastowe odbarwienie roztworu, a aromatyczne reagują dopiero po ogrzaniu (łatwiej jeżeli są podstawione łańcuchem alifatycznym). Węglowodory nasycone nie reagują wcale, albo reagują bardzo wolno.

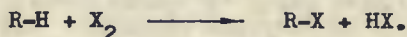
Analiza wyników z tych prób musi być przeprowadzona możliwie wszechstronnie, ponieważ są znane liczne odstępstwa własności chemicznych węglowodorów, znacznie odbiegające od typowych własności danej klasy połączeń. Na przykład niektóre naprężone układy cykliczne reagują tak, jak węglowodory nienasycone, podobnie reagują niektóre węglowodory aromatyczne skondensowane i izolowane. Nie wszystkie jednak alkeny łatwo przyłączają brom.

W przypadku, kiedy metody fizyczne nie rozstrzygają definitywnie struktury, dla węglowodorów aromatycznych można za pomocą opisanych dalej reakcji bromowania, nitrowania, reakcji Friedela i Craftsa, utleniania łańcuchów bocznych itp., otrzymać ich odpowiednie pochodne, które mogą być pomocne w identyfikacji.

5.7. Chlorowcopochodne

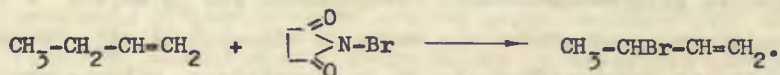
Chlorowcopochodne ze względu na swoją dużą zdolność do ulegania wielu reakcjom chemicznym są jedną z najważniejszych grup związków organicznych. Ze względu na budowę i własności można je podzielić na chlorowcoalkany, chlorowcoalkeny, chlorowcoalkiny, halogenki aromatyczne i halogenki cykloalkilowe. Osobną grupę o specyficznych właściwościach stanowią związki zawierające kilka atomów chlorowca w cząsteczce oraz związki wielofunkcyjne, w których chlorowec znajduje się w cząsteczce w otoczeniu innych grup funkcyjnych, takich jak karbonylowa, karboksylowa, hydroksylowa itd. Znana jest bardzo duża ilość różnych metod wprowadzania atomu chlorowca do związku organicznego, które można z grubsza podzielić na reakcję wymiany, reakcje addycji i inne. Najważniejsze metody wprowadzania chlorowca do związku organicznego to:

1. Chlorowcowanie związków organicznych.



Węglowodory i związki alifatyczne ulegają tej reakcji trudno. W wyniku chlorowania lub bromowania rednikowego alkanów powstaje zwykle złożona mieszanina jedno, dwu i wielopodstawionych chlorowcopochodnych oraz wiele różnych produktów, powstałych w wyniku rozpadu łańcucha węglowego. Stosunkowo łatwo ulegają chlorowaniu i bromowaniu w pozycji α związ-

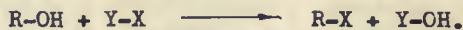
ki mające grupy elektronoakceptorowe (np. kwasy karboksylowe, ketony itp.). Oprócz chloru i bromu stosuje się do chlorowcowania niektóre ich pochodne, takie jak N-chloro czy N-bromoamidy i imidy, chlorek sulfurylu, i inne. W przypadku jodu i fluoru nie można przeprowadzać bezpośredniego chlorowcowania ze względu na małą aktywność jodu i zbyt agresywne działanie fluoru, któremu towarzyszy zwykle daleko idąca destrukcja łańcucha węglowego, a reakcja jest trudna do kontroli. Chlorowcowanie węglodorów aromatycznych może przebiegać według mechanizmu podstawienia elektrofilowego i wówczas następuje podstawienie w pierścieniu aromatycznym, lub według mechanizmu rodnikowego i wtedy chlorowcowaniu ulega łańcuch boczny, a w drastycznych warunkach można spowodować przyłączenie chlorowca do pierścienia i otrzymuje się odpowiednie pochodne całkowicie schlorowanego cykloheksanu. Chlorowcowanie alkenów za pomocą N-bromoimidu kwasu bursztynowego powoduje wprowadzenie chlorowca w pozycję alilową:



Reakcjom bezpośredniego chlorowcowania towarzyszą zwykle uboczne reakcje utleniania i inne reakcje uboczne, które powodują, że stosuje się je prawie wyłącznie do związków aromatycznych i niektórych prostych związków alifatycznych.

2. Wymiana grupy OH na halogen

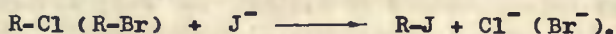
Jest to najważniejszy sposób otrzymywania chlorowcopochodnych alkilowych ze względu na łatwą dostępność wielu alkoholi:



Reakcję wymiany przeprowadza się za pomocą halogenowodorów (gazowych, w roztworach niewodnych i w wodzie), a także halogenków fosforu (PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , PBr_3) i siarki (SOCl_2 , SCl_2 , SO_2Cl_2). Ponieważ reakcja między alkoholem i halogenowodorem jest reakcją odwracalną, stosuje się duży nadmiar halogenowodoru oraz substancje wiążące wodę (kwas siarkowy, bezw. CaCl_2 , ZnCl_2 itp.).

3. Wymiana halogenu (lub pseudohalogenu) na inny halogen

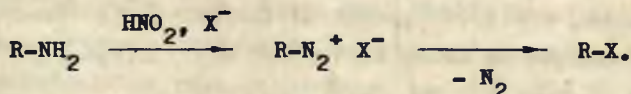
Reakcja ta umożliwia otrzymywanie chlorowcopochodnych trudno dostępnych w innych reakcjach. W ten sposób można na przykład otrzymywać z chlorków alkilowych odpowiednie fluorki, jodki lub bromki:



Reakcję tę wykonuje się najczęściej w acetonie, w którym jodek potasowy jest znacznie lepiej rozpuszczalny niż chlorek potasowy, dzięki czemu równowaga reakcji jest przesunięta na korzyść produktu. Wymianę chloru na fluor przeprowadza się zwykle w podwyższonej temperaturze w glikolach lub dwumetyloformamidzie (DMFA). Bardzo często stosuje się do tej reakcji tosyłany odpowiednich alkoholi.

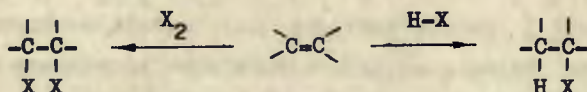
4. Wymiana grupy aminowej na chlorowec

Reakcja ta ma duże znaczenie w syntezie chlorowcopochodnych szeregu aromatycznego, gdzie aminy są częściej znacznie łatwiej dostępne niż odpowiednie chlorowcopochodne. Przeprowadza się ją zwykle w dwóch etapach: najpierw przekształca się aminę w odpowiednią sól dwuazoniową, a następnie przekształca się ją w odpowiednią chlorowcopochodną (reakcja Sandmeyera). W szeregu alifatycznym wykonuje się tę reakcję jednocześnie ze względu na nietrwałość soli dwuazoniowej, za pomocą chlorku lub bromku nitrozyłu, albo przez działanie na aminę alifatyczną mieszaniną kwasu azotowego i kwasu solnego lub bromowodorowego o dużym stężeniu.



5. Addycja halogenu lub halogenowodoru do związków nienasyconych

Alkeny i alkiiny mogą przyłączać halogen lub halogenowódor z wytworzeniem całej gamy różnych chlorowcopochodnych:

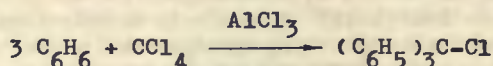


Przyłączenie ma charakter elektrofilowy, tzn. czynnik atakujący ma ładunek dodatni, wobec czego przebiega zgodnie z regułą Markownikowa czyli atom wodoru przyłącza się do atomu węgla związanego z największą

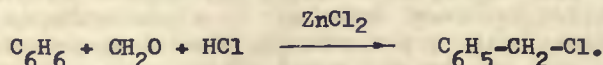
liczbą atomów wodoru. Dodatek katalizatora rodnikowego zmienia mechanizm reakcji i kierunek przyłączenia.

6. Inne metody wprowadzania chlorowca

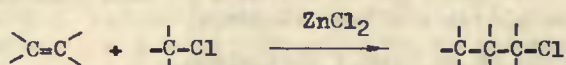
Szereg pochodnych chlorowcowych można otrzymać w reakcjach typu Friedela i Craftsa związków aromatycznych z polichlorowcoalkanami



Inną ważną reakcją jest chlorometylowanie związków aromatycznych:



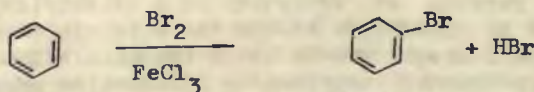
Szereg chlorowcopochodnych alifatycznych o powiększonym łańcuchu węglowym można otrzymać w wyniku przyłączenia chlorowcoalkanów do alkenów, lub w reakcji telomeryzacji alkenów z czterochlorkiem węgla:



Pewne znaczenie preparatywne ma wymiana grupy karboksylowej na chlorowiec (reakcja Hunsdieckera), która polega na działaniu halogenem na sole srebrne lub rtęciowe kwasów karboksylowych:



Bromobenzen (bromowanie związku aromatycznego)



W kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem (najlepiej KPG), wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną, której górny koniec jest podłączony do urządzenia absorbującego bromowodór, umieszcza się 78 g (1 mol) benzenu i 1-2 g proszku żelaza, po czym dodaje się jednocześnie mieszając kilka kropli bromu z wkraplacza. Następuje egzotermiczna reakcja, której towarzyszy wydzielanie bromowodoru i odbarwienie roztworu. Jeżeli reakcja nie rozpocznie się samorzutnie, to należy kolbę lekko ogrzać. W żadnym wypadku nie można wkraplać pozostałej ilości bromu zanim reakcja nie będzie w sposób widoczny zapoczątkowana. Do reagującej mieszaniny dodaje się powoli 120 g (0,75 mola) bromu z taką szybkością, aby reakcja przebiegała spokojnie. Po zakończeniu wkraplania miesza się zawartość kolby jeszcze godzinę, ogrzewając ją na łaźni wodnej. Po tym czasie wydzielanie bromowodoru kończy się i mieszaninę można poddać przeróbce w celu wydzielenia

produktów reakcji. Najlepiej jest poddać ją destylacji z parą wodną, którą prowadzi się aż do chwili, w której będzie destylowała sama woda. Warstwę organiczną destylatu oddziela się w rozdzielaczu, po czym suszy jak najmniejszą ilością chlorku wapniowego i destyluje zbierając frakcję wrzącą w zakresie 150-170 °C, którą można poddać ponownej destylacji otrzymując w wyniku 65-70 g bromobenzenu o temperaturze wrzenia 153-157 °C z wydajnością 55-60%.

Pozostałość po destylacji stanowi p-dwubromobenzen, który można oczyścić przez krystalizację z alkoholu (temp. topn. 86 °C).

Według podobnej procedury można bromować większość związków aromatycznych utrzymując temperaturę bromowania na możliwie jak najniższym poziomie (ale takim, aby reakcja przebiegała wyraźnie!). Substancje stałe najlepiej jest bromować w odpowiednim rozpuszczalniku (CCl₄). W rozpuszczalniku prowadzi się również bromowanie bardzo reaktywnych związków aromatycznych (acetanilidy najlepiej w kwasie octowym, fenole w CCl₄). Jeżeli reakcja bromowania przebiega bardzo energicznie, to należy obniżyć temperaturę stosując łańczie chłodzące (czasami nawet poniżej 0 °C). Nie używa się wówczas tak dużego nadmiaru bromu. Produkty bromowania wydziela się zawsze przez wylanie mieszaniny poreakcyjnej do zimnej wody z lodem, po czym susznie warstwę organiczną i destylację lub krystalizację.

Wymiana grupy OH na brom w alkoholach



W kolbie trójściennej zaopatrzonej w mieszadło, termometr wkrapacz i chłodnicę zwrotną umieszcza się 1 mol odpowiedniego alkoholu, po czym przy energicznym chłodzeniu i mieszaniu, w temperaturze poniżej 10 °C, dodaje się 0,5 mola stężonego kwasu siarkowego (dla alkoholi II i III rzędowych dodatek kwasu jest zbędny), a następnie 1,5 mola bromowodoru w postaci 48% roztworu wodnego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez godzinę, po czym zamienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną i oddestylowuje się lotny bromek alkilu, aż do momentu, w którym nie będą się skraplać oleiste kropelki związku organicznego. Trudno lotne bromki alkilowe najlepiej jest destylować bezpośrednio z mieszaniny strumieniem pary wodnej. Warstwę bromku w destylacie oddziela się w rozdzielaczu, przemywa roztworem wodorowęglanu sodu, następnie wodą i po wysuszeniu chlorkiem wapniowym destyluje przy użyciu kolumny Vigreux, w razie potrzeby pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się bromki alkilowe z wydajnościami lepszymi niż 70%.

W podobny sposób można otrzymywać chlorki alkilowe w reakcji 1 mola alkoholu z 2 molami stężonego kwasu solnego i 1-2 moli bezw. chlorku cynku. Chlorek tert-butylu otrzymuje się przez proste zmieszanie i wytrząśnięcie tert-butanolu z trzykrotnym nadmiarem molo- wym stężonego kwasu solnego. Początkowo homogenna mieszanina rozwarstwia się w ciągu kilkunastu minut i dolna warstwa stanowi chlorek tert-butylu, który po typowej przeróbce poddaje się destylacji.

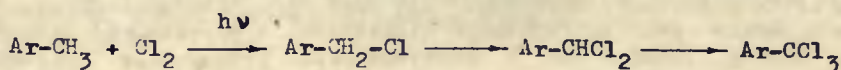
Jodek izopropylu (wymiana grupy OH na J



W kolbie kulistej o poj. 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 25 g (0,4 mola) alkoholu izopropylowego i 6 g czerwonego fosforu, po czym ogrzewa się mieszaninę do łagodnego wrzenia i po usunięciu łaźni grzejnej, dodaje przez chłodnicę niewielkimi porcjami 50 g jodu. Momentalnie następuje energiczna reakcja, którą kontroluje się odpowiednim tempem dodawania jodu. Po dodaniu całej ilości jodu ogrzewa się mieszaninę do wrzenia przez 15 minut, a następnie dodaje przez chłodnicę 100 ml wody, po czym wymienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną i destyluje zawartość kolby aż do czasu, w którym przestanie destylować substancja organiczna. Dolną warstwę destylatu oddziela się w rozdzielaczu i przemywa kolejną równą objętością zimnego stęż. kwasu solnego, wodą, roztworem wodorowęglanu sodu i wodą, po czym suszy bezw. chlorkiem wapnia i destyluje zbierając frakcję wrzącą w zakresie 98-100 °C. Otrzymuje się 56 g (80% wydajności) jodku izopropylu.

W podobny sposób można otrzymać inne jodki alkilowe, stosując odpowiedni alkohol. Niższe jodoalkany wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej identycznie jak jodek izopropylu, wyższe natomiast jodoalkany najlepiej jest wydzielać przez ekstrakcję eterem. W tym celu mieszaninę poreakcyjną wylewa się do 100-200 ml zimnej wody, oddziela się warstwę organiczną, a warstwę wodną ekstrahuje się jedną porcją 50-100 ml eteru. Ekstrakt eterowy łączy się następnie z warstwą organiczną, suszy siarczanem sodowym i po oddestylowaniu eteru, destyluje produkt pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem.

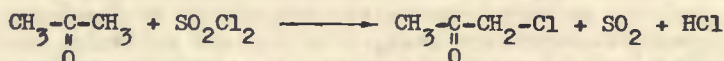
Rodnikowe chlorowanie związków aromatycznych



W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, mieszadło, rurkę do wprowadzania chloru (lub wkraplacz do bromu) oraz sprawną chłodnicę zwrotną, której górny koniec jest podłączony do absorbera halogenowodoru umieszcza się 1 mol węglowodoru i ogrzewa go do wrzenia za pomocą odpowiedniej łaźni. Kolbę nasświetla się dodatkowo silną lampą żarową (500 W), a najlepiej jest użyć rurnikowej lampy rtęciowej, zanurzonej bezpośrednio w mieszaninie do chlorowcowania. Po włączeniu oświetlenia rozpoczyna się przepuszczanie silnego strumienia chloru (lub wkrapla się brom), tak aby następowała całkowita reakcja i w chłodnicy nie pojawiało się zabarwienie od nadmiaru halogenu. Koniec chlorowania poznaje się po osiągnięciu spodziewanego przyrostu masy, albo przez kontrolę analityczną procesu (np. chromatografia gazowa, pomiar współczynnika załamania światła, gęstości itp.). Bromowanie prowadzi się najczęściej w stosunku molowym bromu do węglowodoru niższym od 1, ponieważ brom jest zwykle dużo droższy niż odpowiedni węglowódor, a w ten sposób unika się produktów wielohalogenowania. Po zakończeniu reakcji poddaje się mieszaninę destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem średnio sprawnej kolumny destylacyjnej. W ten sposób można otrzymać

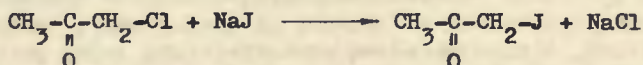
chlorki i bromki benzylu, ksylilu, benzylidenu, benzylidynu oraz ich pochodne podstawione w pierścieniu (nitro, chloro itp.) z wydajnościami ponad 70%. Bromowanie korzystniej jest prowadzić w odpowiednim rozpuszczalniku (suchy CCl_4 , benzen).

Chloroaceton (chlorowanie chlorkiem sulfurylu)



W kolbie trój szyjnej o poj. 500 ml zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, termometr i rurkę odprowadzającą gazy, zabezpieczoną od wilgoci, umieszcza się 174 g (3 mole) acetonu, po czym chłodząc na łaźni lodowej dodaje się porcjami 34 g (0,25 mola) chlorku sulfurylu w czasie 1-2 h. Po wkropleniu całej ilości chlorku sulfurylu miesza się zawartość kolby jeszcze pół godziny w temp. około 10°C , a następnie oddestylowuje się nadmiar acetonu pod lekko zmniejszonym ciśnieniem (100-200 mm Hg), a pozostałość przemywa nasyconym roztworem kwaśnego węglaanu sodu, suszy bezw. chlorkiem wapnia i destyluje stosując kolumnę Vigreux. Otrzymuje się ok. 15 g (70% wydajności) chloroacetonu o temp. wrzenia $116-120^\circ\text{C}$.

Jodoaceton (wymiana Cl na J)



W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło, umieszcza się 0,75 mola drobnosproszkowanego jodku sodu i 500 ml acetonu, po czym uruchamia się mieszadło i wkrapla 0,5 mola chloroacetonu. Następnie kontynuuje się mieszanie aż do zaprzestania wydzielania NaCl , co trwa zwykle kilka godzin, po czym sączy się osad soli nieorganicznych, odparowuje przesącz pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszcza się w równej ilości eteru i odbarwia przez przemywanie roztworem tiosiarczanu sodu. Odbarwiony ekstrakt eterowy suszy się bezw. siarczanem sodu lub magnezu, eter odparowuje, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się jodoaceton z wydajnością ponad 75%.

W podobny sposób można otrzymać inne jodki, stosując odpowiednie chloro lub bromopochodne. Reakcja przebiega bardzo łatwo ze związkami α -halogenokarbonyłowymi. Chlorki i bromki alkilowe ulegają tej reakcji znacznie trudniej i do jej zakończenia stosuje się dłuższe ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną (kilka, kilkanaście godzin), a czasami stosuje się wyżej wrzący rozpuszczalnik (metylo etylo keton, dwumetyloformamid).

5.7.1. Reakcje identyfikacyjne chlorowc pochodnych

Chlorowc pochodne organiczne mogą występować we wszystkich stanach skupienia. Są nierozpuszczalne w wodzie, dobrze natomiast rozpuszczają się w większości rozpuszczalników organicznych. Większość z tej klasy związ-

ków jest lotna z parą wodną. Jakościowe wykrycie obecności chlorowca (z wyjątkiem fluoru) umożliwia prosta próba Beilsteina, która polega na wprowadzeniu do płomienia palnika gazowego, uprzednio wyżarzonego drutu miedzianego zanurzonego w badanym związku. W obecności chlorowca płomień palnika barwi się na intensywnie zielony kolor. Chlorowco-pochodne aromatyczne odbiegają wyraźnie swoją reaktywnością od halogenków alkilowych i nie dają typowych reakcji, polegających na odszczepieniu halogenu w alkoholowym roztworze KOH lub AgNO_3 . W razie niepowodzenia w ustaleniu ich struktury metodami fizycznymi, można z nich otrzymać szereg pochodnych w reakcjach nitrowania, utleniania itp., typowych dla układów aromatycznych.

Halogenki alkilowe dają typowe reakcje odszczepienia chlorowca w roztworach KOH lub AgNO_3 . Można je również łatwo przeprowadzić w związki magnezoorganiczne, które z izocyjanianami fenylu lub naftyłu dają odpowiednie anilidy lub α -naftalidy. Identyfikacja wielochloropochodnych metodami chemicznymi jest trudna i opiera się głównie na analizie elementarnej i metodach fizycznych.

1. Reakcja z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu

2-3 krople badanej substancji (lub szczyptę ciała stałego) ogrzewa się przez 15 min. z 2 ml 0,5 N roztworu KOH w alkoholu etylowym. Większość halogenków alkilowych daje krystaliczny osad halogenku potasu, w którym można wykryć rodzaj halogenku metodami znanymi z analizy jakościowej anionów.

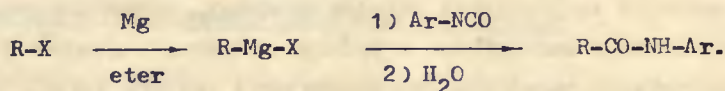
2. Reakcja z alkoholowym roztworem azotanu srebra

2-3 krople badanego związku wytrząsa się z 2 ml nasyconego, alkoholowego roztworu azotanu srebra. Jodki alkilowe dają prawie natychmiast osad AgJ , bromki reagują zwykle po 2-5 min., a chlorki na zimno dają bardzo słabą reakcję, ale po podgrzaniu do wrzenia wydzielają również obfity osad AgCl . Należy przy tym zwrócić uwagę na fakt, że reaktywność halogenków różni w szeregu: I-rz. < II-rz. < III-rz., co trzeba brać pod uwagę przy próbie oceny rodzaju chlorowca.

3. Anilidy i α -naftalidy

W małej kolbce kulistej przygotowuje się związek magnezoorganiczny z badanego chlorowcozwiązku, w sposób zbliżony do omawianego w rozdziale poświęconym otrzymywaniu i reakcjom związków metaloorganicznych. Do otrzymanego roztworu eterowego związku magnezoorganicznego dodaje się porcjami odpowiednią ilość (oszacować!) izocyjanianu fenylu lub naftyłu rozpuszczoną w niewielkiej ilości suchego eteru. Mieszaninę wytrząsa się kilkanaście minut, po czym dodaje porcjami nadmiar (20-30 ml) 1 N kwasu solnego, chłodząc kolbkę w łaźni lodowej. Mieszaninę przenosi się do rozdzielacza, oddziela się warstwą eterową, suszy ją

bezw. siarczanem magnezu i odparowuje eter na wyparce rotacyjnej. Pozostałość w kolbie stanowi odpowiedni anilid lub naftalid powstały w wyniku reakcji:



Surowy anilid krystalizuje się z alkoholu, benzenu lub eteru naftowego i po wysuszeniu oznacza temperaturę topnienia, po czym porównuje ją z danymi tablicowymi i znajduje odpowiednie R.

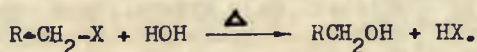
5.8. Alkohole i fenole

Sposoby otrzymywania alkoholi i fenoli najczęściej stosowane w laboratorium można podzielić na reakcje:

- wymiany,
- redukcji związków karbonylowych,
- redukcji epitlenków,
- zmiany łańcucha węglowego,
- epoksydowania i hydroksylowania alkenów.

Reakcje wymian

Wymiana chlorowca

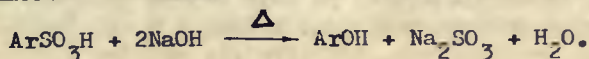


W szeregu alifatycznym reakcja ta jest stosowana rzadko, ponieważ chlorowcopochodne są przeważnie trudniej dostępne niż odpowiednie alkohole. Poza tym woda jest odczynnikiem o słabej nukleofilowości i hydroлізуje tylko bardzo reaktywne halogenki alkilowe. Dodanie mocnych zasad zaś powoduje niepożądane reakcje uboczne, w wyniku których powstają etery, alkeny i alkiны, zanieczyszczając produkt hydroлізу.

Reakcja ma zastosowanie do hydroлізу dostępnych i łatwo hydroлізуjących halogenków aryloalkilowych.

Halogenki aryłowe hydroлизują trudno z wyjątkiem związków mających grupy silnie elektronoakceptorowe, jak np. p-chloronitrobenzen lub 2,4-dwunitrochlorobenzen.

Wymiana grupy sulfonowej



Stapianie soli arylosulfonowych z wodorotlenkiem sodu ma duże znaczenie techniczne do otrzymywania fenoli:

Wymiana grupy dwuazoniowej (reakcja zagotowania). Podczas ogrzewania wodnych roztworów soli arylo-dwuazoniowych ulegają one rozkładowi z wydzieleniem azotu i tworzeniem odpowiednich fenoli.



Pomimo nie najlepszych wydajności reakcja ma zastosowanie do otrzymywania fenoli niedostępnych w inny sposób.

Analogiczna reakcja alifatycznych soli dwuazoniowych nie ma zastosowania w syntezie.

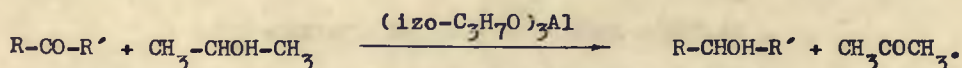
Redukcja związków karbonylowych

Redukcja za pomocą metali. Właściwości redukcyjne mają tylko metale nieszlachetne. Metale alkaliczne redukują nawet mało reaktywne związki karbonylowe. Sodu w alkoholu używa się tylko do redukcji estrów kwasów karboksylowych (metoda Bouveaulta i Blanca). Reakcję prowadzi się w nadmiarze wrzącego rozpuszczalnika odpowiednio dawkując sól lub roztwór estru. Do reakcji najdogodniejsze są alkohole nie reagujące łatwo z sodem, jak izopropanol lub cykloheksanol. W warunkach tej reakcji ketony redukują się do alkoholi drugorzędowych.

Magnez i glin reagują tylko z aldehydami i ketonami. Inne metale jak cynk, cyna, żelazo redukują w środowisku kwaśnym lub silnie zasadowym (Zn).

Katalityczne uwodornienie. Redukcja wodorem, najczęściej wobec niklu Raneya, platyny i palladu, daje dobre wyniki przy zastosowaniu dość wysokich ciśnień (ok. 100 atm), dlatego rzadko jest stosowana w laboratorium.

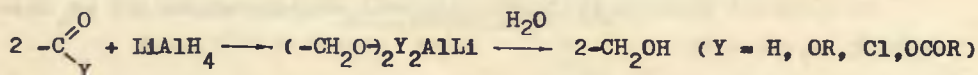
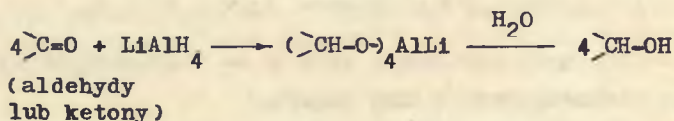
Redukcja Meerweina, Ponndorfa i Verleya. Redukcja ketonów izopropanolem wobec izopropanolanu glinu prowadzi do alkoholi drugorzędowych



Redukcja kompleksowymi wodorkami metali. Jest to najlepsza metoda redukcji związków karbonylowych. Przebiega ona przeważnie w bardzo

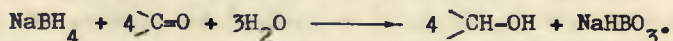
łagodnych warunkach (temp. pokojowa) i pozwala otrzymać z wysokimi wydajnościami alkohole nawet z mało reaktywnych pochodnych karbonylowych.

Najaktywniejszym czynnikiem redukcyjnym jest glinowodorek litowy, który reaguje w łatwy sposób wszystkie połączenia karbonylowe.



Dalszą zaletą glinowodoru litowego jest jego rozpuszczalność w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, jak eter, tetrahydrofuran, dioksan. Wadą - duża wrażliwość na wilgoć i tlen.

Borowodorek sodowy jest łagodniejszym środkiem redukcyjnym. Redukuje aldehydy i ketony, lecz nie redukuje kwasów ani estrów. Nie redukuje też znajdujących się w cząsteczce związku karbonylowego grup funkcyjnych narażonych na redukcję, takich jak nitrowe, amidowe, nitylowe, wiązania nienasycone i inne. Ta selektywność działania jest cenną właściwością borowodoru sodowego.



Borowodorek sodowy w roztworach obojętnych i zasadowych reaguje z wodą tak wolno, że reakcję redukcji, która zachodzi dość szybko, można prowadzić w roztworach wodnych, co stanowi wielką jego zaletę.

Reakcja Cannizzaro. Aldehydy aromatyczne i inne aldehydy nie mające wodoru przy węglu α pod wpływem stężonych wodnych lub alkoholowych roztworów alkilów ulegają reakcji dysproporcjonowania, w wyniku czego jedna cząsteczka aldehydu redukuje się do alkoholu a druga utlenia do kwasu

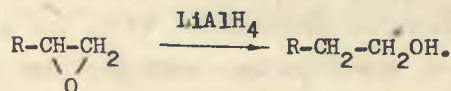


W celu podniesienia wydajności alkoholu prowadzi się tzw. "krzyżową" reakcję Cannizzaro, polegającą na dodaniu aldehydu mrówkowego jako reduktora.



3. Redukcja epitlenków

Epitlenki poddane redukcji wodorkiem litowoglinowym dają alkohole pierwszorzędowe.

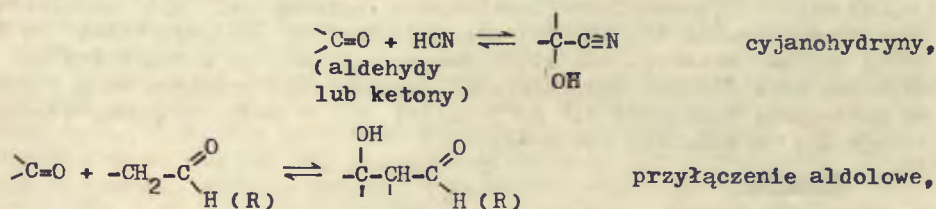


4. Reakcje ze zmianą łańcucha węglowego

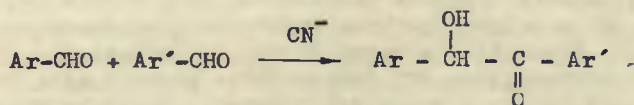
Reakcje związków metaloorganicznych. Alkohole pierwszo- drugo- i trzeciorzędowe otrzymuje się w reakcjach związków metaloorganicznych (głównie Grignarda) z aldehydami, ketonami, estrami kwasów karboksylowych i epoksydami. Reakcje te są omówione w rozdz. 5.16.

Alkohole acetylenowe otrzymuje się z pochodnych sodowych alkinów (patrz rozdz. 5.3).

Reakcje przyłączenia do grup karbonylowych. Reakcje związków karbonylowych ze związkami zawierającymi wiązanie C-H o charakterze kwaśnym służą do otrzymywania alkoholi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych zawierających inne grupy funkcyjne.



Aldehydy aromatyczne pod wpływem cyjanków alkalicznych, najczęściej w roztworze wodnym, ulegają kondensacji do α -hydroksyketonów (benzoin)



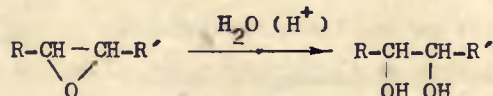
Reakcje przegrupowania

Przykładem tego typu reakcji jest przegrupowanie Claisena, w wyniku którego z eterów alkilowych fenoli powstają podstawione fenole.



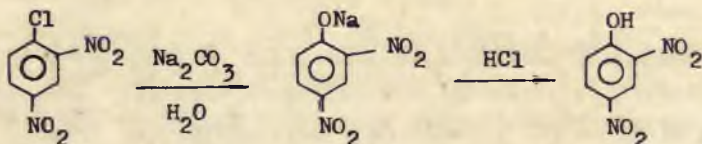
5. Epoksydowanie i hydroksylowanie alkenów

Alkeny utleniane tlenem, nadtlakiem wodoru lub nadkwasami tworzą epitlenki (pierścienie oksirany), które pod wpływem rozcieńczonych roztworów kwasów i zasad tworzą trans-glikole



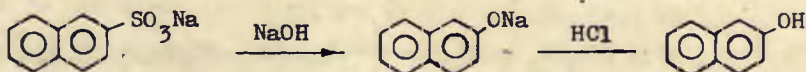
Hydroksylowanie alkenów nadmanganianem potasu lub czterotlenkiem osmu prowadzi wyłącznie do cis glikoli.

2,4-Dwunitrofenol (wymiana Cl na OH)



Roztwór 6,3 g bezwodnego węgla sodu w 50 ml wody i 5,0 g (0,025 mola) 2,4-dwunitrochlorobenzenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrótną do wrzenia dopóki olej nie przejdzie do roztworu (około 24 h.). Żółty roztwór zakwasza się stęż. kwasem solnym i po ostygnięciu wydzielony krystaliczny dwunitrofenol odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu. Wydajność 4,6 g. T.t. 114 °C. W razie potrzeby krystalizuje się z alkoholu lub wody.

2-Naftol

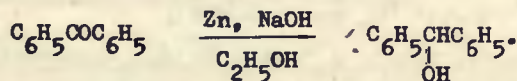


W miedzianym, niklowym lub żelaznym tyglu poj. ok. 100 ml ogrzewa się 0,75 mola wodorotlenku sodu lub potasu z 3 ml wody do temp. 280 °C i dodaje się powoli 0,044 mola dokładnie sproszkowanego 2-naftalenosulfonianu sodu wolnego od węglanów i związków nierozpuszczalnych w wodzie (groźba pienienia). Stop miesza się termometrem umieszczonym w metalowej pochwie wypełnionej wysokoprężną cieczą (olej mineralny) i powoli (w ciągu 20 min.) podnosi się temperaturę do ok. 320 °C utrzymując w tej temperaturze przez 5 min. Szybko wylewa się na żelazną blachę z zagiętymi brzegami. Zastygłą masę kruszy się, rozpuszcza w wodzie, zakwasza stęż. roztworem kwasu solnego i pozostawia na noc. Wydzielony osad odsącza się, przemywa wodą, suszy i krystalizuje z wody. T.t. 122-123 °C. Wydajność 80%.

Przedstawiono dalej kilka przykładów fenoli, które można otrzymać w analogiczny sposób. W nawiasach podano kolejno: temperaturę, w której

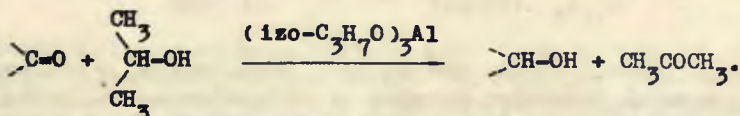
β -fenyloetanol (80%), tetradekanol-1 (85%), etylenoacetal 3-okso-
butanolu (60%), 1.10-dwuhydroksydekan (75%).

Benzhydrol

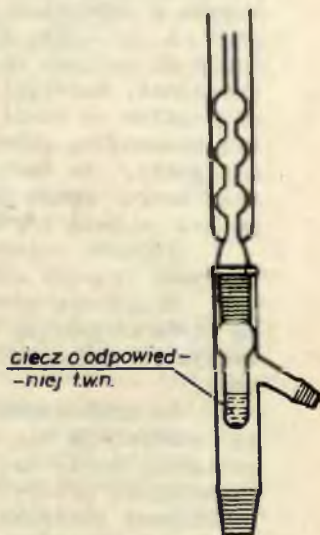


W kolbie kulistej o poj. 0,5 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne umieszcza się 20 g wodorotlenku sodowego, 200 ml alkoholu etylowego (rektyfikatu), 18,3 g (0,1 mola) benzofenonu i 20 g pyłu oynkowego. Po włączeniu mieszadła następuje łagodnie egzotermiczna reakcja, w wyniku czego temperatura mieszaniny wzrasta do ok. 70°. Po 2-3 h mieszania zawartość kolby sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad na sączku (Zn + ZnO) przemywa się dwukrotnie gorącym alkoholem (po ok. 10 ml). Przesącz wlewa się, mieszając, do 1 l wody z lodem, w której rozpuszczono 45 ml stężonego kwasu solnego, przy czym wydziela się benzhydrol w postaci białych kryształów. Po 2 h odsącza się go, przemywa wodą i suszy na powietrzu. Otrzymuje się ok. 16 g (87%) surowego produktu o t.t. 58-63°C, wystarczająco czystego do wielu syntez. Oczyszcza się go przez krystalizację z metanolu.

Redukcja ketonów i aldehydów metoda Meerweina, Ponnordfa i Verleva



W dokładnie osuszonej aparaturze do destylacji, zaopatrzonej w 60-cm kolumnę Vigreux lub, lepiej w nasadkę Hahna (rys. 5.8/1), ogrzewa się na łaźni grzejnej 0,2 mola związku karbonylowego i 0,2 mola im roztworu izopropanolu glinowego w absolutnym izopropanolu. Temperaturę łaźni grzejnej reguluje się tak, aby szybkość destylacji wynosiła 5 kropli na minutę. Nasadkę Hahna napełnia się etanolem i oddestylowuje powstający w wyniku redukcji aceton w mieszaninie z izopropanolem, aż do chwili zakończenia reakcji. Kenieo reakcji sprawdza się, wstrząsając po upływie kilku godzin od czasu do czasu kilka kropli destylatu z 5 ml zakwaszonego kwasem solnym roztworu wodnego 2,4-dwunitrofenylohydrazyny (0,1 g w 100 ml 2 n HCl): jeśli w destylacie jest jeszcze aceton, to wycępuje zmętnienie lub wytrąca się osad. W razie ujemnej próby ogrzewa się mieszaninę reagującą jeszcze 15 min. do silnego wrzenia i powtarza próbę. Gdyby w dalszym ciągu nie nastą-



Rys.5.8/1. Nasadka Hahna

piło już zmętnienie, należy oddestylować główną ilość izopropanolu pod słabo zmniejszonym ciśnieniem, a do pozostałości dodać po 500 g lodu na 1 mol użytego izopropanolu glinowego i następnie zhydrolizować za pomocą 550 ml ochłodzonego lodem 6 n kwasu siarkowego lub solnego. Mieszaninę ekstrahuje się eterem, roztwór eterowy przemywa się jeden raz wodą, suszy siarczanem sodowym, odparowuje rozpuszczalnik i pozostałość krystalizuje lub destyluje.

W przypadku związków nienasyconych nie umieszcza się związku karbonylowego w kolbie, lecz rozpuszcza porcje po 0,1 mola w ok. 100 ml absolutnego izopropanolu i wkrapla w ciągu 6 h. do wrzącego roztworu izopropanolu, oddestylowując jednocześnie mieszaninę acetonu i izopropanolu. Po upływie około godziny od zakończenia wkraplania związku karbonylowego próba na aceton jest najczęściej ujemna.

W skali półmikro używa się trzykrotnej ilości molowej izopropanolu glinowego; redukcja wówczas trwa godzinę.

Stosując ten przepis otrzymuje się: trójchloroetanol z chloralu (t.t. 17 °C, wyd. 80%), trójbromoetanol z bromalu (t.t. 80 °C, wyd. 75%), alkohol cynamonowy z aldehydu cynamonowego (t.t. 34 °C, wyd. 75%), alkohol o-nitrobenzylowy z aldehydu o-nitrobenzoesowego (t.t. 74 °C, wyd. 90%), alkohol p-nitrobenzylowy z aldehydu p-nitrobenzoesowego (t.t. 93 °C, wyd. 90%), alkohol m-nitrobenzoesowy z aldehydu m-nitrobenzoesowego (t.t. 27 °C, wyd. 70%), m-nitrofenylometylokabolinol z m-nitroacetofenonu (t.t. 62 °C, wyd. 60%), 1-fenylbuten-1-ol-3 z benzylidenoacetonu (t.t. 39 °C, wyd. 90%), (-)-Mentol i (+)-neomentol z (-)-mentonu (70%).

Redukcja związków karbonylowych glinowodorkiem litowym

W kolbie stożkowej poj. 200 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, nasadkę dwuszyjną, wkraplacz i chłodnicę zakończoną rurką z chlorkiem wapniowym, umieszcza się 50 ml absolutnego eteru (nie zawierającego śladów nadtlenu) oraz potrzebną do redukcji ilość glinowodorku litowego (tabela 5.8/1) z 10-proc. nadmiarem i wkrapla, stale mieszając, roztwór 0,05 mola zredukowanej substancji w 20 ml absolutnego eteru, z taką szybkością, aby zachować kontrolę nad reakcją i aby eter wrzał umiarkowanie. Po zakończeniu wkraplania miesza się jeszcze 4 h lub ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu godziny. Następnie chłodzi się wodą z lodem i mieszając, rozkłada bardzo ostrożnie (kropla za kroplą) wodą z lodem dopóty, dopóki wydziela się wodór, a potem dodaje się 25 ml 10-proc. kwasu siarkowego; rozpuszcza się wówczas osad wodorotlenku glinowego. Warstwę organiczną oddziela się w rozdzielaczu, wodną ekstrahuje jeszcze trzykrotnie eterem. Ekstrakty eterowe przemywa się nasyconym roztworem soli kuchennej, suszy siarczanem sodowym i destyluje.

W przypadku otrzymywania amin rozkład prowadzi się za pomocą dokładnie obliczonej ilości wody. Wytrącony wodorotlenek glinowy odsącza się, miesza jeszcze raz dokładnie z eterem i odsącza ponownie; roztwór eterowy destyluje się po uprzednim wysuszeniu wodorotlenkiem sodu.

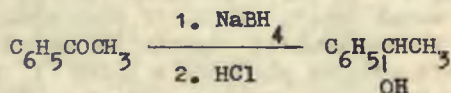
W ten sposób można otrzymać np.: Trójchloroetanol z chloralu; (wyd. 50%), α-Styryloetanol z benzylidenoacetonu (wyd. 95%); (+)-fenyloetanol z acetofenonu; (wyd. 90%); (-)-Mentol (+)-neomentol z (-)-mentonu; (wyd. 80%); cis.cis-Dekalol-2 z cis dekalonu-2;

(t.t. 105 °C (z eteru naftowego), wyd. 80%)). (+)-Izoborneol z (+)-kamfory; t.t. 212 °C (w zatopionej kapilarze), wyd. 85%). Alkohol o-Hydroksybenzylowy z estru metylowego kwasu salicylowego; reakcję przeprowadzić tak, jak podano dla amin, ale osad wodorotlenku glinowego ogrzać do wrzenia w eterze naftowym; (t.t. 86 °C (woda), wyd. 60%). Alkohol o-hydroksymetylobenzylowy z bezwodnika ftalowego; bezwodnik ftalowy należy wkraplać rozpuszczony w suchym tetrahydrofuranie; (t.t. 64 °C, wyd. 80%). β-Fenyloetyloaminę z cyjanku benzylu; (wyd. 80%). Heksanodiol-1,6 z estru dwumetylowego lub dwumetylowego kwasu adypinowego; (t.t. 43 °C, wyd. 80%). N-Etyloanilina z acetanilidu; acetanilid należy wkraplać rozpuszczony w suchym tetrahydrofuranie; (wyd. 60%).

T a b e l a 5.8/I

Redukcja związków karbonylowych glinowodorkiem litowym

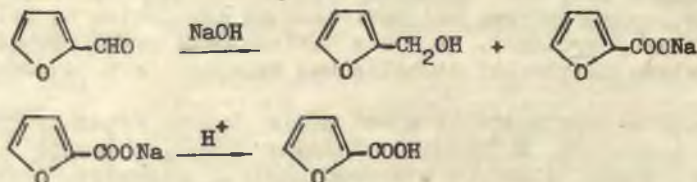
Związek karbonylowy	Produkt redukcji	LiAlH ₄ /mol
Keton, aldehyd	alkohol	0,25
Ester, chlorek kwasowy	alkohol	0,50
Kwas karboksylowy	alkohol	0,75
Amid, RCONH ₂	amina pierwszorzędowa	1,00
Amid, RCONHR'	amina drugorzędowa	0,75
Amid, RCONR' ₂	amina trzeciorzędowa	0,50
Nitryl	amina pierwszorzędowa	0,50

1-Fenyloetanol

W zlewce poj. 150 ml rozpuszcza się 0,032 mola borowodorku sodu (UWAGA! Nie dotykać rękami) w 25 ml 95-proc. etanolu i miesza termometrem dodając kroplami 0,1 mola acetofenonu, z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 50 °C. Po zakończeniu dodawania pozostawia się na 15 min. w temperaturze pokojowej. Następnie miesza się i dodaje kroplami około 10 ml 3 n HCl. Wydziela się wodór i większość białego ciała stałego rozpuszcza się. Roztwór odparowuje się do chwili pojawienia się dwóch warstw i ekstrahuje dwukrotnie eterem (po 20 ml). Połączone ekstrakty eterowe osusza się siarczanem magnezu, oddestylowuje eter, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Wyd. 95%.

Alkohol furfurylowy i kwas furanokarboksylowy-2 (pirośluzowy)

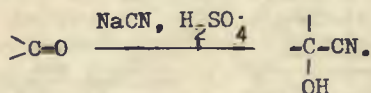
(reakcja Cannizzaro)



W kolbie trójszyjnej o poj. 0,5 l, zaopatrzonej w mieszadło (bez uszczelnienia), wkraplacz i termometr, umieszcza się 72 g (62 ml, 0,75 mola) świeżo destylowanego furfuralu i oziębia na łaźni lodowej do temp. 5 °C. Do oziębionego furfuralu wkrapla się 40 ml 30-proc. roztworu wodorotlenku sodowego z taką szybkością, aby temperatura reagującej mieszaniny nie przekraczała 10-12 °C (reakcja egzotermiczna). Po zakończeniu dodawania wodorotlenku miesza się jeszcze zawartość kolby w ciągu 1,5 h.; po tym czasie mieszanina osiąga temperaturę pokojową. Następnie do mieszaniny dolewa się ok. 25 ml wody w celu rozpuszczenia powstałej soli sodowej kwasu pirośluzowego i ciemno zabarwiony roztwór ekstrahuje się eterem etylowym, dopóki warstwa eteru nad cieczą nie będzie jasnosłomkowa (co najmniej 5 razy porcjami po 20 ml). Po wysuszeniu siarczanem magnezu ekstrakt eterowy destyluje się w łaźni wodnej do chwili, gdy temperatura cieczy osiągnie 95 °C. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Wyd. 22-24 g (60-64%). Otrzymany alkohol furfurylowy należy stabilizować przez dodanie mocznika (1%).

Roztwór soli sodowej kwasu pirośluzowego, po wyekstrahowaniu alkoholu furfurylowego, zakwasza się rozcieńczonym (20-proc.) kwasem siarkowym wobec papierka Kongo. Wytrącony kwas odsącza się na leжку sitowym i oczyszcza przez krystalizację z wody. Otrzymuje się ok. 27 g (64%) kwasu pirośluzowego o t.t. 127-130 °C.

Otrzymywanie cyjanohydryn

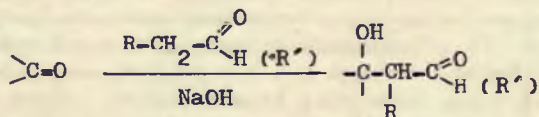


W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr umieszcza się 1 mol drobno sproszkowanego cyjanku sodu (UWAGA! Silna trucizna!) w 120 ml wody, miesza do rozpuszczenia się soli i dodaje 1,2 mola związku karbonylowego. Chłodzi się do temp. 0 °C i wkrapla powoli, energicznie mieszając, 0,85 mola 35-proc. kwasu siarkowego tak, aby temperatura wewnątrz kolby nie wzrosła powyżej +5 °C. Po dodaniu kwasu miesza się jeszcze dodatkowo 15 min. i następnie odsącza natychmiast utworzony wodosiarczan sodowy. (Ostrożnie! Cyjanowódór! Pracować pod wyciągiem! Maskę przeciwgazową!). Warstwę cyjanohydrynową (cyjanohydryny też są silnie toksyczne!) oddziela się, sól przemycwa dwiema porcjami eteru po 100 ml i ekstrahuje warstwę wodną tym samym eterem. Wyciągi eterowe są

czy się z cyjanohydryną, suszy bezwodnym siarczanem sodowym, dodaje 1 g kwasu chlorooctowego (fosforowego lub siarkowego) w celu stabilizacji (bez tego może nastąpić wybuchowy rozkład), odpędza eter i destyluje cyjanohydrynę pod zmniejszonym ciśnieniem na małej kolumnie Vigreux (wyciąg!). W razie konieczności przechowywania cyjanohydryn należy je również stabilizować dodając 1-2% wspomnianych kwasów.

Sposobem tym można otrzymać między innymi cyjanohydryny następujących aldehydów i ketonów: acetonu (60%), butanonu (50%), pentanonu-3 (50%), aldehydu octowego (70%), aldehydu benzooesowego (70%), trzeba go natychmiast poddać dalszej reakcji w stanie surowym, gdyż jest nietrwały), cykloheksanonu (60%).

Reakcja aldolizacji



A. Reakcja aldolizacji aldehydów alifatycznych

W kolbie trój szyjnej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i termometr, umieszcza się 1 mol odpowiednio świeżo przedestylowanego aldehydu w 75 ml eteru i dodaje bardzo powoli 15-proc. metanolowy roztwór wodorotlenku potasowego (0,02 mola KOH) chłodząc wodą i utrzymując temperaturę mieszaniny reagującej 10-15 °C. Miesza się jeszcze dodatkowo 1,5 h w temp. pokojowej. Następnie zobojętnia się starannie mieszaninę reagującą równomolową ilością lodowatego kwasu octowego, oddziela od octanu potasowego, suszy przez noc siarczanem sodowym i destyluje w możliwie niskiej temperaturze.

Można tak otrzymać np.: 3-hydroksybutanol (aldehyd β -hydroksymasłowy) z aldehydu octowego (60%). Podczas stania aldol dimeryzuje. Niewielki dodatek wody hamuje tę reakcję. Podczas destylacji z użyciem pompki wodnej otrzymuje się z powrotem monomeryczny aldol. 3-Hydroksy-2-metylopentanol (aldehyd α -metylo- β -hydroksywalerianowy z aldehydu propionowego 60%). Aldehyd tycyliowy z aldehydu octowego i aldehydu propionowego (30%). Aldehyd dodaje się porcjami po 0,5 mola; pracuje się w atmosferze azotu. Po destylacji oddziela się wodę, powstałą w czasie reakcji, suszy chlorkiem wapniowym i frakcjonuje. 2-Etylo-3-hydroksyheksanal (aldehyd α -etylo- β -hydroksykapronowy) z aldehydu masłowego (70%).

B. Reakcja aldolowa aldehydów alifatycznych (poza aldehydem mrówkowym) z ketonami.

W kolbie trój szyjnej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i termometr, umieszcza się świeżo przedestylowany keton i dodaje 15-proc. metanolowy roztwór wodorotlenku potasowego (0,03 mola KOH). Jeśli keton ma tylko jedną aktywną grupę metylenową lub etylową, stosuje się 1 mol, we wszystkich innych przypadkach - 3 mole, jeśli celem jest otrzymanie produktu 1:1.

Dobrze mieszając i chłodząc wodą dodaje się bardzo powoli (4-6 h) roztwór 1 mola odpowiedniego świeżo destylowanego aldehydu alifatycznego w 75 ml eteru, utrzymując temperaturę mieszaniny reagującej 10-15 °C i miesza jeszcze dodatkowo 1,5 h w temperaturze pokojowej. Następnie zobojętnia się kwasem octowym, suszy siarczanem sodowym i destyluje.

W ten sposób można otrzymać np.: 4-hydroksypentanon-2 z aldehydu octowego i acetonu (60%), 4-hydroksy-3-metylopentanon-2 z aldehydu octowego i butanonu (70%), hydroksypentanon-2 z aldehydu n-masłowego i acetonu (70%), 3-hydroksy-2-nitrobutan z aldehydu octowego i nitroetanu (60%).

C. Reakcje z aldehydem mrówkowym

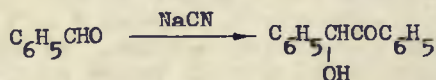
W celu otrzymania adduktu 1:1 przyrządza się zawiesinę 1 mola paraformaldehydu w 5 molach składnika metylenowego (należy stosować do reakcji świeżo destylowane aldehydy i ketony), jeśli ma on kilka ośrodków reakcji, lub w 1 molu, jeśli ma on tylko jeden ośrodek reakcji.

Do tej mieszaniny, umieszczonej w kolbie trój szyjnej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, dodaje się 15-proc. alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego do osiągnięcia wartości pH 10-11 i mieszając, ogrzewa 0,5-1,0 h do temp. 40-45 °C. Paraformaldehyd przechodzi wtedy do roztworu i nie można już stwierdzić jego obecności (jeśli drugim składnikiem reakcji jest keton, to należy badać za pomocą próby Tollensa). Od czasu do czasu bada się wartość pH roztworu i w razie potrzeby dodaje jeszcze nieco ługu. Następnie zobojętnia się mieszaninę kwasem octowym, odsącza stałe produkty reakcji, przemywa wodą lub oddziela warstwę organiczną i destyluje.

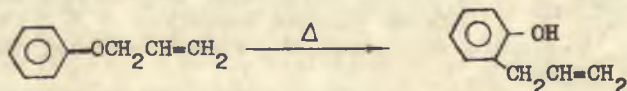
Zmieniając odpowiednio stosunki stechiometryczne można w podobny sposób otrzymać produkty α, α -bis (hydroksymetylowe) lub α, α, α -tris (hydroksymetylowe).

Jako przykład zastosowania powyższego sposobu może służyć otrzymywanie 2-hydroksymetylo-2-metylopropanalu z aldehydu mrówkowego i aldehydu izomasłowego; t.t. 86 °C (benzen - eter naftowy), wyd. 80%.

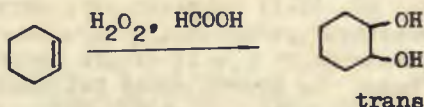
Benzoina



W kolbie kulistej o poj. 0,5 l, zaopatrzonej w sprawną chłodnicę zwrotną, umieszcza się 65 ml alkoholu etylowego (rektyfikatu), 50 ml wody, 50 g (0,46 mola) świeżo destylowanego aldehydu benzoowego i 5 g cyjanku sodowego (UWAGA! Silna trucizna! Zachować szczególną ostrożność! Wyciąg!). Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 0,5 h. Po około 20 min. z gorącego roztworu zaczynają wydzielać się kryształy. Po zakończeniu ogrzewania i ochłodzeniu kryształy odsącza się na lejkę sitowym, przemywa niewielką ilością wody i suszy na powietrzu. Otrzymuje się benzoinę w postaci białych lub jasnożółtych kryształów. Wydajność około 45 g (90%). Benzoinę oczyszcza się przez krystalizację z etanolu, t.t. 129 °C.

2-Allilofenol

W kolbie okrągłodennej o poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewa się do łagodnego wrzenia 30 g (0,3 mola) eteru allilofenyłowego. Po 4-5 h ogrzewania przegrupowanie jest zakończone. Oziębioną mieszaninę rozpuszcza się w roztworze 20 g wodorotlenku sodowego w 80 ml wody, przenosi do rozdzielacza i dwukrotnie ekstrahuje benzenem (porcjami po 20 ml). Wodny roztwór zakwasza się stężonym kwasem solnym (ok. 50 ml) i wydzielony fenol ekstrahuje dwukrotnie benzenem. Połączone ekstrakty przemywa się wodą, suszy siarczanem magnezowym, benzen oddestylowuje pod normalnym ciśnieniem, po czym produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność ok. 22 g (74%).

Trans-cykloheksanodiol-1,2 (trans-hydroksylowanie)

Do kolby trój szyjnej o poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, i zawierającej mieszaninę 100 ml 98-proc. kwasu mrówkowego (można użyć odpowiednią ilość 88% kwasu mrówkowego) i 0,12 mola 30-proc. nadtlenu wodoru (perhydrolu), wkrapla się, mieszając mechanicznie, w ciągu 5 min 0,1 mola cykloheksenu. Mieszanina reagująca rozgrzewa się do temp. 65-75 °C i staje się klarowna i jednorodna. W tej samej temperaturze utrzymuje się mieszaninę reagującą na łaźni wodnej jeszcze w ciągu 2 h. Po upływie tego czasu wykonuje się próbę z roztworem jodku potasowego; w przypadku wydzielania się jodu ogrzewanie należy jeszcze kontynuować. Główną ilość kwasu mrówkowego i wody oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość ogrzewa się 45 min. na łaźni parowej z 20-proc. roztworem wodorotlenku sodowego w celu zhydrolizowania estru kwasu mrówkowego z powstałym glikolem. Po oziębieniu zobojętnia się alkaliczny roztwór rozcieńczonym kwasem solnym i odparowuje rozpuszczalnik na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość ekstrahuje się wielokrotnie octanem etylu (lekkoprzany), a po odparzeniu rozpuszczalnika oczyszcza się produkt przez krystalizację lub destylację. T.t. 103 °C (alkohol); wyd. 70%.

UWAGA! Pracować z ekranem ochronnym. Nie używać większych ilości reagentów, gdyż grozi to wybuchem.

W analogiczny sposób można otrzymać fenyloglikol etylowy ze styrenu; t.t. 67 °C (ligroina); wyd. 40%.

5.8.1. Reakcje identyfikacyjne alkoholi i fenoli

Proste alkohole mają charakterystyczny zapach. Mentol, etanol i propanol całkowicie rozpuszczają się w wodzie; wyższe alkohole mają ograniczoną rozpuszczalność w wodzie. Alkohole wielowodorotlenowe są rozpuszczalne w wodzie, lecz nie rozpuszczalne w eterze.

Fenole są ciałami stałymi (z wyjątkiem m-krezolu i o-bromofenolu) o charakterystycznym na ogół zapachu. Rozpuszczalność w wodzie rośnie ze wzrostem liczby grup wodorotlenowych.

Fenole rozpuszczają się w 5-proc. roztworze wodorotlenku sodu, a nie rozpuszczają się w 5-proc. roztworze NaHCO_3 (odróżnianie od kwasów). Z roztworu zasadowego wytrącają się pod działaniem dwutlenku węgla. Wyjątek stanowią fenole podstawione elektroujemnymi grupami, jak 2,4,6-trójbromofenol, kwas pikrynowy, 2,4-dwunitrofenol, które rozpuszczają się w roztworze NaHCO_3 .

1. Próba z bromem w czterochlorku węgla

Do 0,1 g (0,2 ml) badanej substancji dodaje się około 2 ml czterochlorku węgla, a następnie - kroplami przy wstrząsaniu - 5-proc. roztwór bromu w czterochlorku węgla, aż do uzyskania trwałego, czerwonego zabarwienia (nadmiar bromu). Odbarwienie się roztworu bromu połączone z wydzielaniem się bromowodoru (obecność dymów przy dmuchnięciu na wylot próbki, zmiana zabarwienia papierka wskaźnikowego), który nie rozpuszcza się w czterochlorku węgla, wskazuje na obecność fenoli, które łatwo ulegają bromowaniu.

Podczas próby przeprowadzonej w roztworze wodnym z wodą bromową obserwuje się wydzielanie się stałego produktu bromowania.

2. Próba z chlorkiem żelazowym

Do roztworu 0,1 g badanego związku w 0,5 ml chloroformu dodaje się 0,5 ml roztworu chlorku żelazowego w chloroformie (1 g bezw. FeCl_3 i 8 ml pirydyny w 100 ml chloroformu). Większość pospolitych związków fenolowych i enolowych daje zabarwienie od czerwonego poprzez zielone do niebieskiego. Do wyjątków należą między innymi hydrochinon i większość nitrofenoli.

Zabarwienie dają również i inne związki, np. oksymy, arylohydrAZYNY i fenylenodwuaminy.

3. Reakcja z azotanem cerowo-amonowym

Około 0,1 g substancji rozpuszcza się w 3 ml wody lub minimalnej ilości dioksanu wolnego od alkoholu (ślepa próba), dodaje się 1 ml roztworu azotanu cerowo-amonowego (25-proc. roztwór w 2 n HNO_3) i wstrząsa mieszaniną reagującą. Alkohole poniżej C_{10} dają czerwone zabarwienie.

Reakcję dają również hydroksykwasy i ketony, niektóre aminy aromatyczne, pochodne tiofenu oraz substancje; które łatwo utleniają się do związków barwnych (tworzą się różne zabarwienia).

4. Próba Lucasa (rozdzielanie rzędowości alkoholi)

Do 1 ml badanego alkoholu dodaje się 8 ml odczynnika Lucasa (32 g bezw. $ZnCl_2$ w 20 ml stęż. kwasu solnego), zamyka korkiem, energicznie wstrząsa i odstawia. Notuje się, po jakim czasie pojawia się emulsja lub druga warstwa. Powstawanie nierozpuszczalnego w wodzie chlorku alkilowego (mętnienie, rozwarstwianie roztworu) od razu, świadczy o alkoholu trzeciorzędowym, a po ok. 5 min. o obecności alkoholu drugorzędowego. Alkohole pierwszorzędowe nie reagują.

Próbie stosuje się dla alkoholi do C_6 . Wyższe alkohole nie rozpuszczają się w odczynniku.

5. Próba z kwasem chromowym

Badany alkohol rozpuszcza się w czterochlorku węgla lub eterze naftowym i dodaje się nadmiar stałego CrO_3 . Powstawanie wiśniowoczerwonego lub ciemnoczerwonego zabarwienia estrów kwasu chromowego świadczy o obecności alkoholu trzeciorzędowego.

Niektóre alkohole drugorzędowe dają zabarwienie jasnożółte, a łatwo utleniające się alkohole I i II rzędowe dają zabarwienie zielone.

6. Otrzymywanie 3,5-dwunitrobenzoesanów i p-nitrobenzoesanów

Mieszaninę 1 g chlorku kwasu 3,5-dwunitrobenzoesowego lub p-nitrobenzoesowego, 10 ml suchego benzenu, 1 g (lub 1 ml) badanego związku i 5 ml suchej pirydyny ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 30 min. i po ochłodzeniu dodaje eteru. Roztwór eterowy przemycza się kolejno rozcieńczonym kwasem solnym, rozcieńczonym wodorotlenkiem sodu i wodą. Następnie odparowuje się eter, a pozostałość krystalizuje z alkoholu, eteru naftowego lub benzenu.

UWAGA! Przy niestarannym wykonaniu pochodnej może ona okazać się kwasem 3,5-dwunitrobenzoesowym o t.t. 204 °C.

7. Otrzymywanie fenilo- i α -naftylouretanów

W suchej probówce umieszcza się 1 g suchego badanego związku i dodaje się 0,5 g izocyjanianu fenylu (lub izocyjanianu α -naftyłu). W przypadku alkoholi pierwszorzędowych następuje egzotermiczna reakcja i wydziela się niemal natychmiast osad. Reakcja z alkoholami drugorzędowymi wymaga ogrzewania na łaźni grzejnej (100°) przez kilka minut. Wydzielony osad odsącza się, ogrzewa do wrzenia z eterem naftowym, w którym nie rozpuszczają się zanieczyszczenia (np. dwufenylo- lub dwunaftylooczniak) i sączy na gorąco. Po oziębieniu w wodzie z lodem wykrystalizowuje uretan, który po odsączeniu oczyszcza się przez krystalizację z eteru naftowego, czterochlorku węgla lub alkoholu.

Trzeciorzędowe alkohole reagują bardzo powoli i uretany tworzą się z małą wydajnością (powstają olefiny).

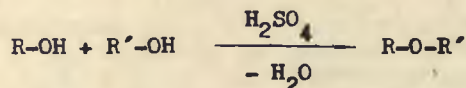
W przypadku nitrofenoli dodaje się trochę eterowego roztworu trójetyloaminy lub pirydyny przed ogrzewaniem.

5.9. Etery, acetale, tlenki

5.9.1. Etery

Etery otrzymuje się głównie z alkoholi i fenoli.

1. Odwodnienie alkoholi



Najczęściej do reakcji stosuje się kwas siarkowy.

2. Synteza Williamsona

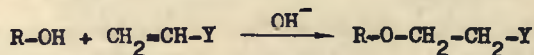


X = -Br, -J, -OTs (p-toluenosulfonian).

3. Eteryfikacja fenoli za pomocą siarczanu dwumetylowego



4. Przyłączenie alkoholi do podwójnych wiązań aktywowanych grupami elektronoakceptorowymi



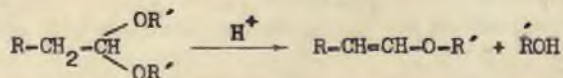
gdzie Y = -COOR', -CN, -CO-R' itp.

5. Reakcja dwuazometanu z alkoholami i fenolami

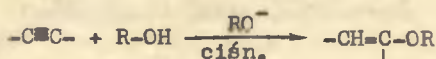
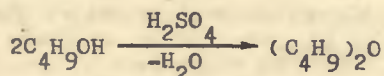


Ponieważ fenole reagują bardzo łatwo w łagodnych warunkach, reakcja ta służy do ilościowego metylowania nietrwałych i trudno dostępnych fenoli. Alkohole reagują trudniej. Reakcję ułatwiają katalizatory, takie jak ZnCl_2 , MgCl_2 , FeCl_3 lub alkoholan glinu.

6. Otrzymywanie eterów nienasyconych na drodze eliminacji alkoholu z acetalu



7. Winylowanie alkoholi

Eter dwu-n-butyłowy

W kolbie dwuszyjnej o poj. 250 ml, zaopatrzonej w termometr i kalibrowaną nasadkę azeotropową, umieszcza się 50 g (62 ml, 0,84 mola) suchego alkoholu n-butyłowego i 16 g (9 ml) stężonego kwasu siarkowego. Kolbę ogrzewa się na siatce azbestowej tak, by ciecz wrzała i skroplone pary spływały do nasadki, a po jej napełnieniu do kolby. Ogrzewanie prowadzi się do chwili osiągnięcia wewnątrz kolby temperatury 135° (termometr zanurzony w cieczy). W nasadce przez ten czas zbiera się ok. 6 ml wody. Dłuższe ogrzewanie zmniejsza wydajność i powoduje zanieczyszczenie produktu. Po oziębieniu zawartość kolby i nasadki miesza się w rozdzielaczu ze 100 ml wody i po dokładnym zmieszaniu oddziela górną warstwę organiczną, będącą mieszaniną eteru i niezmiennego alkoholu. Warstwę tę przemywa się dwukrotnie 50-proc. roztworem kwasu siarkowego (porcjami po 25 ml), otrzymanym w wyniku zmieszania 20 ml stężonego kwasu siarkowego i 35 ml wody, i dwukrotnie wodą (po 25 ml), po czym suszy bezwodnym chłorkiem wapniowym. Osuszoną ciecz destyluje się z kolby zaopatrzonej w niewielki deflegmator, zbierając frakcję wrzącą w temp. 139-142°C. Otrzymuje się 15 g (ok. 27%) eteru dwu-n-butyłowego.

Synteza Williamsona

W celu otrzymania eterów alifatycznych przygotowuje się najpierw w kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadko i chłodnicę, roztwór alkoholany z 0,25 gramorównoważnika sodu i 1,2 mola odpowiedniego alkoholu abeolutnego. W przypadku alkoholi o mniejszej cząsteczce (od C₁ do C₃) można użyć trzykrotnej ilości, aby zapewnić lepsze mieszanie roztworu. Następnie dodaje się 0,2 mola jodku, bromku lub tosylanu alkilowego lub 0,14 mola siarczanu dwumetyłowego (wykryształne są obie grupy metylowe siarczanu dwumetyłowego). W przypadku stosowania mniej reaktywnych bromków alkilowych dodaje się także szczyptę bezwodnego jodku potasowego. Utrzymując mieszanie i zabezpieczając przed dostępem wilgoci ogrzewa się zawartość kolby do wrzenia w ciągu 5 h pod chłodnicą zwrotną.

Syntezę eterów fenoli rozpoczyna się także od przyrządzenia roztworu etanolanu sodowego z 0,25 gramorównoważnika sodu i 300 ml absolutnego alkoholu; do tego roztworu dodaje się fenol rozpuszczony w małej ilości absolutnego etanolu. Po dodaniu odczynnika alkilującego sposób postępowania jest analogiczny do opisanego. Fenolan reaguje z odczynnikiem alkilującym znacznie łatwiej od alkoholany, z uwagi na swą wysoką nukleofilowość. Wyodrębnianie produktu prowadzi się jednym z trzech wariantów:

Wariant A. Po oziębieniu dodaje się mieszaninę reagującą do pięciokrotnej ilości wody. Warstwę eteru oddziela się, przemywa wodą, suszy chłorkiem wapniowym i destyluje.

T a b e l a 5.9/I

Etery otrzymane za pomocą metody Williamsona

Eter	T.wrz. (t.t.) °C n_{D}^{20}	Wyjściowy alkohol	Czynnik alkilujący	Wa- riant	Wyd. %
butylometylowy	71 1,3736	butanol	$CH_3-J, -OTs$ ¹⁾	C	80
		metanol	siarczan dwumetylowy		
butyloetylowy	92 1,3818	n-butanol	$C_4H_9-Br, -OTs$	A	80
		etanol	$C_2H_5-Br, -OTs$	C	80
			$n-C_4H_9-Br, -OTs$	A	80
amylometylowy ²⁾	99 1,3873	pentanol	$CH_3-J, -OTs,$ siarczan dwumetylowy	C	80
heksylometylowy ²⁾	126 1,3972	heksanol	$CH_3-J, -OTs$ siarczan dwumetylowy	C	80
etyloheksylowy ²⁾	142 1,4008	heksanol	$C_2H_5-Br, -OTs$	C	80
Etoksybenzen (fenetol)	1,5080	fenol	$C_2H_5-Br, -J,$ $-OTs$	B	80
Propoksybenzen	1,5014	fenol	$C_3H_7-Br, -J,$ $-OTs$	B	80
Butoksybenzen	1,5049	fenol	$C_4H_9-Br, -OTs$	B	80
Eter benzylo- fenylowy	(40)	fenol	chlorek benzy- lu	B	80
p-Nitrofenetol	283 (60)	p-nitro- fenol	$C_2H_5-Br, -J,$ $-OTs$	B	60

1) R-OTs: p-toluenosulfonian alkilu

2) Dobrą wydajność produktu otrzymuje się również stosując odwróconą kombinację odczynników, zgodnie z wariantem A.
Temperatury wrzenia i współczynniki załamania światła dla wyżej wrzących alkoholi są następujące: butanol 117 °C, 1,3993; pentanol 138 °C, 1,4099; heksanol 156 °C, 1,4179.

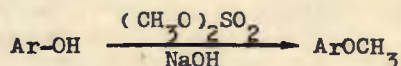
Wariant B. Z mieszaniny reagującej oddestylowuje się alkohol przez 20 cm kolumnę Vigreux, mieszając podczas destylacji. Oziębioną pozostałość wylewa się do 100 ml 5-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. Warstwę organiczną ekstrahuje się eterem. Ekstrakt eterowy po przemyciu wodą suszy się nad chlorkiem wapniowym. Po usunięciu rozpuszczalnika surowy produkt oczyszcza się przez destylację lub krystalizację (np. etanol, etanol-woda).

Nie zużyty fenol można odzyskać zakwaszając i ekstrahując eterem alkaliczną warstwę wodną.

Wariant C. Produkt reakcji oddestylowuje się, nadal mieszając, bezpośrednio z mieszaniny reagującej, aż do osiągnięcia temperatury wrzenia użytego alkoholu. Destylat, składający się z eteru i alkoholu, frakcjonuje się przez 30 cm kolumnę Vigreux, przy czym wydzielą się wiele frakcji o wąskich granicach wrzenia, w celu oznaczenia współczynnika załamania. Frakcje zawierające znaczne ilości właściwego eteru łączy się i destyluje nad sodu (ok. 5%), aż do osiągnięcia podanego współczynnika załamania.

UWAGA! Siarczan dwumetylu jest silną trucizną. Pracować pod wyciągiem!

Eteryfikacja fenoli za pomocą siarczanu dwumetylu



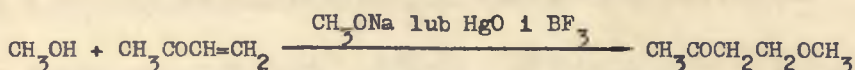
Odpowiedni fenol umieszcza się w kolbie trój szyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło, termometr i wkraplacz. Utrzymując mieszanie, wprowadza się szybko do kolby 10-proc. roztwór wodorotlenku sodowego (1,25 mola na każdą grupę kwasową). W przypadku fenoli wielowodorotlenowych zawartość kolby przybiera natychmiast ciemne zabarwienie wskutek utleniania tlenem z powietrza. Aby tego uniknąć, zamyka się aparaturę przed dostępem powietrza za pomocą pustej dętki od piłki. Następnie wkrapla się 1 mol siarczanu dwumetylowego (UWAGA! Silna trucizna! Pracować pod wyciągiem) na każdą grupę fenolową OH, w takim tempie, aby temperatura nie przekroczyła 40 °C (chłodzenie wodą). W celu doprowadzenia reakcji do końca i usunięcia nie zużytego siarczanu dwumetylowego ogrzewa się zawartość kolby w ciągu 30 min. na wrzącej łaźni wodnej. Jeżeli produkty reakcji są ciekłe, oddziela się warstwę organiczną, a warstwę wodną ekstrahuje się eterem. Połączony warstwy organiczne przemywa się najpierw rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą, suszy chlorkiem wapniowym i frakcjonuje. Stałe produkty reakcji odsącza się, przemywa wodą i rekrystalizuje. Nie zetyfikowany fenol można odzyskać przez zakwaszenie i ekstrakcję eterem roztworów wodnych.

Jeżeli chcemy otrzymać niepełne etery fenoli lub jeśli powstają one jako produkty uboczne, należy najpierw zakwalizować roztwór reagujący i wyekstrahować eterem obojętne etery fenoli. Po zakwaszeniu roztworu wodnego stężonym kwasem solnym wytrącają się częściowo zetyfikowane fenole; wyodrębnia się je w sposób już opisany, lecz oczywiście nie przemywając już roztworem wodorotlenku sodowego.

Etery kwasów fenolokarboksylowych wyodrębnia się tak, jak fenole częściowo zetyfikowane.

Metodą tą można otrzymać z odpowiednich fenoli: eter fenylometylowy (anizol), wyd. 85%; eter o-krezylometylowy, wyd. 80%; eter m-krezylometylowy, wyd. 80%; eter p-krezylometylowy, wyd. 80%; eter metylo- β -naftylyowy (nerolina) t.t. 72 °C (benzen), wyd. 73%; eter jedynometylowy hydrochinonu t.t. 56 °C (eter naftowy), wyd. 60% (nie destyluje z parą wodną; produktem ubocznym jest eter dwumetylowy); eter dwumetylowy hydrochinonu t.t. 56 °C (etanol), wyd. 95% (destyluje z parą wodną); eter jedynometylowy rezorcynolu, wyd. 50%; eter dwumetylowy rezorcynolu, wyd. 85%; kwasy p-metoksybenzoesowy (kwasy anyżowy) t.t. 184 °C (etanol/woda), wyd. 75%; kwasy 3,4,5-trójmetoksybenzoesowy (eter trójmetylowy kwasu galusowego) t.t. 170 °C (etanol/woda), wyd. 70%; aldehyd 3,4-dwumetoksybenzoesowy (aldehyd werastronowy) t.t. 46 °C (ligroiny), wyd. 70% (aby sól sodową waniliny utrzymać w roztworze, reakcję prowadzi się na wrzącej łaźni wodnej); o-Nitroanizol, wyd. 50%.

1-Metoksybutanon-2 (przyłączenie ROH do $C=C$)



1. Otrzymywanie w obecności metylanu sodu. Do mieszaniny 368 g (11,5 mola) bezwodnego alkoholu metylowego i 4,5 g metylanu sodu w temp. 10-15 °C w ciągu 2 h dodaje się przy mieszaniu 231 g (3,3 mola) metylowinyloketonu. Chłodząc w lodowej łaźni, mieszaninę miesza się jeszcze 3 h i następnie neutralizuje roztworem HCl w metanolu (pH 7). Roztwór pozostawia się na noc w lodówce (5 °C), a następnie destyluje się. Wydajność 246 g (73%), t.wrz. 137-140 °C.

2. Otrzymywanie w obecności tlenku rtęci i trójbromku boru. W litrowej trójszyjnej kolbie umieszcza się 1-2 g czerwonego tlenku rtęci, 1 ml eteranu trójfluorku boru i 2 ml alkoholu metylowego i podczas mieszania dodaje po kropli 65 g (1,08 mola) metylowinyloketonu i 48 g (1,05 mola) alkoholu metylowego. Następnie ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez godzinę i zostawia na noc. Po zobojętnieniu bezwodnym K_2CO_3 produkt wyodrębnia się w drodze destylacji. Wyd. 61%.

Metylowanie fenoli i kwasów karboksylowych za pomocą dwuazometanu



UWAGA! Dwuazometan jest trujący i wybuchowy! Należy pracować pod wyciągiem za szybą ochronną!

W kolbie lub zlewce rozpuszcza się 0,1 mola metylowanego związku w mieszaninie metanolu i wody (10:1) i, wstrząsając, dodaje się w temperaturze pokojowej etercewy roztwór dwuazometanu do chwili, gdy roztwór przybierze trwałe słabo żółte zabarwienie lub, gdy dodawanie dalszych ilości dwuazometanu nie spowoduje wydzielania się azotu.

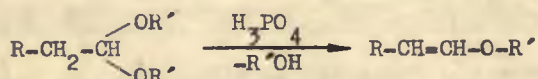
(Ostrożnie! Należy dodawać powoli, aby uniknąć pienienia!) Rozpuszczalnik usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość rozpuszcza w eterze. Uzyskany roztwór przemywa się rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego a następnie wodą i suszy siarczanem magnezowym. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika ester lub eter fenylo- wy oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem lub krystalizację.

Przebieg ten może służyć do celów analizy jakościowej. Można wg niego otrzymać np.: eter metylowo- α -naftyłowy z α -naftolu; wyd. 50%; eter metylowo- β -naftyłowy z β -naftolu; t.t. 72 °C (etanol/woda), wyd. 50%; p-nitroanizol z p-nitrofenolu; t.t. 54 °C (etanol), wyd. 65%.

Eter metylowo-n-butyłowy

Do 5-proc. roztworu butanolanu glinu w alkoholu n-butyłowym wprowadza się gazowy dwuazometan. Wyd. eteru 19,3 g (83%), t.wrz. 70-71 °C.

Otrzymywanie eterów enoli w reakcji eliminacji alkoholu z acetalu

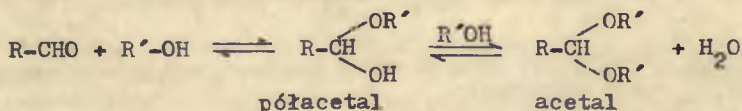


Do odpowiedniego acetalu dodaje się 0,5% 85-proc. kwasu fosforowego i 1,2% pirydyny, następnie ogrzewa do wrzenia w kulistej kolbie zaopatrzonej w nasadkę Hahna (rys. 5.8/1) i chłodnicę destylacyjną. Jako ciecz chłodzącą w nasadce Hahna stosuje się każdorazowo alkohol związany w acetalu. Alkohol powstający podczas reakcji oddestylowuje się i zbiera w cylindrze miarowym. Umożliwia to łatwe śledzenie postępu przemiany. Z chwilą ukończenia wydzielania się alkoholu zawartość kolby poddaje się destylacji.

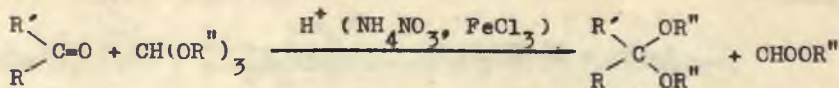
W ten sposób można otrzymać np.: 2-etoksyheksen-1 z acetalu dwuetylowego ketonu metylo-butyłowego; t.wrz. 135 °C, wyd. 90%; α -etoksy-styren z acetalu dwuetylowego acetofenonu, wyd. 95%; β -metoksy-styren z acetalu dwumetylowego aldehydu fenylooctowego, wyd. 90%; etoksy-cykloheksan z acetalu dwumetylowego cykloheksanonu; t.wrz. 160 °C, wyd. 95%.

5.9.2. Acetale

1. Przyłączenie alkoholi do aldehydów

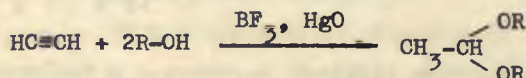
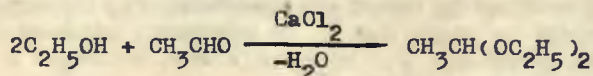


2. Reakcja aldehydów i ketonów z ortoestrami

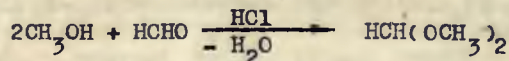


Najczęściej stosuje się ortomrówczany

3. Przyłączenie acetyleny do alkoholi

Acetal (acetal dwuetylowy aldehydu octowego)

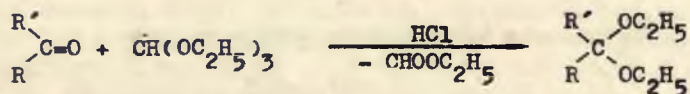
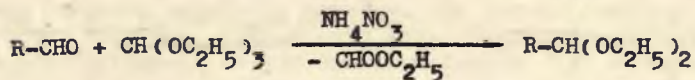
W autoklawie umieszcza się 80 ml (63 g, 1,38 mola) alkoholu etylowego i 13 g bezwodnego chlorku wapniowego. Po rozpuszczeniu mieszaninę chłodzi się w łaźni lodowej do temp. 5-8 °C i powoli wlewa się do autoklawu (tak, by nie następowało mieszanie) 38 ml (30 g, 0,68 mola) świeżo destylowanego aldehydu octowego. Następnie autoklaw zakręca się i przez kilka minut energicznie miesza się (lub wstrząsa). Po pierwszym egzotermicznym etapie reakcji zostawia się mieszaninę na 24 h, od czasu do czasu mieszając. Mieszaninę przenosi się następnie do rozdzielacza, warstwę dolną oddziela, a górną przemywa trzykrotnie porcjami po 50 ml wody. Produkt suszy się bezwodnym węglanem potasowym lub siarczanem magnezowym i destyluje stosując wysoki deflegmator. Acetal zbiera się w temp. 100-104 °C. Wydajność ok. 50 g (62%).

Metylal (acetal dwumetylowy aldehydu mrówkowego)

1. Do drobno zmielonego paraformaldehydu dodaje się 2,5-krotną ilość 1-proc. roztworu HCl w alkoholu metylowym i ogrzewa się w 100 °C przez 12-15 h, przy czym prawie cały paraformaldehyd rozpущa się, a zapach formaldehydu prawie znika. Roztwór zobojętnia się roztworem NaOH i frakcjonuje na efektywnej kolumnie. Wydajność 80%, t.wrz. 41-42 °C.

2. Metylal otrzymuje się z 35-40-proc. roztworu formaliny działaniem 2,5-krotnej ilości 2-proc. roztworu HCl w alkoholu metylowym. Do wiązania wody używa się CaCl₂ w ilości równej ilości formaliny (mieszanina rozgrzewa się). Już po 15 min. wydziela się metylal w postaci oleju. Po 15 h otrzymany metylal destyluje się. Wydajność 75%.

Acetale dwuetylowe (reakcja aldehydów i ketonów z ortomrówczanem)

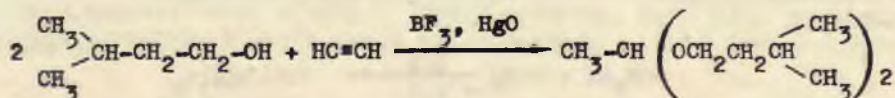


Do przyrządzonego ciepłego roztworu 1 g azotanu amonowego w 0,2 mola absolutnego etanolu dodaje się 0,2 mola odpowiedniego aldehydu lub ketonu i 0,2 mola ortomrówczanu etylu; po dokładnym wymieszaniu odczynników pozostawia się mieszaninę reagującą w temperaturze pokojowej zabezpieczając ją przed dostępem wilgoci. W wypadku aldehydów reakcja przebiega w ciągu 6-8 h. W przypadku ketonów stosuje się zamiast azotanu amonowego 0,1 ml stęż. kwasu solnego i pozostawia mieszaninę reagującą na 16 h.

Następnie odsącza się sól, alkalizuje piperydyną lub piperolidyną i destyluje stosując kolumnę. Utworzony ester kwasu mrówkowego destyluje w przedgonie. Ponieważ acetal ma temperaturę wrzenia zbliżoną do etanolu, należy przed destylacją przemyć roztwór rozcieńczonym roztworem węglanu sodowego i wysuszyć węglanem potasowym.

Sposobem tym można otrzymać następujące acetale dwuetylowe: aldehydu octowego t.wrz. 102 °C, wyd. 64%; aldehydu propionowego t.wrz. 125 °C, wyd. 70%; aldehydu masłowego t.wrz. 144 °C, wyd. 75%; aldehydu benzoesowego wyd. 95%; akroleiny t.wrz. 123 °C, wyd. 75%; aldehydu krotonowego t.wrz. 146 °C, wyd. 65%; 2,3-dwumetyloakroleiny (aldehydu tvglinowego) t.wrz. 159 °C, wyd. 79%; heksanonu-2 wyd. 75%; acetofenonu wyd. 90%; cykloheksanonu wyd. 70%.

Acetal dwuizocyanylowy aldehydu octowego (przyłączenie alkoholu do acetylenu)

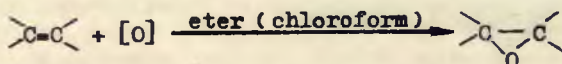


Do 200 g (2,27 mola) alkoholu izoamyłowego, zawierającego 10 g 63-proc. roztworu BF_3 w alkoholu metylowym i 1 g HgO , wpuszcza się 29,5 g (1,14 mola) acetylenu (**UWAGA!** Acetylen z powietrzem tworzy silnie wybuchowe mieszaniny!). Po zakończeniu reakcji masę przemywa się niewielką ilością wody i sody a następnie ekstrahuje się produkt reakcji eterem. Roztwór eterowy suszy się nad K_2CO_3 i poddaje destylacji. Wydajność ok. 70%.

Przy otrzymaniu nietrwałych w środowisku kwaśnym acetalu, szczególnie ketali, przed zmieszaniem z wodą należy dokładnie zneutralizować masę poroakcyjną bezwodną sodą.

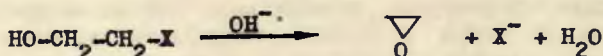
5.9.3. Tlenki (oksidy)

1. Bezpośrednie utlenianie alkenów (reakcja Prileżajewa)

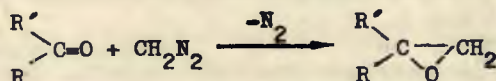


Najczęściej utlenianie prowadzi się nadkwasami

2. Odszczeplenie chlorowcowodoru od chlorowcohydryn

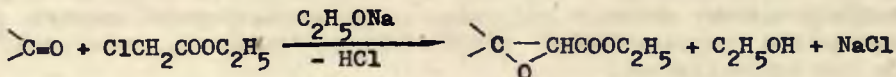
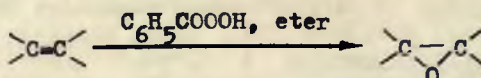


3. Przyłączenie dwuazometanu do grupy karbonylowej



R = H, alkil, aryl; R' = grupa elektronoakceptorowa

4. Reakcją Darzensa

Epoksydowanie alkenów

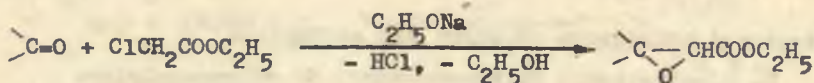
UWAGA! Reakcje epoksydowania mogą przebiegać bardzo gwałtownie. Należy je wykonywać zawsze za szybą ochronną (ze szkła bezodpryskowego lub, najlepiej, z grubego Metalpleksu). Używać okularów ochronnych! W przypadku nieznanymi substancji należy wykonać próby wstępne z małymi ilościami. Produkty reakcji nie powinny być destylowane przed upewnieniem się, że nie zawierają śladów nadkwasów!

Do roztworu 0,30 mola kwasu nadbenzoesowego w 500 ml eteru, oziębnego do temp. 0 °C, dodaje się ostrożnie 0,29 mola odpowiedniego alkenu. Roztwór pozostawia się, często wstrząsając, na 24 h w lodówce w temp. 0 °C. Postęp reakcji stwierdza się za pomocą próby jodowej: co pewien czas pobiera się z mieszaniny reagującej dwumililitrową próbkę i dodaje się do mieszaniny 15 ml chloroformu, 10 ml lodowatego kwasu octowego i 2 ml nasyconego roztworu wodnego jodku potasowego. Po upływie 5 min. rozcieńcza się próbną mieszaninę 75 ml wody i miareczkuje wydzielony jod za pomocą 0,1 n roztworu tiosiarczanu sodowego. Po zakończeniu reakcji epoksydowania mieszaninę

przemywa się wielokrotnie roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą, osusza siarczanem magnezowym i w końcu frakcjonuje.

Sposobem tym można otrzymać np.: 1,2-epoksy cycloheksan t.wrz. 132 °C, wyd. 80%; 1,2-epoksy cyclopentan t.wrz. 100 °C, wyd. 30%; 1,2-epoksyetylobenzen ze styrenu; wyd. 70%.

Reakcja Darzensa i Claisena



W kolbie trój szyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapniowym, wkraplacz i mieszadło, przyrządza się roztwór alkoholany z 0,3 grama atomu sodu i 300 ml absolutnego alkoholu (handlowy alkohol absolutny należy dodatkowo osuszyć). Po całkowitym rozpuszczeniu sodu wkrapla się, mieszając i chłodząc wodą z lodem, mieszaninę suchych związków wyjściowych (po 0,3 mola każdego z nich).

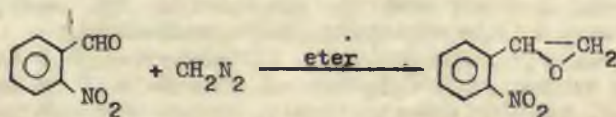
W celu otrzymania estrów kwasu 1,2-epoksypropionowego dodaje się mieszaninę 0,2 mola składnika karbonylowego i 0,3 mola estru kwasu chlorooctowego (jedna część estru zostaje zużyta na utworzenie estru alkoxyoctowego) i prowadzi się reakcję w temp. -10 °C.

Mieszaninę reagującą pozostawia się na noc, następnie zubożeniu równomolową ilością kwasu octowego i wylewa do 1 litra wody z lodem. Roztwór wodny ekstrahuje się kilkakrotnie eterem lub odsacza. Ekstrakt eterowy przemywa się wodą i suszy siarczanem sodowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość oczyszcza się przez destylację lub krystalizację.

Gdy reakcję prowadzi się z metanolanem sodu, następuje dodatkowo transestryfikacja estrów wyjściowych niemetylowych.

Sposobem tym otrzymuje się np.: ester metylowy kwasu 2-fenyl-1,2-epoksypropionowego z aldehydu benzooesowego i estru etylowego kwasu chlorooctowego; wydajność 90%; ester metylowy kwasu 2-p-metoksyfenyl-1,2-epoksypropionowego z aldehydu anyżowego, i estru metylowego kwasu chlorooctowego; t.t. 62 °C, wyd. 90%; ester metylowy kwasu 2-fenyl-2-metyl-1,2-epoksypropionowego z acetofenonu i estru etylowego kwasu chlorooctowego; wydajność 70%.

Tlenek o-nitrofenyloetylnu



W temp. -10 °C dodaje się 10 g (0,066 mola) aldehydu o-nitrobenzooesowego do eterowego roztworu dwuazometanu (**UWAGA!** Dwuazometan jest trujący i wybuchowy! Należy pracować pod wyciągiem za szybą ochronną!), w ilości 1,5 raza większej niż stechiometryczna. Po rozpuszczeniu się aldehydu i ustaniu intensywnego wydzielania się azotu, pozwała się mieszaninę na ogrzanie do temperatury pokojowej i pozostawia na 2 h. Po odpędzeniu eteru (pod koniec w próżni) pozostawia

je olej, który zastyga w chłodnym miejscu prawie całkowicie. Rozpuszcza się go w podwójnej objętości ciepłego alkoholu metylowego i stopniowo ochładza do -10°C . Większa część wykrystalizowuje w postaci dość czystego związku. Po odsączeniu przesącz odparowuje się do sucha i pozostałość destyluje z parą wodną. Destylacja przebiega powoli, a produkt najczęściej krystalizuje w chłodnicy. Ogólna wydajność tlenku o-nitrofenyloetyleny 6-8 g (55-73,4%). W celu pełnego oczyszczenia krystalizuje się z metanolu dopóty, dopóki alkoholowy roztwór preparatu nie będzie dawał zabarwienia z zasadą. Otrzymuje się bezbarwny i bezwonny produkt o t.t. 65°C .

5.9.4. Reakcje identyfikacyjne eterów, acetalu i tlenków

5.9.4.1. E t e r y

Etery są źle rozpuszczalne w wodzie. Przeważnie są lżejsze od wody. Rozpuszczają się w zimnym stężonym kwasie siarkowym (tworzą sole oksoniowe) i wydzielają się w stanie niezmienionym, gdy taki roztwór wlać do wody. Wyjątkiem są pewne etery aromatyczne, które wskutek częściowego zulfonowania nie mogą być całkowicie odzyskane. Etery nie ulegają działaniu rozcieńczonych kwasów i zasad (w odróżnieniu od esterów). Starannie osuszone nie reagują z sodem, tym się różnią od alkoholi.

Mała reaktywność eterów alifatycznych utrudnia znacznie otrzymywanie pochodnych krystalicznych i dlatego identyfikuje się je głównie przez oznaczenie ich właściwości fizycznych.

1. Próba jodowa na zawartość tlenu

Do 0,5 ml badanej substancji lub jej roztworu w rozpuszczalniku beztlenowym dodaje się 1 ml jasnopurpurowego roztworu J_2 w CCl_4 . Zmiana barwy na brązową wskazuje na obecność tlenu. Dobrze jest wykonać "ślepa" próbę, w której zamiast badanej substancji dodaje się taką samą dodatkową ilość CCl_4 .

Próba daje pozytywny wynik tylko wtedy, gdy brak innych heteroatomów. Niektóre węglowodory dają barwę jasnobrązową.

2. Rozszczepienie eterów alifatycznych jodowodorem

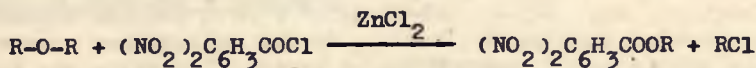


Próba nadaje się do eterów symetrycznych oraz takich niesymetrycznych, których jodki powstałe w wyniku rozszczepienia tak różnią się właściwościami, że można je rozdzielić w drodze destylacji.

Eter ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3-4 h z około pięciokrotną objętością kwasu jodowodorowego o stałej temperaturze wrzenia. Następnie dodaje się czterokrotną objętość wody i jo-

dek alkilowy destyluje się z parą wodną. Warstwę organiczną ekstrahuje się małą ilością eteru. Po wysuszeniu ekstraktu identyfikuje się uzyskany jodek alkilowy.

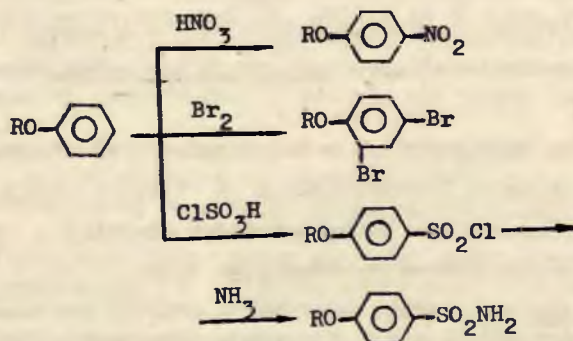
3. Rozszczepienie eterów alifatycznych symetrycznych chlorkiem 3,5-dwunitrobenzoilu



1 ml badanego eteru, 0,1 g bezwodnego chlorku cynku i 0,5 g chlorku 3,5-dwunitrobenzoilu gotuje się pod chłodnicą zwrotną przez 1 h, a następnie chłodzi się, dodaje 10 ml 5-proc. roztworu węglańu sodu, ogrzewa do wrzenia, chłodzi i odsąca osad. Osad przemywa się 5-proc. roztworem węglańu sodu i wodą. Po dokładnym odcisnięciu osadu ogrzewa się go do wrzenia z CCl_4 i sący na gorąco. Przesącz oziębia się (a w razie potrzeby częściowo odparowuje) i odsąca wydzielony ester.

4. Elektrofilowa substytucja w pierścieniu

Z eterów aromatycznych lub aromatyczno-alifatycznych można otrzymać pochodne krystaliczne na drodze nitrowania, bromowania lub otrzymać pochodne sulfamidowe.



5.9.4.2. A c e t a l e

Starannie osuszone acetale nie reagują z sodem. Acetale są trwałe w roztworach alkalicznych, lecz ulegają hydrolizie pod wpływem rozcieńczonych kwasów, dając aldehydy (lub ketony), które charakteryzuje się za pomocą właściwych im reakcji.

W celu hydrolizy acetalu ogrzewa się 1 g substancji z 5 ml 2-proc. kwasu solnego od 5 min., (w przypadku związków o małym ciężarze cząsteczkowym), do około 1 h (dla związków o dużej cząsteczce). Gdy hydroliza zachodzi trudno stosuje się dodatek dioksanu.

5.9.4.3. Tlenki (epitlenki, oksirany)

Epitlenki ulegają hydrolizie w rozcieńczonych roztworach kwasów i zasad, dlatego poddaje się je hydrolizie i identyfikuje powstałe w reakcji alkohole.

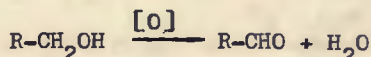
5.10. Aldehydy, ketony, chinony

Aldehydy, ketony i chinony odznaczają się dużą reaktywnością dzięki czemu znalazły szerokie zastosowanie w syntezie organicznej. W związku z tym opracowano wiele sposobów otrzymywania tych związków. Przedstawiono dalej najczęściej stosowane sposoby otrzymywania i identyfikacji aldehydów, ketonów i chinonów.

5.10.1. Aldehydy

1. Synteza aldehydów z alkoholi

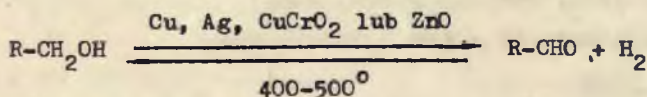
Utlenianie alkoholi pierwszorzędowych



R - alkil lub aryl

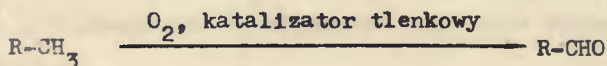
Stosuje się kontrolowane utlenianie alkoholi pierwszorzędowych roztworem dwuchromianu sodu lub potasu w kwasie siarkowym. Powstały aldehyd usuwa się z mieszaniny reagującej przez oddestylowanie (t.wrz. niższa niż wyjściowy alkohol), a tym samym chroni się go przed dalszym utlenieniem do kwasu.

Katalityczne odwodornienie alkoholi

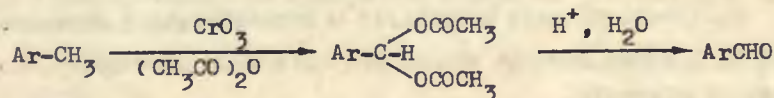


2. Utlenianie węglowodorów

Katalityczne utlenianie w fazie gazowej

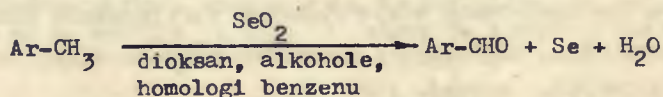


R - alkil lub aryl

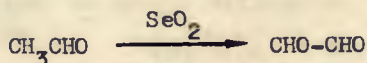
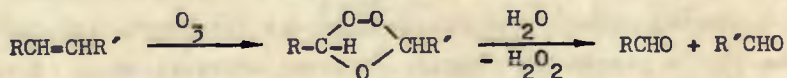
Utlenianie CrO_3 w bezwodniku octowym

Tworząca się dwuacetylowa pochodna wodzianu aldehydu chroni go przed dalszym utlenieniem.

Utlenianie grup metylowych SeO_2 . Dwutlenkiem selenu można utlenić do aldehydu grupę metylową, jeżeli znajduje się ona w sąsiedztwie ugrupowania uaktywniającego ją.

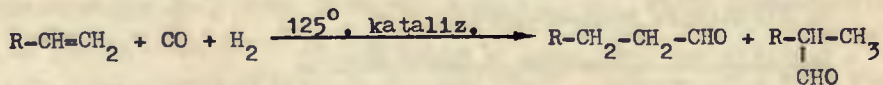


Sposób ten znajduje zastosowanie przede wszystkim do utleniania metylowych pochodnych związków heterocyklicznych.

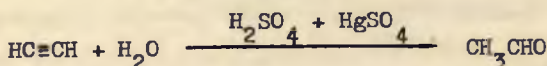
Utlenianie za pomocą MnO_2 Ozonowanie węglowodorów nienasyconych

Aby wytwarzający się podczas hydrolizy ozonku nadtlenek wodoru nie utleniał powstałych aldehydów do kwasów, ozonek poddaje się rozkładowi redukcyjnemu (pył cynkowy w kwasie octowym, uwodornienie katalityczne w obecności palladu, wodorosiarczyn, itp.)

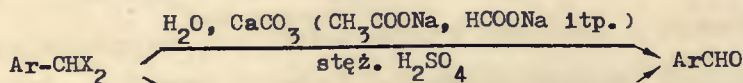
3. Przyłączenie do wiązań nienasyconych

Synteza okso

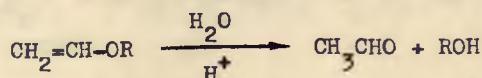
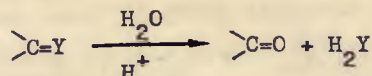
Synteza ma przede wszystkim znaczenie przemysłowe.

Addycja wody do acetylenu

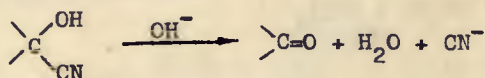
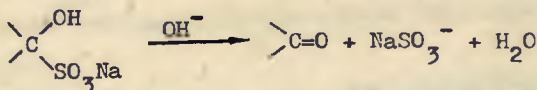
4. Hydroliza:

- geminalnych dwuhalogenków

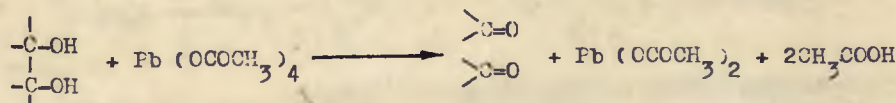
X = Cl, Br

- eterów winylowych- azometyn

Y = =N-OH (oksymy), =N-NHR (hydrazony), =N-R (zasady Schiffa), = $\overset{\text{I}}{\text{C}}$ -NH₂ (enaminy)

- cyjanohydryn- adduktów wodosiarczyny sodowej do aldehydów

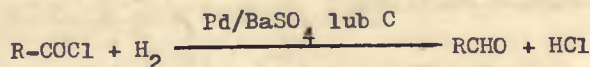
5. Oksydacyjne rozszczepienie 1,2-diołów



Jako środek utleniający stosuje się również kwas nadjonowy, który w odróżnieniu od czteroocianu ołowiu rozpuszcza się w wodzie.

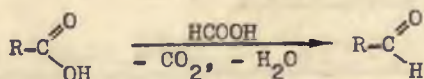
6. Redukcja pochodnych kwasów karboksylowych

metoda Rosenmunda

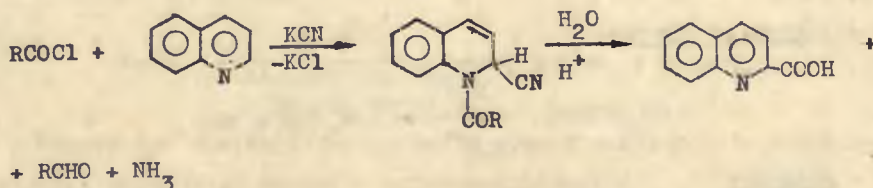


R - alkil lub aryl

Jest to kontrolowana redukcja wodorem wobec mało aktywnych katalizatorów

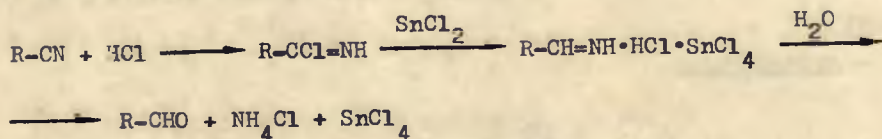


Hydroliza związków Reisserta



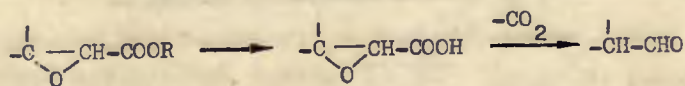
Redukcja LiAlH₄. Aldehydy można otrzymać redukując nityryle i N-podstawione amidy kwasowe obliczoną ilością glinowodoru litowego.

Reakcja Stephena

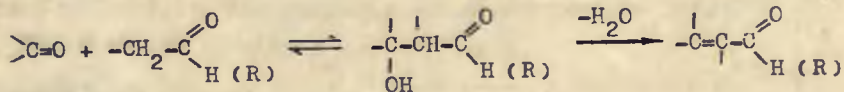


R - alkil lub aryl

7. Hydroliza estrów kwasów glicydowych

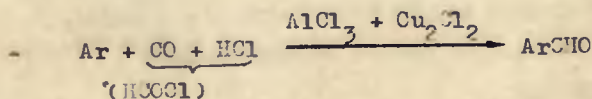


8. Przyłączenie aldolowe



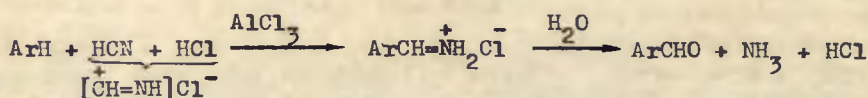
9. Formylowanie aldehydów aromatycznych

Synteza Gattermanna i Kocha



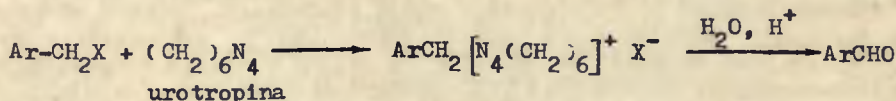
Reakcja ta nie nadaje się do otrzymywania aldehydów z fenoli i ich estrów, które otrzymuje się w reakcji Gattermanna

Synteza Gattermanna i Gattermanna i Adamsa



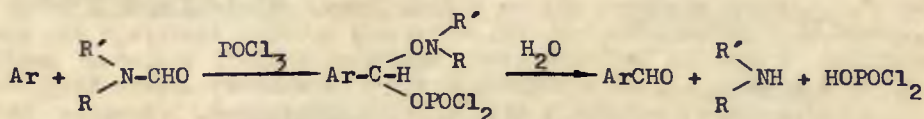
Modyfikacja Adamsa polega na zastąpieniu bezwodnego cyjanowodoru cyjankiem cynku, z którego cyjanowódz wydziela się pod wpływem HCl.

Metoda Sommeleta



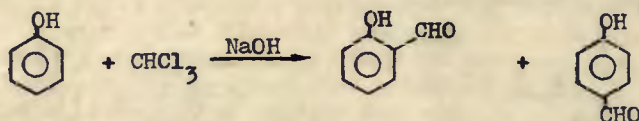
X = Br, Cl

Synteza Vilsmeiera



Stosuje się do związków aromatycznych z grupami OH, NR₂, OR

Reakcja Reimera i Tiemanna



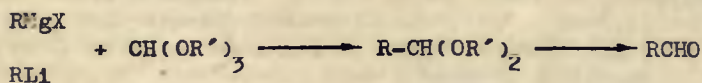
Reakcja jest mało wydajna i stosuje się ją wyłącznie do otrzymywania hydroksyaldehydów.

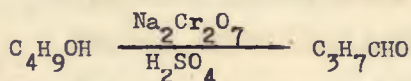
Reakcja chlorowcobenzylu z solami sodowymi 2-nitropropanu



X = Cl, Br, J

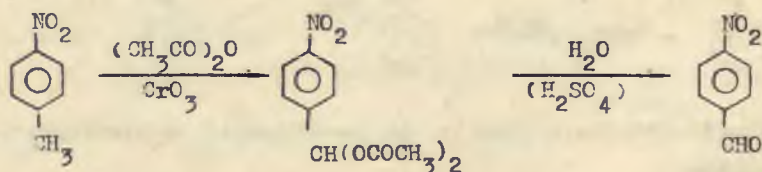
10. Reakcja estrów kwasu ortomrówkowego ze związkami metaloorganicznymi



Aldehyd n-masłowy

W kolbie okrągłodennej o poj. 1 l, zaopatrzonej w nasadkę dwudrozną z wkraplaczem i wysokim deflegmatorem połączonym przez chłodnicę destylacyjną z odbieralnikiem chłodzonym mieszaniną wody z lodem, umieszcza się 55 g (68 ml, 0,75 mola) alkoholu n-butyłowego, kilka kawałków porcelany porowatej lub pumeksu i ogrzewa do wrzenia tak, by pary alkoholu dochodziły tylko do dolnej części deflegmatora. Następnie przerywa się ogrzewanie i z wkraplacza dodaje przyrządzony uprzednio roztwór 75 g dwuwodnego dwuchromianu sodowego w 400 ml wody, do którego dodano 55 ml stężonego kwasu siarkowego. Podczas wkraplania następuje egzotermiczna reakcja utleniania i jednocześnie destyluje powstający aldehyd. Należy dbać o to, by w czasie dodawania roztworu temperatura na szczycie deflegmatora nie przekroczyła 80-85 °C i nie obniżyła się poniżej 75 °C (niekiedy mieszaninę reagującą trzeba ogrzać). Po zakończeniu wkraplania, które powinno trwać ok. 20 min., ogrzewa się kolbę jeszcze 15 min. i zbiera frakcję wrzącą do temp. 90 °C. Destylat przenosi się do rozdzielacza, oddziela wodę i suszy bezwodnym siarczanem magnezowym. Wysuszony produkt destyluje się powoli z kolby z wysokim deflegmatorem, zbierając frakcję o t.wrz. poniżej 76 °C. Wydajność ok. 18 g (33%). Aldehyd n-masłowy wrze w temp. 75 °C.

Analogicznie otrzymuje się aldehyd propionowy. Dodawanie dwuchromianu trwa ok. 20 min; temp. na górze kolumny wynosi 70-75 °C. Zbiera się ciecz destylującą do 80 °C. Wydajność aldehydu propionowego o t.wrz. 47-50 °C wynosi 37%.

Aldehyd p-nitrobenzoesowy

Kolbę kulistą z trzema szyjami o poj. 1 l, zaopatrzoną w mieszadło mechaniczne i termometr, wstawia się do łaźni z mieszaniną lodu z solą. W kolbie umieszcza się 306 g (283 ml, 3 mole) bezwodnika octowego, 300 g (285 ml, 5 moli) kwasu octowego i 25 g (0,18 mola) p-nitrotoluenu, a następnie dodaje się powoli 42,5 ml stęż. kwasu siarkowego, mieszając przy tym zawartość kolby. Gdy temperatura mieszaniny obniży się do 5 °C, wprowadza się małymi porcjami 50 g (0,5 mola) cz.d.a. bezwodnika kwasu chromowego, z taką szybkością, aby temperatura nie wzrosła ponad 10 °C. Zawartość kolby miesza się przez cały czas dodawania CrO₃ i jeszcze przez 10 min po wprowadzeniu całej ilości środka utleniającego. Następnie mieszaninę poreakcyjną wlewa się do zlewki o poj. 3 l wypełnionej w 2/3 pokruszonym lodem i dolewa zimnej wody prawie do pełna. Wstrząsany osad odsącza się na lejku Buchnera i przemywa zimną wodą tak długo, aż przesącz stanie się bezbarwny. Odsączony produkt zawieszają w 250 ml zimnego 3-proc. roztworu węgla-

nu sodu, miesza mechanicznie przez 10-15 min. i znów odsacza (1), prze-
mywa najpierw zimną wodą, potem 10 ml alkoholu i suszy w ekscykat-
rze próżniowym. Otrzymuje się 25 g (2) surowego dwuoctanu aldehydu p-
nitrobenzoesowego.

Mieszaninę 22,5 g surowego dwuoctanu aldehydu p-nitrobenzoesowe-
go, 50 ml alkoholu, 50 ml wody i 5 ml stęż. kwasu siarkowego ogrze-
wa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 30 min. sączy przez
lejek karbowany, a przesącz chłodzi się w lodzie. Uzyskane kryształy
odsacza się na lejku Büchnera, przeżywa zimną wodą i suszy w ekscykat-
rze próżniowym. Otrzymuje się 12 g (43%) aldehydu p-nitrobenzoesowe-
go o t.t. 106 °C.

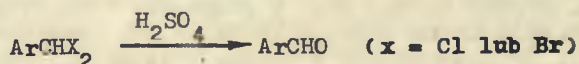
UWAGI

1. Przez zakwaszenie przesącza (tj. roztworu węglanu sodu) uzys-
kuje się 4-5 g kwasu p-nitrobenzoesowego o t.t. 242-243 °C.

2. Surowy dwuoctan można oczyścić rozpuszczając go w 75 ml alko-
holu na gorąco, odsączając nierozpuszczalne zanieczyszczenia i chłó-
dząc przesącz. Otrzymuje się 23 g produktu o t.t. 125-126 °C.

W analogiczny sposób otrzymuje się aldehyd p-bromobenzoowy z
p-bromotoluenu; t.t. 56-57 °C, wyd. 54%.

Hydroliza halogenków benzylidenu w stężonym kwasie siarkowym



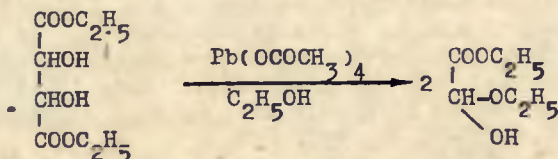
Odpowiedni chlorek lub bromek benzylidenu umieszcza się w kolbie
trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadko z uszczelnieniem, chłodnicę
zwrotną i szeroką kapilarę, służącą do wprowadzania gazu. Utrzymując
dobre mieszanie dodaje się do kolby ośmiokrotną ilość wagową stężonego
kwasu siarkowego. Przez kapilarę przepuszcza się strumień azotu i jed-
nocześnie na górnym końcu chłodnicy podłącza się próżniową pompkę
wodną. W przypadku reaktywnych halogenków benzylidenu następuje gwał-
towne wydzielanie chlorowcowodoru już w temperaturze 0 °C. Mniej re-
aktywne halogenki benzylidenu ogrzewa się na łaźni wodnej lub łaźni
metalowej do odpowiedniej temperatury. Mieszanina reagująca zabarwia
się zawsze intensywnie czerwono-brunatno.

Po zakończeniu wydzielania chlorowcowodoru - co w wymienionych
niżej przykładach trwa od 3/4 do 2 h - mieszaninę wlewa się na lód
i utworzony aldehyd ekstrahuje trzykrotnie eterem. Ekstrakt eterowy
zobojętnia się roztworem wodorowęglanu sodowego, przeżywa wodą i su-
szy nad siarczanem magnezowym. Po oddestylowaniu eteru surowy produkt
oczyszcza się przez destylację lub - w przypadku aldehydów o wysokiej
temperaturze topnienia - przez krystalizację. Tworzący się jednocześnie
kwas można wyodrębnić przez zakwaszenie roztworu wodorowęglanu sodo-
wego. Źródłem kwasu może być albo halogenek benzylidynu, który wystę-
puje zwykle jako produkt uboczny w niezbyt starannie oczyszczonym
halogenku benzylidenu, albo reakcją utlenienia utworzonego aldehydu
przez stężony kwas siarkowy lub powietrze.

Podano dalej przykłady aldehydów otrzymanych tym sposobem, w na-
wiasach podano temperaturę reakcji, stałe fizyczne i wydajność.

Aldehyd benzoesowy z chlorku lub bromku benzylidenu (0°, wyd. 65%). Aldehyd p-chlorobenzoesowy z chlorku lub bromku p-chlorobenzylidenu (20 °C, t.t. 48 °C z ligroiny, wyd. 75%). Aldehyd o-chlorobenzoesowy z chlorku o-chlorobenzylidenu (20 °C, wyd. 70%). Aldehyd 2,4-dwuchlorobenzoesowy z chlorku lub bromku 2,4-dwuchlorobenzylidenu (90-110°, t.t. 71 °C z ligroiny, wyd. 80%). Aldehyd p-nitrobenzoesowy z bromku p-nitrobenzylidenu (90-110°, t.t. 106 °C z mieszaniny eter-eter naftowy, wyd. 85%). Produkt można oczyścić przez destylację z parą wodną. Aldehyd tereftalowy z 1,4-bis-(dwubromoetylo)-benzenu (90-110 °C, t.t. 115 °C z 10-procentowego metanolu, wyd. 80%).

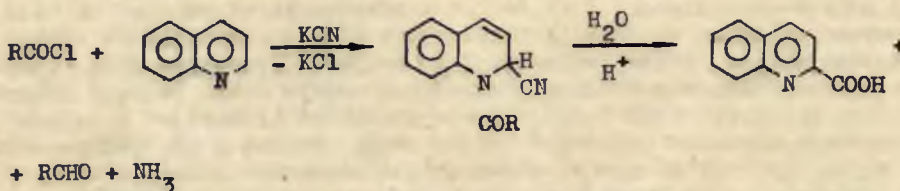
Półacetal estru etylowego kwasu gliksalowego (rozszczenie 1,2-dioli)



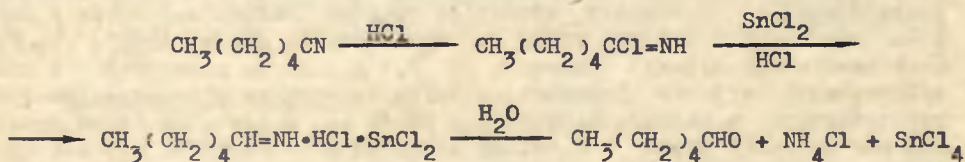
Do roztworu 1 mola estru dwuetylowego kwasu winowego w 1 l bezwodnego benzenu dodaje się w ciągu ok. 1 h, intensywnie mieszając i chłodząc mieszaniną wody z lodem, 1 mol czteroocianu ołowiu. Miesza się 12 h w temperaturze pokojowej, sączy i pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje powoli przez 50 cm kolumnę Vigreux 2/3 benzenu. (Destylację przerywa się wtedy, gdy próbka destylatu daje wyraźne czerwone zabarwienie ze stężonym amoniakiem co oznacza, że zaczyna destylować produkt końcowy).

Po dodaniu 800 ml absolutnego alkoholu mieszaninę pozostawia się na noc, sączy, a osad przemywa małą ilością alkoholu. Większą część alkoholu oddestylowuje się przez tę samą kolumnę. Następnie usuwa się kolumnę i destyluje pozostałość szybko pod zmniejszonym ciśnieniem, ogrzewając na łaźni powietrznej. Cały destylat rektyfikuje się ostatecznie pod zmniejszonym ciśnieniem, wydajność 65%.

Połączenia Reisserta



Kompleks otrzymuje się przez zmieszanie 1 mola chlorku kwasowego w suchym benzenu z 1 molem bezwodnego cyjanowodoru i 2 molami chinoliny. Otrzymany addukt (wyd. 65-95%) hydrolizuje się przez gotowanie z 5-10 n roztworem kwasu siarkowego. Rozszczenie zazwyczaj przebiega z ilościową wydajnością.

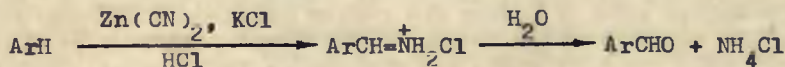
Aldehyd n-kapronowy (reakcja Stephena.)

W kolbie kulistej z trzema szyjami o poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, rurkę doprowadzającą gaz oraz chłodnicę zwrotną, umieszcza się 57 g bezw. chlorku cynawego oraz 200 ml. bezw. eteru. Do kolby wprowadza się suchy chlorowódor dopóty, dopóki mieszanina nie nasyci się i nie rozdzieli na dwie warstwy; dolną lępką warstwę stanowi chlorek cynawy rozpuszczony w eterowym roztworze chlorowodoru. Uruchamia się mieszadło i z wkraplacza dodaje 19,5 g (0,2 mola) cyjanku m-amylu. Po kilku minutach zaczyna wypadać krystaliczny chlorowodorek aldiminy. Zawartość kolby miesza się jeszcze przez 15 min, a krystaliczny osad odsącza. Sporządza się zawiesinę w ok. 50 ml wody i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, aż całkowicie zhydroлізуje. Mieszaninę pozostawia się do ostygnięcia i ekstrahuje eterem. Ekstrakt eterowy suszy się bezw. siarczanem magnezu lub wapnia i powoli oddestylowuje eter z aparatury destylacyjnej zaopatrzonej w deflegmator. Na koniec destyluje się pozostałość, zbierając frakcję wrzącą w temp. 127-129 °C. Otrzymuje się 19 g (95%).

W analogiczny sposób otrzymuje się aldehyd n-kaprylowy. Do reakcji bierze się 25 g (0,18 mola) cyjanku oktylu, 57 g bezw. chlorku cynawego i 200 ml bezw. eteru. Aldehyd wyodrębnia się przez destylację z parą wodną i ekstrakcją eterem. Uzyskuje się aldehyd n-kaprylowy, który destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność prawie ilościowa.

Reakcja aldolizacji

Sposoby otrzymywania hydroksyaldehydów w drodze przyłączenia aldolowego zostały podane na str. 333 (sposób A i C). Aldehyd cynamonowy otrzymuje się z aldehydu benzoowego i aldehydu octowego wg sposobu podanego na str. 334 z tym, że metanol należy zastąpić wodą i pracować w atmosferze azotu. Używa się 2 moli aldehydu benzoowego i 0,1 mola wodorotlenku potasowego. Wkrapla się 30-proc. wodny roztwór aldehydu octowego i po wkropleniu połowy roztworu dodaje się jeszcze raz roztwór 0,05 mola wodorotlenku potasowego w 30 ml wody. Produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Formylowanie fenoli cyjankiem cynkowym i chlorowodorem (synteza Gattermana i Adamsa)

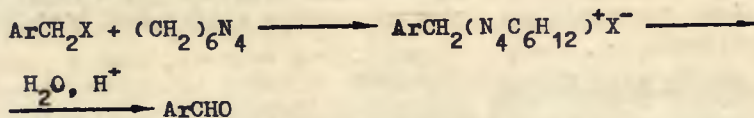
UWAGA! Wydziela się silnie trujący cyjanowódor. Należy pracować pod bardzo sprawnym wyciągiem! Maskę przeciwgazową!

Do 0,05 mola odpowiedniego związku aromatycznego rozpuszczonego w 100 ml absolutnego eteru, umieszczonego w 250 ml kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapniowym i szeroką rurką do wprowadzania gazów, dodaje się 0,1 mola handlowego cyjanku cynkowego i 0,1 g chlorku potasowego (w celu zaktywowania cyjanku cynkowego). Rurka do wprowadzania gazów powinna być zanurzona w cieczy. Mieszając i chłodząc z zewnątrz lodem wpuszcza się do kolby przez 1 h silny strumień chlorowodoru. Cyjanek cynkowy rozpuszcza się przy tym w znacznym stopniu, wytrąca się natomiast chlorowodorek iminy. Miesza się jeszcze 1/2 h i dekantuje się rozpuszczalnik. (Ostrożnie, cyjanowodór!) Mieszając dodaje się do mieszaniny reagującej 50 g lodu i ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. od 45 do 55 °C, aż do odparowania resztek eteru. (Ostrożnie! Ulatnia się przy tym część cyjanowodoru). W końcu w celu całkowitego zakończenia hydrolizy mieszaninę ogrzewa się krótko do wrzenia (ewentualnie z dodatkiem alkoholu), a następnie chłodzi się w wodzie z lodem, przy czym wytrąca się aldehyd. Krystalizuje się go z wody lub wodnego alkoholu, ewentualnie z dodatkiem węgla aktywnego.

Podano dalej przykłady związków otrzymanych tym sposobem.

Aldehyd 2.4-dwuhydroksybenzoesowy z rezorcynolu. Przesącz należy pozostawić na 10-15 h. T.t. 136 °C (woda); wyd. 80%. Aldehyd 2-hydroksy-1-naftoesowy z β-naftolu. T.t. 80 °C (50-proc. etanol); wyd. 80%. **UWAGA!** Przed hydrolizą dodać 50 ml etanolu, przesącz rozcieńczyć wodą i pozostawić. Aldehyd 4-hydroksy-1-naftoesowy z α-naftolu. T.t. 180 °C (30-proc. etanol); wyd. 75%. **UWAGA!** Dodać 70 g lodu, przed hydrolizą przelać do 500 ml kolby, dodać 500 ml 50-proc. etanolu.

Reakcja Sommeleta

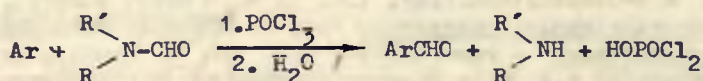


X = Br, Cl

W kolbie kuliastej o poj. 1 l umieszcza się 0,2 mola odpowiedniego chlorowcobenzylu (**UWAGA!** Chlorowcobenzyle mają własności łzawiące, a niekiedy też parzące), 120 ml etanolu i dodaje, energicznie mieszając, 29 g urotropiny i 30 ml wody. Następuje natychmiast egzotermiczna reakcja, urotropina rozpuszcza się, a ostry zapach bromku znika w ciągu ok. 5 min. Do mieszaniny dodaje się 120 ml wody i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 h. Następnie mieszaninę poddaje się destylacji z parą wodną do chwili, gdy w destylacie nie wyczuwa się zapachu aldehydu (należy zebrać ok. 1 l destylatu). Destylat ekstrahuje się dwukrotnie benzenem (porcjami po 50 ml), ekstrakty łączy, przemywa wodą i suszy siarczanem magnezowym lub chlorkiem wapniowym. Po oddestylowaniu benzenu pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem z kolby zaopatrzonej w deflegmator. Otrzymać można tym sposobem: Aldehyd o-toluilowy z bromku o-ksylilu; wyd. 70%. Aldehyd p-izopropylbenzoesowy (kuminowy) z p-chlorometylokumenu; wyd. 60%. Aldehyd 1-naftoesowy z 1-chlorometylo-naftalenu, z tym, że stosuje się jako rozpuszczalnik kwas octowy ok. 50-proc. (150 ml) za-

miast etanolu; podczas hydrolizy dodaje się 60 ml stęż. HCl; wydziela produkt wprost z mieszaniny poreakcyjnej po jej zobojętnieniu w drodze ekstrakcji eterem oraz oczyszcza produkt przez destylację próżniową, wyd. 81%.

Formylowanie wg Vilsmeiera



UWAGA! Tlenochlorek fosforu jest żrący! Wyciąg! Okulary ochronne!

Reakcję wykonuje się w 250 ml kolbie trój szyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapnia i termometr wewnętrzny.

Do mieszaniny związku aromatycznego z N-metyloformanilidem lub dwumetyloformamidem, mieszając i chłodząc w łaźni z lodem, wkrapla się tlenochlorek fosforu. Szybkość wkraplania reguluje się w taki sposób, aby temperatura wewnątrz kolby nie przekraczała 20 °C. Po zakończeniu wkraplania miesza się jeszcze 1 h w temp. 20 °C, a następnie ogrzewa się mieszaninę reagującą zgodnie z uwagami podanymi dla poszczególnych związków.

Wariant A. 0,2 mola związku aromatycznego, 0,3 mola N-metyloformanilidu, 0,3 mola tlenochloru fosforu; ogrzewa się 3 h w temp. podanej w uwagach.

Wariant B. 0,2 mola związku aromatycznego, 0,2 mola N-metyloformanilidu, 0,2 mola tlenochloru fosforu; ogrzewać 2 h w temp. 60 °C.

Wariant C. 0,2 mola związku aromatycznego, 0,6 mola dwumetyloformamidu (0,4 mola służy jako rozpuszczalnik), 0,2 mola tlenochloru fosforu; na ogół ogrzewa się 3 h na łaźni wodnej (szczegóły w uwagach).

Produkty reakcji rozkłada się dodając do chłodzonej mieszaniny 200 g lodu. pH mieszaniny doprowadza się do 6 za pomocą 5 n roztworu wodorotlenku sodowego. Mieszaninę ekstrahuje się eterem lub odsąca wydzielone stałe produkty. Połączone wyciągi eterowe zobojętnia się wodnym roztworem wodorowęglanu i osusza siarczanem sodowym. Eter odparowuje się, a pozostałość oczyszcza za pomocą destylacji lub krystalizacji.

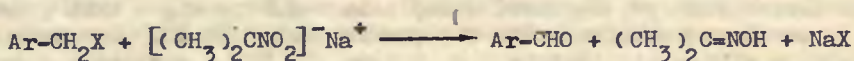
W przypadku niektórych aldehydów, powstających z eterów z małą wydajnością, zaleca się oczyszczanie przez przeprowadzanie aldehydu w produkt przyłączenia z wodorosiarczynem sodowym. W tym celu wytrząsa się wyciąg eterowy z 40-proc. roztworem wodorosiarczyny sodowego. Wydzielone połączenie siarczynowe odsąca się i przemycza eterem. Następnie produkt ogrzewa się z 2 n kwasem siarkowym do chwili zaprzestania wydzielania się dwutlenku siarki. Produkt ekstrahuje się eterem, odkwasza, osusza i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem.

Stosując wariant A można otrzymać: aldehyd anyżowy z anizolu; wyd. 30%; uwagi: ogrzewanie w 60 °C, oczyszczać przez pochodną siarczynową; aldehyd p-etoksybenzoesowy z fenetolu; t.t. 39 °C, wyd. 30%; uwagi: ogrzewać w 60 °C, oczyszczać przez pochodną siarczynową; aldehyd 2-metoksynaftoesowy-1 z eteru metylo-2-naftyłowego; t.t. 84 °C (etanol), wyd. 65%; uwagi: dodać 50 ml benzenu, ogrzewać w 80 °C; aldehyd 4-metoksynaftoesowy-1 z eteru metylo-1-naftyłowego; t.t. 34 °C (etanol), wyd. 80%; uwagi: ogrzewać w 80 °C.

Stosując wariant B można otrzymać: aldehyd 2,4-dwumetyloksybenzoesowy z eteru dwumetylowego rezorcynolu; t.t. 70 °C (rozc. etanol lub ligroina), wyd. 85%; aldehyd 3,4-dwumetoksybenzoesowy z weratrolu; t.t. 45 °C; wyd. 40%; uwaga: oczyszczać przez pochodną siarczynową.

Stosując wariant C można otrzymać: aldehyd p-dwumetyloaminobenzoowy z N,N-dwumetyloaniliny; t.t. 73 °C (rozc. etanol), wyd. 80%; aldehyd p-dwumetyloaminobenzoowy; t.t. 41 °C; wyd. 80%; aldehyd 2,4-dwuhydroksybenzoesowy z rezorcynolu; t.t. 136 °C (woda), wyd. 40%; uwaga: użyć tylko 0,2 mola dwumetyloformamidu. W przeciwnym razie trudno wydzielić aldehyd łatwo rozpuszczalny w wodzie. Nie ogrzewać; 2-formylotiefen z tiofenu; t.wrz. 198 °C, wyd. 75%; 3-formyloinden z indolu; t.t. 192 °C (etanol), wyd. 90%; uwaga: ogrzewać w temp. 35 °C; aldehyd cynamonowy ze styrenu; wyd. 30%; ogrzewać 1 h w temp. 80 °C.

Reakcja chlorowcobenzyli z solami sodowymi 2-nitropropanu



0,05 mola sodu rozpuszcza się w 50 ml absolutnego etanolu, dodaje 0,065 mola 2-nitropropanu, a następnie 0,05 mola chlorowcobenzyli. Mieszaninę pozostawia się na 15 h w temp. pokojowej. Można ją też ogrzać, co skraca czas reakcji. Następnie odsącza się wytrącony halogenek sodu a przesącz odparowuje do sucha, pozostałość rozpuszcza w eterze, przemywa wodą, 10-proc. NaOH (celem usunięcia acetoksyumu i nadmiaru 2-nitropropanu), przemywa wodą i osusza siarczanem sodu. Eter odparowuje się a otrzymany aldehyd oczyszcza się przez krystalizację lub destylację.

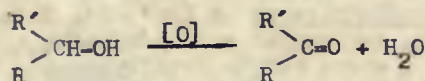
Sposobem tym można otrzymać między innymi: aldehyd p-toluilowy z bromku p-ksylilu (15 h, 25 °C, wyd. 70%), aldehyd p-bromobenzoowy z bromku p-bromobenzylu (15 h, 25 °C, t.t. 56-57 °C, wyd. 75%), aldehyd benzoowy z chlorku benzylu (3 h, 80 °C, wyd. 73%); aldehyd p-acetobenzoowy z bromku p-acetobenzylowego (1 h, 80 °C, t.t. 61-62 °C, wyd. 72%); aldehyd p-cyjanobenzoowy z bronku p-cyjanobenzylu (5 h, 80 °C, t.t. 95-96 °C, wyd. 70%) i inne.

Nie udało się natomiast tym sposobem otrzymać aldehydu p-nitrobenzoesowego.

5.10.2. Ketony

1. Otrzymywanie z alkoholi

Utlenianie alkoholi drugorzędowych

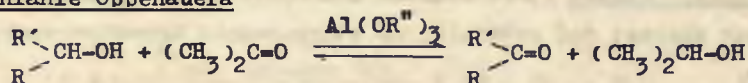


Alkohole drugorzędowe są bardziej reaktywne od alkoholi pierwszorzędowych a powstałe ketony odporniejsze na działanie czynników utleniających

cych. Utlenianie prowadzi się zazwyczaj dwuchromianem sodu lub potasu w kwasie siarkowym.

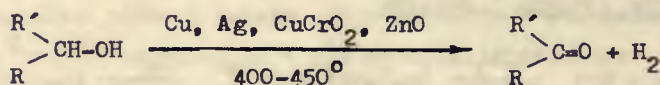
Utlenianie alkoholi można również przeprowadzić ketonami lub aldehydami wobec alkoholatanu glinowego.

Utlenianie Oppenauera

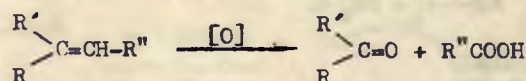


Utlenianie Oppenauera służy do utleniania produktów naturalnych.

Katalityczne odwodornienie alkoholi drugorzędowych

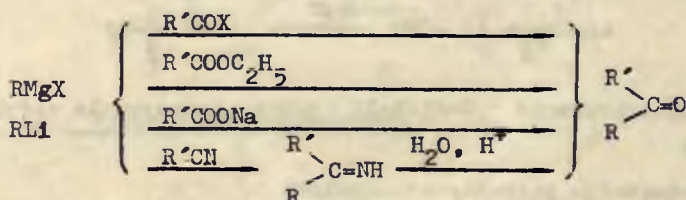


2. Utlenianie lub ozonowanie węglowodorów nienasyconych

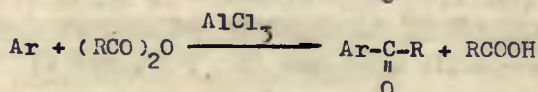
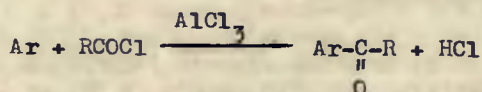


3. Reakcje związane ze zwiększeniem ilości atomów węgla w cząsteczce

Reakcja pochodnych kwasów karboksylowych ze związkami metaloorganicznymi



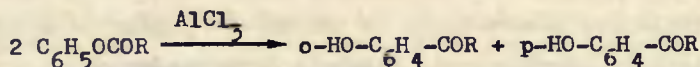
Acylowanie metoda Friedela i Crafts'a



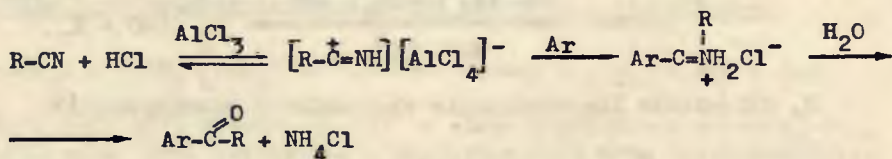
W pewnych przypadkach jako środka acylującego używa się kwasu karboksylowego.

Acylowanie metodą Friedela i Craftsa jest najważniejszym sposobem otrzymywania ketonów alifatyczno-aromatycznych.

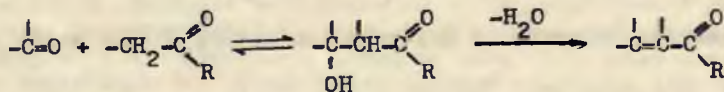
Reakcja Friesa jest odmianą reakcji Friedla i Craftsa i stosowana jest zamiast tej ostatniej do otrzymywania aromatycznych hydroksyketonów.



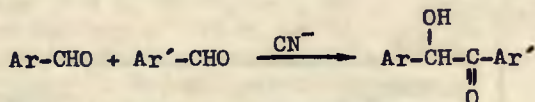
Reakcja Houbena i Hoescha



Reakcja aldolowa

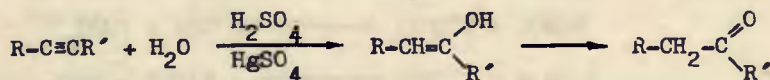


Kondensacja benzoinowa



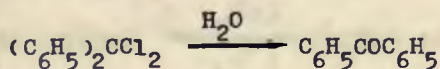
4. Rozszczepienie 1,2-glikoli (patrz otrzymywanie aldehydów str. 352, pkt 5)

5. Hydratacja pochodnych acetylenu

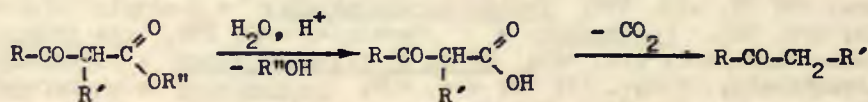


6. Hydroliza

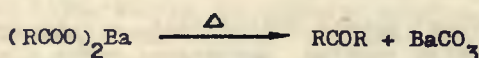
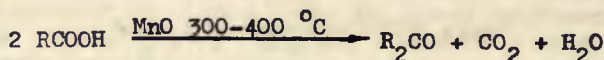
geminalnych dwuhalogenków



azometyn, cyjanohydryn i adduktów wodosiarczynu sodowego do ketonów) (patrz otrzymywanie aldehydów str. 352 punkt 4)

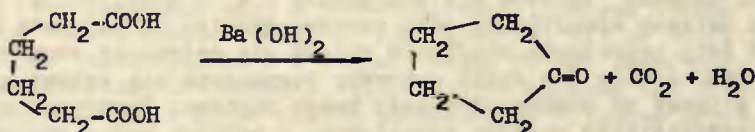
7. Rozpad ketonów związków β -dwukarbońlowych

8. Termiczny rozkład kwasów karboksylowych i ich soli wapniowych lub barowych

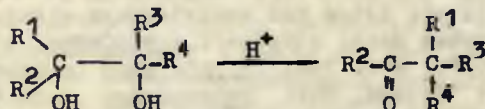
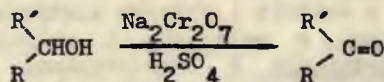


Stosując mieszaniny różnych kwasów (lub ich soli) otrzymuje się 3 różne ketony, które zazwyczaj daje się rozdzielić w drodze destylacji frakcyjnej.

Można też otrzymać ketony cykliczne.



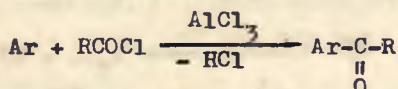
9. Przegrupowanie pinakolonowe

Utlenianie alkoholi drugorzędowych

Do roztworu 0,2 mola alkoholu w 100 ml eteru, umieszczonego w kolbie trójściennej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną, wkrapla się, mieszając, w ciągu 15 min. roztwór 0,067 mola dwuchromianu sodowego (uwzględnić zawartość wody krystalizacyjnej!) i 15 ml kwasu siarkowego w 100 ml wody. Temperatura powinna wynosić 25 °C. Następnie miesza się w tej temperaturze jeszcze 2 h i oddziela warstwę eterową. Warstwę wodną ekstrahuje się jeszcze dwukrotnie po 50 ml eteru. Połączone ekstrakty eterowe przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, a następnie wodą i osusza siarczanem magnezowym lub sodowym. Po odparowaniu eteru produkt frakcjonuje się przez krótką kolumnę Vigreux.

W ten sposób można otrzymać: cykloheksanon z cykloheksanolu; t.wrz. 155 °C, wyd. 65%; 2-metylocykloheksanon z 2-metylocykloheksanolu; wyd. 62%. (-)-menton z (-)-mentolu; wyd. 70%, cis-dekalon-2 z cis-dekalolu-2; wyd. 60%; keton etyloizopropylowy z etyloizopropylkarbinolu; t.wrz. 112 °C; wyd. 60%; propiofenon z etylofenylkarbinolu; t.t. 21 °C; wyd. 65%.

Acylowanie metoda Friedela i Craftsa (chlorkami kwasowymi)

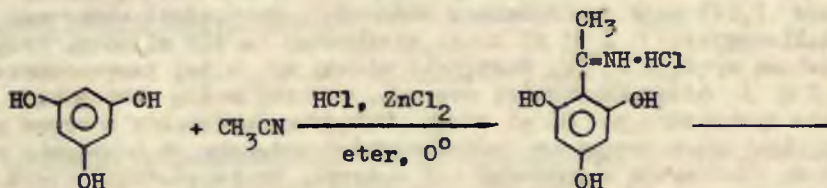


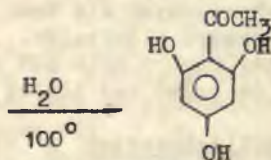
W jednolitrowej kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapniowym, miesza się 400 ml 1,2-dwuchloroetanu z 1,2 mola dokładnie sproszkowanego chlorku glinowego. Do zawiesiny wkrapla się, mieszając i chłodząc lodem z wodą, 1,05 mola chlorku kwasowego. W końcu, chłodząc wodą, dodaje się z wkraplacza 1 mol związku aromatycznego, tak aby temperatura wewnątrz kolby wynosiła ok. 20 °C. Następnie miesza się jeszcze 1 h i pozostawia na noc. Podczas podstawienia chlorowcowych pochodnych benzenu ogrzewa się mieszaninę 5 h w temp. 50 °C i stosuje się sam związek aromatyczny jako rozpuszczalnik (dodać całą ilość).

W celu rozłożenia kompleksu wylewa się ostrożnie zawartość kolby do ok. 500 g lodu i w razie potrzeby rozpuszcza się wytrącony wodorotlenek glinowy za pomocą stężonego kwasu solnego. Następnie oddziela się w rozdzielaczu warstwę organiczną, a warstwę wodną ekstrahuje się jeszcze dwukrotnie dwuchloroetanem. Połączone ekstrakty przemycza się starannie wodą, 2-proc. roztworem wodorotlenku sodowego i znów wodą. Po osuszeniu węglanem potasowym oddestylowuje się rozpuszczalnik i w końcu destyluje się keton pod zmniejszonym ciśnieniem.

Opisanym sposobem można otrzymać: acetofenon z benzenu i chlorku acetylu; t.t. 20 °C; wyd. 79%, propiofenon z benzenu i chlorku propionylu; t.t. 21 °C; wyd. 70%; butyrofenon z chlorku butyrylu; t.t. 12 °C; wyd. 70%; p-fenylacetofenon z dwufenylu i chlorku acetylu; wyd. 60%; metyloacetofenon z toluenu i chlorku acetylu; wyd. 70%; 2,4-dwumetyloacetofenon z m-ksylenu i chlorku acetylu; wyd. 75%; keton metylo-1-naftyłowy z naftalenu i chlorku acetylu; wyd. 60%; p-metoksyacetofenon z anizolu i chlorku acetylu; t.t. 39 °C; wyd. 60%; 1,4-dwumetoksyacetofenon z weratrolu i chlorku acetylu; t.t. 50 °C; wyd. 60%; p-chloroacetofenon z chlorobenzenu i chlorku acetylu; t.t. 21 °C; wyd. 80%; p-bromoacetofenon z bromobenzenu i chlorku acetylu; t.t. 50 °C; wyd. 80%.

Floroacetofenon (metoda Houbena i Hoescha)





W kolbie z szeroką szyją o poj. 300 ml umieszcza się 25,2 g (0,2 mola) bezw. floroglucyny (wodę usuwa się przez ogrzewanie do temp. 120 °C w ciągu 12 h), 16,4 g (20,9 ml, 0,4 mola) bezw. acetonitrylu, 100 ml odwodnionego sodem eteru i 5 g dobrze sproszkowanego, stapianego chlorku cynku. Kolbę zamyka się gumowym korkiem z dwoma otworami, w których tkwi szeroka rurka wlotowa do gazu oraz rurka z chlorkiem wapnia (lub wysuszoną watą). Kolbę chłodzi się w mieszaninie lodu z solą i przez roztwór przepuszcza silny strumień suchego chlorowodoru w ciągu 2 h, co pewien czas wstrząsając. Następnie kolbę pozostawia się w temp. około 0 °C przez 24 h, po czym znów przepuszcza się suchy chlorowódor w ciągu 2 h (mieszanina reagująca ma barwę jasnopomarańczową). Kolbę zamyka się i ponownie pozostawia w 0 °C na 3 dni. Wytrąca się wtedy objętościowy pomarańczowożółty osad chlorowodoru ketoiminy. Eter dekantuje się, a pozostały osad przemywa dwiema porcjami po 25 ml bezw. eteru. Następnie osad przenosi się do kulistej kolby o poj. 2 l spłukując go 1 l gorącej wody. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i uzyskany żółty roztwór ogrzewa się do energicznego wrzenia w ciągu 2 h. Do trochę ochłodzonego roztworu dodaje się 4-5 g węgla aktywnego, ogrzewa do wrzenia jeszcze przez 5 min. i gorący roztwór sączy pod zmniejszonym ciśnieniem przez ogrzany poprzednio lejek Büchnera. Pozostały na lejku węgiel aktywny przemywa się dwiema porcjami po 100 ml wrzącej wody, przesącz ten dodaje się do pierwszej części produktu i roztwór pozostawia na noc. Jasnożółte lub bezbarwne igły floracetofenonu odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy w temp. 120 °C w celu usunięcia wody krystalizacyjnej i przechowuje w szczelnie zamkniętym naczyniu. Otrzymuje się 29 g (71%) floracetofenonu o t.t. 217-219 °C. Uzyskany produkt jest prawie czysty i do wielu syntez może być stosowany bez dalszego oczyszczania. Dalsze oczyszczanie prowadzi się na drodze krystalizacji z wody.

Przyłączenie aldolowe

Sposoby otrzymywania hydroksyketonów w drodze przyłączenia aldolowego przedstawione są na str. 333 (sposób B). α, β - Nienasycone ketony otrzymuje się w sposób następujący:

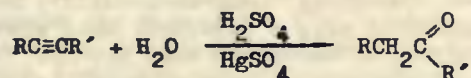
W 1-litrowej kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszałko, wkraplacz i termometr, umieszcza się 1 mol aldehydu i keton (należy stosować do reakcji świeżo destylowane aldehydy i ketony) w 200 ml metanolu. Jeśli w przypadku ketonów, które mają więcej niż jedną grupę metylenową lub metylową, celem jest otrzymanie produktu monokondensacji, to stosuje się 3 mole ketonu, jeśli natomiast celem jest otrzymanie produktu 2:1 - należy użyć tylko 0,5 mola ketonu. Do tego roztworu wkrapla się, dobrze mieszając, 15-proc. roztwór wodorotlenku potasowego (0,05 mola KOH), utrzymując temperaturę mieszaniny reagującej w granicach 20-25 °C. Następnie kontynuuje się mieszanie w ciągu 3 h, sobjętnia kwasem octowym, odsąca wydzielone stałe produkty reakcji i prze-

mywa wodą. We wszystkich innych przypadkach rozcieńcza się wodą, a następnie sączy lub ekstrahuje. Wyciąg eterowy przemywa się wodą, suszy siarczanem sodowym i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem.

W celu otrzymania nitrostyrenów należy użyć 1 mola KOH i mieszaninę reagującą wylać po upływie 30 min. do podwójnej ilości (molewej) 20-proc. kwasu solnego.

Sposobem tym można otrzymać np.: benzylidenoaceton z aldehydu benzoowego i acetonu; wyd. 60%; anizylidenoaceton z aldehydu anizowego i acetonu; t.t. 74 °C; wyd. 80%; furfurylidenoaceton z furfuralu i acetonu; t.t. 39 °C; wyd. 50%; benzylidenoacetofenon z aldehydu benzoowego i acetofenonu; należy zwiększyć trzykrotnie ilość metanolu, mieszać 8 h; t.t. 57 °C (etanol); wyd. 75%; dwubenzylidenoaceton z aldehydu benzoowego i acetonu; t.t. 111 °C (aceton, -15 °C); wyd. 70%; furfurylidenoacetofenon z furfuralu i acetofenonu; t.t. 26 °C; wyd. 80%; β-nitrostyren z aldehydu benzoowego i nitrometanu; stosunek molarowy związków wyjściowych 1:1. Reakcję prowadzi się z równomolową ilością żągu w temp. poniżej +5 °C; t.t. 58 °C (etanol); wyd. 80%.

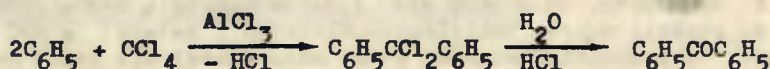
Hydratacja pochodnych acetylenu



W kolbie trójstrzyjnej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się 8 ml stęż. kwasu siarkowego, 5 g siarcznanu rtęciowego i 200 ml wody, ogrzewa do temp. 60 °C i, intensywnie mieszając, wkrapla się następnie w ciągu jednej godziny 0,5 mola odpowiedniego alkinu. Mieszanie kontynuuje się w ciągu 3 h w temp. 60 °C. Następnie mieszaninę po reakcji oziębia się w łaźni z lodem i ekstrahuje pięciokrotnie 40 ml porcjami eteru dwumetylowego. Połączony wyciągi eterowe przemywa się nasyconym roztworem chlorku sodowego do odczynu obojętnego i osusza siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu eteru powstały keton poddaje się destylacji. W przypadku wyższych ketonów można podwyższyć temperaturę reakcji do 80 °C.

W ten sposób można otrzymać: heksanon-2 z heksynu-1; t.wrz. 126 °C; wyd. 78%; heptanon-2 z heptynu-1; t.wrz. 148 °C; wyd. 85%; oktanon-2 z oktynu-1; t.wrz. 186 °C; wyd. 90%; 1-acetylocykloheksanol z 1-etynyloocykloheksanolu; wyd. 65%; 1-acetylocyklopentanol z 1-etynyloocyklopentanolu; wyd. 65%; 3-hydroksy-3-metylopentanon-2 z etyloetynyloocykloheksanolu; wyd. 60%.

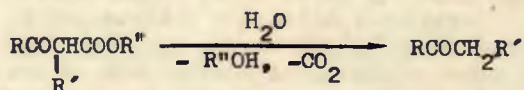
Benzofenon



Reakcję prowadzi się w kolbie trójstrzyjnej o poj. 0,5 l, zaopatrzonej w mieszadło uszczelnione, chłodnicę zwrotną, której koniec jest przyłączony do urządzenia absorbującego chlorowódór, i nasadkę dwudrozną z wkraplaczem i termometrem. W kolbie umieszcza się 45 g (0,3 mola) bezwodnego chlorku glinowego (drobno zmielonego) i 100 ml (155 g, 1,02 mol) bezwodnego czterochlorku węgla, po czym uruchamia się mie-

szadło i kolbę chłodzi na łaźni lodowej tak, by temperatura osiągnęła ok. 10 °C. W tej temperaturze wlewa się jednorazowo 50 ml suchego benzenu wolnego od tiofenu, w wyniku czego następuje egzotermiczna reakcja i wydziela się chlorowodór. Mieszaninę należy intensywnie chłodzić tak, by temperatura nie przekraczała 10 °C, lecz aby nie była niższa niż 5 °C. Po 10 min. wkrapla się roztwór 55 ml czterochlorku węgla z taką szybkością, aby temperatura utrzymywała się w granicach 5-10 °C. Po zakończeniu dodawania prowadzi się reakcję jeszcze 3 h w temp. 10 °C i pozostawia mieszaninę na noc. Następnie, mieszając, dodaje się 50 ml wody, i wtedy mieszanina się rozgrzewa. Chłodnicę zwrotną zastępuje się destylacyjną i z łaźni wodnej oddestylowuje większość czterochlorku węgla, po czym mieszaninę destyluje się 1 h z parą wodną. W czasie destylacji następuje hydroliza dwuchlorodwufenylometanu. Pozostałość po ostygnięciu przenosi się do rozdzielacza, warstwę organiczną oddziela, a wodną ekstrahuje 50 ml benzenu. Ekstrakt łączy się z warstwą organiczną, przemywa wodą, przenosi do kolby Claisena i oddestylowuje benzen usuwając jednocześnie wodę. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność 49-50 g (54-56%). Benzofenon krzepnie, tworząc różowawe kryształy o t.t. 47-48 °C.

Rozpad ketonowy estrów β -ketokwasów



1. Rozpad pod wpływem zasady

W 2-litrowej kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 1 mol odpowiedniego estru i 1,5 mola 5-proc. roztworu wodnego wodorotlenku sodowego i miesza 4 h w temperaturze pokojowej; ester ulega zmydleniu, a kwas ożęściowej dekarboksylacji. W celu wydzielenia oalkowitej ilości dwutlenku węgla ogrzewa się mieszaninę reagującą do wrzenia pod chłodnicą zwrotną jeszcze 6 h, następnie chłodzi i ekstrahuje kilkakrotnie eterem. Ekstrakt eterowy przemywa się wodą, suszy chlorkiem wapniowym, eter odparowuje, a pozostałość oczyszcza przez destylację.

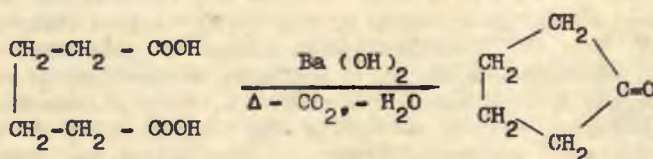
2. Rozpad pod wpływem kwasu

W kulistej kolbie o poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewa się do wrzenia 0,1 mola β -ketonoestru i 200 ml 20-proc. roztworu kwasu solnego tak długo, aż pobrana próbka, po doprowadzeniu jej wartości pH za pomocą rozcieńczonego roztworu sodowego do 2-3, nie wykaże już dodatniej reakcji z chlorkiem żelazowym na β -ketonoester (3-6 h). Następnie chłodzi się mieszaninę reagującą, ekstrahuje kilkakrotnie eterem, przemywa ekstrakty eterowe wodą i suszy chlorkiem wapniowym. Po usunięciu eteru keton poddaje się destylacji.

Stosując jeden lub drugi sposób otrzymuje się z wydajnością ok. 70% następujące ketony: keton amylometrylowy z estru α -butyloacetylooctowego; t.wrz. 151 °C; keton metylopropylowy z estru α -etyloacetylooctowego; t.wrz. 102 °C; keton izobutylometrylowy z estru α -izopropylloacetylooctowego; t.wrz. 119 °C; keton izoamylometrylowy

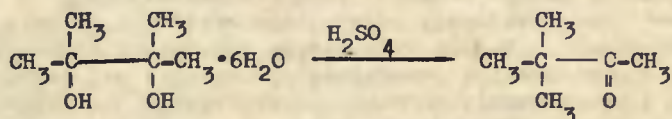
z estru α -izobutyloacetylooctowego; t.wrz. 142 °C; keton dwumetylowy z estru etylowego kwasu α -propionylpropionowego; t.wrz. 102 °C; 1-fenylebutanen-3 z estru α -benzyleacetylooctowego; t.wrz. 116 °C; alliloaceton z estru α -alliloacetylooctowego; t.wrz. 139 °C.

Cyklopentanon



Reakcję prowadzi się w kolbie destylacyjnej o poj. 0,3-0,5 l, połączonej z chłodnicą destylacyjną i odbieralnikiem, zaopatrzonej w termometr, którego koniec znajduje się w odległości kilku milimetrów od dna kolby. W kolbie umieszcza się 73 g (0,5 mola) kwasu adypinowego zmieszanego uprzednio starannie z 7 g (0,04 mola) drobno sproszkowanego wodorotlenku barowego. Kolbę umieszcza się na łaźni powietrznej (lub metalowej) i ogrzewa się stopniowo do temp. 285-295 °C. Reakcję prowadzi się w tej temperaturze do chwili, gdy zostanie niewielka ilość stałej pozoostałości. Podczas reakcji nie należy przekraczać temp. 300 °C, gdyż w tej temperaturze zaczyna destylować kwas adypinowy. Deetylkat zawierający cyklopentanon, wodę i niewielką ilość kwasu adypinowego przemywa się nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego, suszy węglanem potasowym lub siarczanem magnezowym i po odsączeniu środka suszającego deetylkuje z kolby destylacyjnej (najlepiej zaopatrzonej w niewielki deflegmator). Cyklopentanon zbiera się w temp. 128-131 °C. Wydajność ok. 30-32 g (72-76%).

Pinakolon (pinakolina)



W kolbie destylacyjnej o poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę destylacyjną, umieszcza się 34 g (0,15 mola) hydratu pinakolu i 110 g 25-proc. kwasu siarkowego (15 ml stężonego kwasu siarkowego w 80 ml wody). Kolbę ogrzewa się na siatce azbestowej do łagodnego wrzenia, przy czym destyluje mieszanina pinakolonu i wody, rozwarstwiająca się w odbieralniku. Destylacja trwa ok. 20 min., po czym warstwę górną destylatu oddziela się, suszy bezwodnym chlorem wapniowym i destyluje z kolby zaopatrzonej w deflegmator, zbierając produkt o t.wrz. 103-107 °C. Wydajność 10-15 g (75-90%).

5.10.3. Chinony

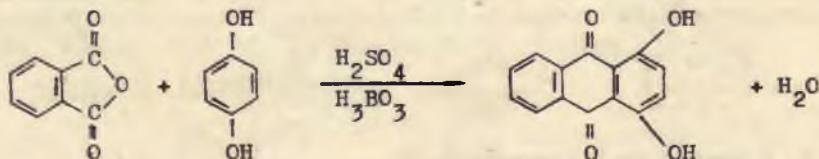
1. Utlenianie węglowodorów aromatycznych

Do mieszaniny 0,05 mola związku wyjściowego (produkty stałe dobrze sproszkować) i 90 ml 90-proc. kwasu octowego, znajdującego się w 500 ml kolbie trój szyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz (pozostawić otwór!), wkrapla się w ciągu 1 h, intensywnie mieszając, roztwór 0,25 mola bezwodnika chromowego w 50-proc. kwasu octowego. Należy utrzymywać temperaturę od 5 do 20 °C. Następnie miesza się jeszcze od 40 do 60 min. w temp. 40 °C, aby utlenianie dobiegło końca.

W celu dokładnego określenia końca reakcji pobiera się co 5 min. próbkę, rozcieńczoną wodą, sączy i przemywa wodą. Produkt powinien być jaenożółty (nie zielony) a zapach węglowodoru powinien zniknąć. Niekiedy o nieobecności związku wyjściowego można wnioskować na podstawie szybko wykonanego pomiaru temperatury topnienia. Po zakończeniu utleniania mieszaninę reagującą wlewa się do równej objętości wody, sączy i krystalizuje.

Tym sposobem można otrzymać: 1,4-naftochinon z naftalenu; t.t. 124 °C (heksan); wyd. 35%; 2-metylonaftochinon-1,4 z 2-metylonaftalenu; 106 °C (metanol); wyd. 45%; chronić przed światłem, łatwo polimeryzuje. Fenantrenochinon z fenantrenu; t.t. 207 °C (etanol lub lod. kwas octowy); wyd. 60%; surowy produkt przemywać roztworem sody, aby wymyć kwas. Antrachinon z antracenu; 285 °C (dioksan); wyd. 80%; po dodaniu CrO₃ ogrzewać 4 h pod chłodnicą zwrotną. Ace-naftochinon z acenaftenu 261 °C (tetralina); wyd. 50%; surowy produkt zagotować z tetraliną i sączyć na gorąco.

Chinizaryna



Mieszaninę 2,3 mmola hydrochinonu, 6,9 mmola bezwodnika ftalowego, 2,5 ml stężonego kwasu siarkowego i 0,25 g kwasu ortoborowego ogrzewa się na łaźni metalowej 30 min. w temperaturze od 150 do 160 °C, a następnie 10 min. w temperaturze od 190 do 200 °C. Gorący roztwór wlewa się, mieszając, do 10 ml wody, ogrzewa do wrzenia, sączy na gorąco. Osad ekstrahuje się ponownie wrzącą wodą. Pozostałość ogrzewa się do wrzenia z 8 ml lodowatego kwasu octowego, sączy na szklanym lejku porowatym, a przesącz rozcieńcza się równą ilością gorącej wody. Po ochłodzeniu wytrąca się surowy produkt. Krystalizuje się go z kwasu octowego, toluenu lub ksyłenu, albo sublimuje. T.t. 196 °C; wyd. 20%.

5.10.4. Reakcje identyfikacyjne aldehydów, ketonów i chinonów

5.10.4.1. A l d e h y d y i k e t o n y

Niższe aldehydy (mrówkowy, octowy i propionowy) rozpuszczają się w wodzie, wyższe aldehydy są słabo rozpuszczalne lub nierozpuszczalne. Z ketonów dobrze rozpuszczalny w wodzie jest aceton.

1. Reakcja z 2,4-dwunitrofenylohydrazyną (dla aldehydów i ketonów)

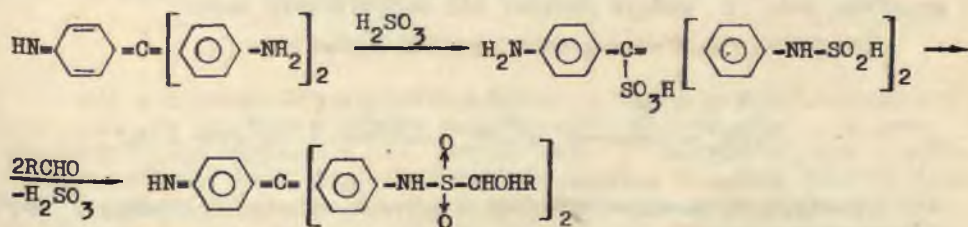


Próba na grupę funkcyjną. Do 1-2 kropli (0,05-0,1 g) badanej substancji dodaje się 3 ml rozcieńczonego roztworu siarczanu 2,4-dwunitrofenylohydrazyny (2 g 2,4-dwunitrofenylohydrazyny rozpuszcza się w 15 ml stęż. H_2SO_4 , dodaje się (mieszając) 150 ml 95-proc. etanolu (wolnego od aldehydów i ketonów) i rozcieńcza wodą do 500 ml) i mocno wstrząsa. Zazwyczaj natychmiast wydziela się pomarańczowy lub żółty osad 2,4-dwunitrofenylohydrazonu. Jeżeli osad nie powstaje od razu, mieszaninę ogrzewa się przez 5 min. na łaźni wodnej.

Otrzymywanie pochodnej. Do 0,4 g 2,4-dwunitrofenylohydrazyny dodaje się 2 ml stężonego kwasu siarkowego, a następnie kroplami 3 ml wody, mieszając aż do całkowitego rozpuszczenia. Do ciepłego roztworu dodaje się 10 ml etanolu i alkoholowy roztwór 0,5 g badanego związku. Jeżeli osad nie wydziela się natychmiast, zostawia się próbę na 5-10 min. a gdy nadal nie wydziela się, pozostawia się na czas dłuższy lub ogrzewa do wrzenia i oziębia. Wydzielaniu się kryształów sprzyja dodanie paru kropli wody.

UWAGA! Zamiast 2,4-dwunitrofenylohydrazonu może czasem wydzielić się 2,4-dwunitrofenylohydrazyna (t.t. 195 °C) lub jej siarczan (t.t. 185 °C).

2. Reakcja Schiffa (dla aldehydów)



Odczynnik do tej reakcji (kwas bis-N-aminosulfinowy), uzyskany przez odbarwienie fuksyny (czerwony barwnik) za pomocą dwutlenku siarki, z aldehydami daje purpurowofioletowe zabarwienie. Zabarwienie czerwone nie świadczy o aldehydzie.

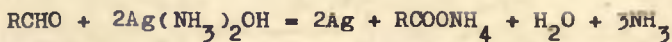
Kroplę (lub 0,05 g) badanej substancji rozpuszcza się w czystym (wolnym od aldehydu) alkoholu i dodaje się do 1 ml odczynnika Schiffa. **Nie należy ogrzewać.** Jedynie purpurowoczerwone zabarwienie świadczy o pozytywnym wyniku.

Dobrze jest wykonać ślepą próbę ze znanym aldehydem.

Ponieważ reakcja Schiffa jest bardzo czuła, pozytywny jej wynik mogą dawać zanieczyszczenia. Niektóre aldehydy aromatyczne dają negatywny wynik próby Schiffa.

Roztwór o odczynie alkalicznym na lakmus, przeszkadza w reakcji.

3. Próba Tollensa (dla aldehydu)



roztwór
amoniakalny

Odczynnik Tollensa. Do 2 ml 5-proc. roztworu azotanu srebra dodaje się kroplę 10-proc. roztworu NaOH i następnie kroplami około 2-proc. roztwór amoniaku wstrząsając jednocześnie tak długo, aż wytrącony osad tlenku srebra całkowicie rozpuści się. Należy unikać nadmiaru amoniaku. Odczynnik powinien być świeżo przyrządzony i nie może być przechowywany, ponieważ tworzą się wtedy związki wybuchowe.

Wykonanie próby. Do roztworu 0,1 g substancji umieszczonej w czystej probówce dodaje się 2 ml odczynnika Tollensa. Aldehydy redukują odczynnik do srebra, które tworzy czarny osad lub lustro srebrowe. nierozpuszczalne w wodzie aldehydy redukują się powoli i konieczne jest czasem ostrożne ogrzanie na łaźni wodnej (do 50 °C).

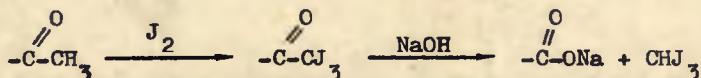
Próbę Tollensa dają również: mrówczany, winiany, laktony, α-dwuketony, α-hydroksyketony, pewne chinony, pewne fenole, kilka prostych ketonów i niektóre alkohole (zazwyczaj powoli).

4. Próba Iegala (dla ketonów)

Ketony z nitroprusydkiem sodu dają brunatnoczerwone zabarwienie. Reakcję tę dają metyloketony oraz związki zawierające ugrupowanie γ-laktone α, β-nienasycone.

2 krople wódki lub alkoholowego roztworu badanej substancji miesza się z 2 kroplami świeżo przyrządzonego 5-proc. roztworu nitroprusydku sodu i dodaje nadmiar 2-n wodorotlenku sodu.

5. Próba jodoformowa (dla metyloketonów)



Reakcja ta zachodzi również z użyciem aldehydu octowego i drugorzędowych alkoholi.

Do 0,1 g badanego związku lub jego roztworu w wodzie lub dioksanie (dioksan powinien być wolny od zanieczyszczenia alkoholem) dodaje się 1 ml 10-proc. roztworu wodorotlenku sodu oraz roztwór jodu w jodku potasu (100 g jodku potasowego i 50 g jodu rozpuszcza się w 500 ml wody destylowanej) aż do zabarwienia jodem nie znikającym podczas wstrząsania. Jeżeli żółty osad jodoformu nie powstanie po 3 min., próbkę ogrzewa się do 60 °C dodając jodu gdy zabarwienie zniknie, a następnie kroplami 10-proc. roztwór NaOH do usunięcia nadmiaru jodu, po czym rozcieńcza się próbkę i odstawia na 15 min. Wydzielają się żółte kryształy jodoformu (t.t. 120 °C).

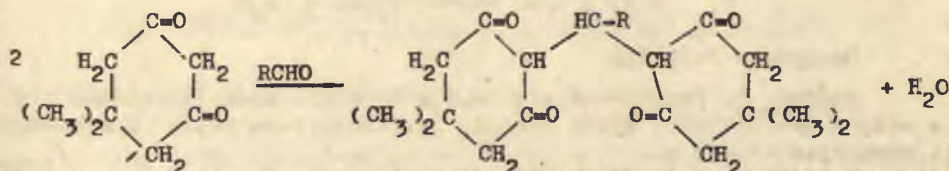
6. Reakcja z fenylohydrazyną lub p-nitrofenylohydrazyną (dla aldehydów i ketonów)



Wydziela się, często barwny, fenyllo lub p-nitrofenylohydrazon w postaci ciała stałego lub oleju. Fenylohydrazony aldehydów alifatycznych często wydzielają się w postaci oleju.

Mieszaninę 0,5 g badanej substancji, 0,5 g fenyllohydrazyny lub p-nitrofenylohydrazyny, 5 kropel kwasu octowego i 15 ml etanolu ogrzewa się do wrzenia w ciągu kilku minut i ochładza. Jeżeli osad nie wydziela się, do gorącego roztworu dodaje się wodę do zmętnienia, ogrzewa się ponownie, by uzyskać klarowny roztwór (lub dodaje nieco alkoholu) i chłodzi się. Wydzielony p-nitrofenylohydrazon (lub fenyllohydrazon) odsącza się i krystalizuje w etanolu lub etanolu z dodatkiem wody.

7. Reakcja z dimedonem (dla aldehydów)



Do 0,2 g aldehydu dodaje się roztwór stechiometrycznej ilości dimedonu w 20 ml 50% etanolu i mieszaninę ogrzewa się do lekkiego wrzenia przez 5-10 min. (można dodać 1 kroplę piperydyny). Wydziela się stały produkt kondensacji. Jeżeli produkt kondensacji nie wydzielili się, dodaje się do mieszaniny wodę do zmętnienia. Otrzymany produkt krystalizuje się z rozcieńczonego alkoholu.

8. Reakcja z hydroksyloaminą (dla aldehydów i ketonów)



0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy i 0,5 g krystalicznego octanu sodu (w przypadku ketonów aromatycznych należy użyć 1 g wodorotlenku sodu) rozpuszcza się w 2 ml wody i dodaje się 0,5 g związku karbonylowego oraz tyle alkoholu, aby uzyskać klarowny roztwór (czasem nie udaje się to z powodu natychmiastowego wytrącenia się trudno rozpuszczalnego oksymu). Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 10 min. i chłodzi pocierając ścianki naczynia pałeczką szklaną celem zapoczątkowania krystalizacji. Wytrącony oksym odsącza się i krystalizuje z rozcieńczonego alkoholu.

9. Utlenianie aldehydów do kwasów nadmanganianem potasu. Do roztworu lub zawiesiny 1 g aldehydu w 10-20 ml roztworu wodnego Na_2CO_3 dodaje się kroplami podczas wstrząsania nasycony roztwór nadmanganianu potasowego, aż do utrzymywania się trwałego czerwonego zabarwienia, po czym odsącza się wydzielony dwutlenek manganu, a przesącz zakwasza się rozcieńczonym kwasem siarkowym.

Wydzielony kwas odsącza się i krystalizuje z wody lub innych rozpuszczalników (np. mieszaniny wody i acetonu). Jeżeli utworzony kwas nie wydziela się z roztworu, ekstrahuje się go eterem lub chloroformem.

Utlenianie wodą utlenioną. Mieszaninę 20 ml 5-proc. roztworu wodorotlenku sodu, 30 ml 3-proc. wody utlenionej ogrzewa się do temperatury 65-70 °C i dodaje 1 g aldehydu. Jeżeli aldehyd nie rozpuści się w tych warunkach, należy dodać kilka mililitrów alkoholu. Po 15 min. ogrzewania dodaje się jeszcze 10 ml wody utlenionej i ogrzewa przez dalsze 10 min. Następnie zakwasza się do niebieskiego zabarwienia na papierek Kongo i postępuje jak przy utlenianiu KMnO_4 . Można też roztwór odparować do sucha, po uprzednim zalkalizowaniu amoniakiem, a otrzymaną sól kwasu organicznego charakteryzować wg wskazówek podanych dla identyfikacji kwasów.

10. Reakcja z odczynnikiem Fehlinga (dla aldehydów)



Odczynnik Fehlinga

Roztwór A. Rozpuszcza się 34,6 g krystalicznego siarczanu miedzi w wodzie zawierającej kilka kropli rozcieńczonego kwasu siarkowego i uzupełnia do 500 ml.

Roztwór B. Rozpuszcza się 173 g winianu sodowo-potasowego (sól Seignetta) i 70 g wodorotlenku sodu w wodzie i uzupełnia do 500 ml. Bezpośrednio przed użyciem miesza się równe objętości roztworów A i B.

Wykonanie. 2 ml roztworu Fehlinga (mieszanina dwóch równych objętości roztworu A i B) z trzema kroplami substancji lub 1 ml jej wodnego roztworu (zobjętnionego, jeśli jest to niezbędne) ogrzewa się na łaźni wodnej.

Wytrącanie się czerwonego osadu tlenku miedziowego wskazuje na obecność aldehydu.

Z odczynnikami Fehlinga reaguje wiele innych związków jak: cukry redukujące; laktyny; niektóre fenole wielowodorotlenowe; aminofenole; pewne estry kwasów alifatycznych; haloformy; α -hydroksyketony; zasady redukujące, jak np. hydrazyny.

Substancje słabo rozpuszczające się w wodzie mogą reagować powoli.

5.10.4.2. C h i n o n y

Chinony są substancjami krystalicznymi o żółtej i czerwonej barwie. Przeważnie rozpuszczają się w eterze, a nie rozpuszczają się w wodzie. Podczas ogrzewania sublimują; pary ich często mają przenikliwe smaczk i drażnią oczy. Chinony dają charakterystyczne zabarwienia ze stężonym kwasem siarkowym a także podczas rozpuszczania w wodnych lub alkoholowych roztworach wodorotlenku sodu. Niektóre chinony reagują z typowymi odczynnikami dla grupy karbonylowej. Chinony są środkami utleniającymi i łatwo redukują się. Chinony można zacylować bezwodnikiem octowym.

Reakcja z o-fenylenodwuaminą (dla o-chinonów)



Rozpuszcza się oddzielnie równe ilości wagowe chinonu i o-fenylenodwuaminy w minimalnej ilości wrzącego kwasu octowego i miesza się te roztwory. Po ochłodzeniu i rozcieńczeniu wodą wytrąca się krystaliczny osad chinoksaliny, który krystalizuje się z kwasu octowego.

5.11. Kwasy karboksylowe i ich funkcjonalne pochodne

5.11.1. Kwasy karboksylowe

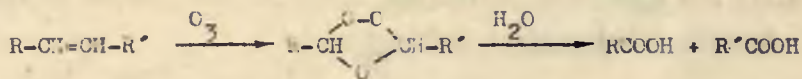
Chociaż kwasy karboksylowe występują w dużej ilości w przyrodzie, najczęściej w postaci estrów gliceryny (tłuszcze, oleje roślinne) lub estrów wyższych alkoholi (woski), głównym ich źródłem jest synteza. Istnieje wiele sposobów otrzymywania kwasów karboksylowych, opierających się na reakcjach utleniania innych związków organicznych, hydrolizy pochodnych kwasów karboksylowych, wprowadzania grupy karboksylowej lub też zmianie łańcucha węglowego cząsteczek związków organicznych.

1. Utlenianie innych związków organicznych

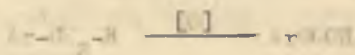
Utlenianie alkenów



Jako czynniki utleniające stosuje się KMnO_4 (H^+ lub OH^-), CrO_3 , HNO_3 . Reakcja ta jest stosowana zwykle przy ustalaniu budowy związków. Często jednak w warunkach reakcji następuje przesunięcie wiązań podwójnych lub dalsza degradacja. Najpewniejszym więc sposobem jest rozerwanie podwójnego wiązania ozonem.



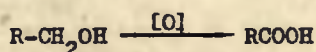
Utlenianie łańcucha bocznego pierścienia aromatycznego



Stosuje się te same utleniacze, co przy utlenianiu alkenów lub tlen w obecności katalizatorów prowadząc utlenianie w fazie gazowej.

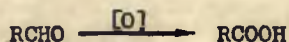
Sposób ten można stosować wówczas, gdy oszpeczka nie zawiera podstawników wrażliwych na utlenianie, takich jak NH_2 , OH . Reakcję utleniania ułatwiają podstawniki elektronoodciągające.

Utlenianie alkoholi I rz. i aldehydów



Do utleniania najczęściej stosuje się nadmanganian potasu w środowisku zasadowym lub kwaśnym, dwuchromian sodu lub potasu w kwasie siarkowym lub kwas azotowy.

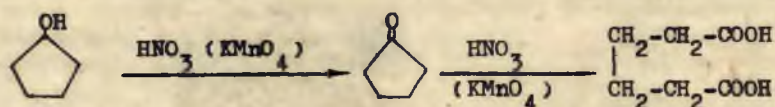
Utlenianie aldehydów można przeprowadzić stosując prawie wszystkie środki utleniające



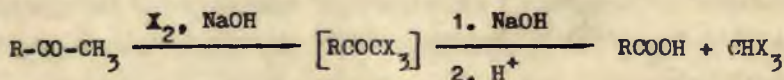
Aldehydy nie mające atomu wodoru w pozycji α ulegają utlenieniu w reakcji Cannizzaro (patrz otrzymywanie alkoholi 5.8)



Utlenianie alkoholi II rz. i ketonów

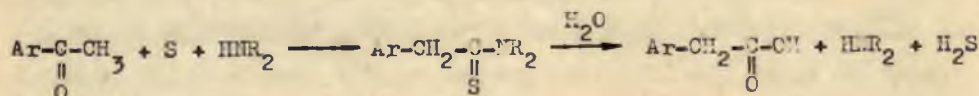


Utlenianie metyloketonów (reakcja haloformowa)

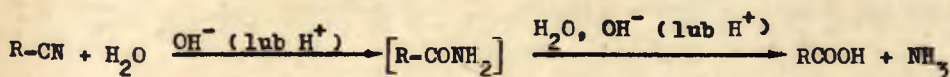


R - alkil lub aryl, X - chlorowec

Reakcja Willgerodta i Kindlera

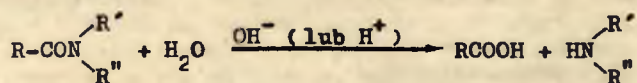


2. Hydroliza alifatycznych i aromatycznych:

- nitrylów

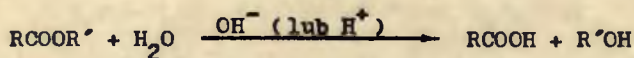
Reakcję często można zatrzymać na etapie powstawania amidu.

Sz szczególnie wygodna jest hydroliza alkaliczna, gdyż pozwala śledzić przebieg reakcji (zapach NH_3). Szybkość jej jednak zazwyczaj maleje w szeregu: $R-CH_2CN$ R_2CHCN R_3CCN , a czasem trójpodstawione nitryle dają się zhydrolizować tylko wobec kwasów.

- amidów

R' i R'' są atomami wodoru albo podstawnikami alkilowymi lub aryłowymi.

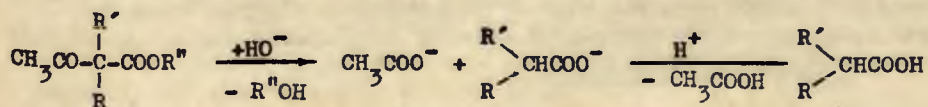
Hydrolizę kwasową czasem można przyspieszyć przez dodanie niewielkiej ilości azotynu sodowego.

- chlorków kwasowych- estrów

Najłatwiej hydrolizują estry pierwszorzędowe.

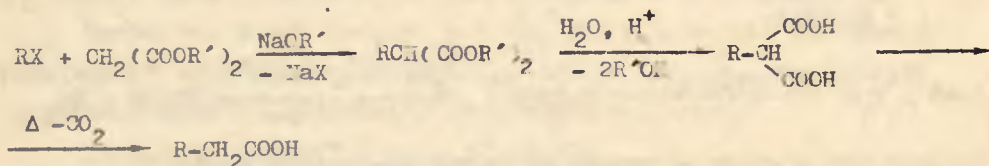
- gem-trójhalegenków

3. Rozpad kwasowy estrów kwasu alkiloacetylooctowego

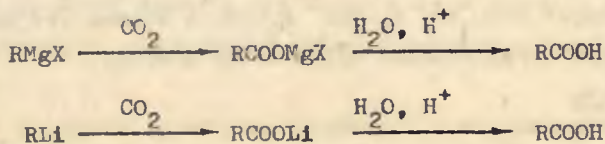


R' jest wodorem lub grupą alkilową względnie aryłową. Reakcja ma niewielkie znaczenie preparatywne.

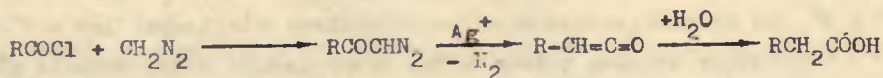
4. Synteza z estru malonowego



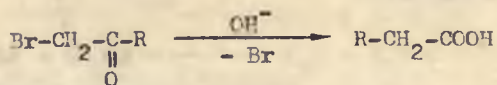
5. Reakcja związków metaloorganicznych z dwutlenkiem węgla (patrz związki metaloorganiczne)



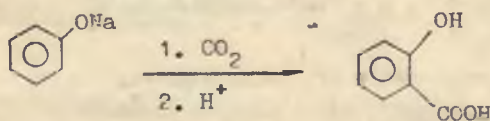
6. Reakcja Arndta-Eisterta



7. Przegrupowanie Faworskiego

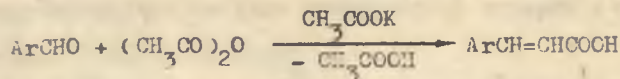


8. Karboksylowanie fenoli (reakcja Kolbego-Schmitta)

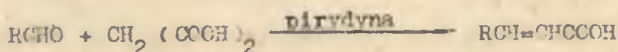


9. Tworzenie kwasów nienasyconych w reakcji:

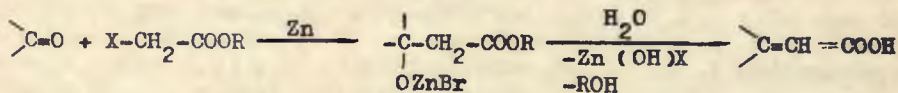
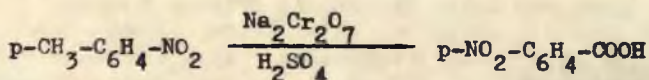
- Perkina



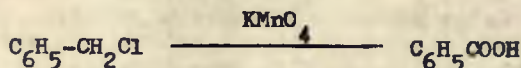
- Knoevenagela i Doebnera



R - alkil lub aryl

ReformackiegoKwas p-nitrobenzoesowy

W kolbie kulistej o poj. 500 ml umieszcza się 21 g (0,15 mola) p-nitrotoluenu, 50 g (0,17 mola) dwuchromianu sodowego i 200 ml wody, po czym mieszając ręcznie dodaje się powoli 154 g (83 ml) stężonego kwasu siarkowego. Następnie przyłącza się chłodnicę zwrotną i ogrzewa do wrzenia na siatce azbestowej w ciągu 4 h. Po oziębieniu sączy się mieszaninę przez lejek sitowy, osad przemywa dwukrotnie wodą i rozpuszcza w 150 ml 5-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. Otrzymany roztwór soli sodowej kwasu p-nitrobenzoesowego odsącza się od wodorotlenku chromowego i przesącz zakwasza, dodając roztwór 10 ml stężonego kwasu siarkowego w 20 ml wody. Wytrącony kwas w postaci jasnożółtego osadu odsącza się i przemywa kilkakrotnie wodą. Surowy kwas oczyszcza się przez krystalizację z wrzącego rozcieńczonego alkoholu (100 ml etanolu i 40 ml wody). Po oziębieniu wypadają jasnożółte kryształy, które się odsącza i suszy na powietrzu. Wydajność 19-20 g (76-80%); t.t. 240 °C.

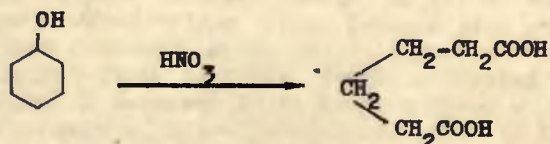
Kwas benzoesowy

W kolbie kulistej z szeroką szyją o poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 4 g bezwodnego węgla sodu, 200 ml wody, 9 g (0,057 mola) nadmanganianu potasu, 5 g (4,5 ml, 0,04 mola) chlorku benzylu i kilka kawałków porowatej porcelany. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze łagodnego wrzenia do zakończenia reakcji (60-90 min.), tj. aż znikną w chłodnicy oleiste krople niezmiennego chlorku benzylu. Wytrąca się dwutlenek manganu. Po ostudzeniu roztwór zakwasza się stęż. kwasem solnym (ok. 40 ml) i dodaje, wstrząsając, 20-proc. wodny roztwór kryst. siarczynu sodu, ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), aż cały dwutlenek manganu rozpuści się i pozostanie jedynie bezbarwny osad kwasu benzoesowego. Osad odsącza się, przemywa zimną wodą i krystalizuje z wrzącej wody. Otrzymuje się 4 g (82%) kwasu benzoesowego w postaci bezbarwnych igieł o t.t. 121,5 °C.

Kwas izowalerianowy

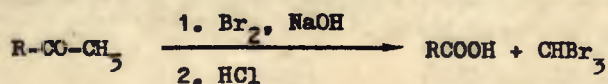
W kolbie kulistej o poj. 1 l z szeroką szyją, zaopatrzonej w miesządko, którego prowadnica jest umieszczona nad otworem kolby, umieszcza się 60 g (0,38 mola) sproszkowanego nadmanganianu potasowego i roztwór 11 g wodorotlenku sodowego w 30 ml wody, dodaje się kilka kawałków lodu i, mieszając, wkrapla powoli 26 g (0,3 mola) alkoholu izoamylnego. Jednocześnie podczas wkrapiania dodaje się do mieszaniny potłuczony lód tak, by temperatura utrzymywała się w granicach 15-25 °C, (łącznie należy dodać ok. 400 g lodu). Po zakończeniu wkrapiania alkoholu (1 h) zawartość kolby miesza się jeszcze w ciągu 2 h i pozostawia na noc. Mieszaninę sączy się przez lejek sitowy, osad dwutlenku manganu przemywa dwukrotnie gorącą wodą (po 25-30 ml), a przesącz odparowuje do objętości ok. 100 ml i po oziębieniu zakwasza się dodając ochłodzony roztwór 75 ml stężonego kwasu siarkowego w 100 ml wody. Warstwę kwasu oddziela się w rozdzielaczu, a wodną ekstrahuje dwukrotnie porcjami po 20 ml benzenu. Ekstrakty łączy się z warstwą kwasu i destyluje. Po oddestylowaniu benzenu destyluje się kwas zbierając produkt o t.wrz. 173-178 °C. Wydajność ok. 20 g (70%).

Kwas adypinowy



W kolbie kulistej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w nasadkę dwudrożną z chłodnicą zwrotną i wkraplaaczem (należy stosować połączenia szlifowe, a wylot chłodnicy zaopatrzyć w rurkę odprowadzającą wydzielające się gazy do urzędzenia absorbującego tlenki azotu), umieszcza się 135 g (95 ml, 1,5 mola) stężonego kwasu azotowego o gęstości 1,42 i ogrzewa na siatce azbestowej prawie do wrzenia (UWAGA! Reakcję należy prowadzić pod wyciągiem! Tlenki azotu!). Do wrzącego kwasu dodaje się kilka kropeł cykloheksanolu, przy czym następuje energiczna reakcja, której towarzyszy powstawanie brunatnych tlenków azotu. Gdy pierwsza porcja cykloheksanolu przereaguje, dodaje się stopniowo 25 g (0,25 mola) cykloheksanolu z taką szybkością, by wkraplanie trwało 2-2,5 h, przez cały czas utrzymując mieszaninę w stanie wrzenia. Po dodaniu cykloheksanolu mieszaninę ogrzewa się jeszcze 15-20 min. i po ozięściwym ochłodzeniu (jeszcze ciepłą) przelewa do zlewki. Po oziębieniu powstały kwas adypinowy odsąca się na lejku ze szkła porowatego, przemywa niewielką ilością zimnej wody (ok. 20 ml) i krystalizuje ze stężonego kwasu azotowego. Otrzymane kryształy odsąca się, przemywa zimną wodą i suszy na powietrzu. Wydajność ok. 20 g, (55%), t.t. 152 °C.

Utlenianie metyloketonów podbrominą (reakcja haloformowa)



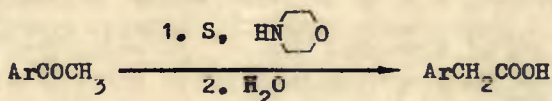
Do 500-ml kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w miesządko, wkraplaacz, termometr (pozostawić otwór!) i zawierającej roztwór 1 mola wodoro-

tlenku sodowego w 200 ml wody, wkrapla się, intensywnie mieszając i chłodząc 0,3 mola bromu z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 10 °C (stałe ketony rozpuszcza się przedtem w 100 ml dioksanu). Następnie miesza się 1 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony bromoform oddziela się w rozdzielaczu lub oddestylowuje z parą wodną. Do zasadniczego roztworu dodaje się 10 g pirosiarczynu sodowego ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) rozpuszczonego w 150 ml wody i zakwasza stężonym kwasem solnym (wyciąg! dwutlenek siarki!). Wytrącony osad kwasu odsącza się i krystalizuje.

Sposobem tym otrzymuje się kwasy: anyżowy z p-metoksyacetofenonu; t.t. 184 °C (woda), wyd. 80%; weratrowy z 3,4-dwumetoksyacetofenonu; t.t. 181 °C (woda), wyd. 75%; p-chlorobenzoesowy z p-chloroacetofenonu; t.t. 239 °C (etanol), wyd. 80%; p-bromobenzoesowy; t.t. 254 °C (woda), wyd. 90%; α-naftoesowy z ketonu metylo-α-naftylowego; t.t. 163 °C (rozc. etanol), wyd. 70%; β-naftoesowy z ketonu metylo-β-naftylowego; t.t. 181 °C (ligroina), wyd. 80%; tiofenokarboksyłowy-2 z 2-acetylotiofenu; t.t. 126 °C (woda), wyd. 90%.

Jeżeli osad kwasów nie wytrąca się, roztwór nasyca się solą kuchenną i w ciągu 8 h ekstrahuje eterem w ekstraktorze cieczy cieczką. Ekstrakt eterowy osusza się siarczanem magnezowym, oddestylowuje rozpuszczalnik i destyluje produkt. W ten sposób otrzymuje się kwas trójmetylooctowy z pinakolonu; t.t. 35 °C, wyd. 60% i kwas β,β-dwumetyloakryłowy z tlenku mezytylu; t.t. 67 °C, wyd. 40%.

Reakcja Willgeroda i Kindlera



W 100 ml kolbie kulistej ogrzewa się 6 h w temperaturze 135 °C (temperatura łaźni) 0,1 mola alkiloaryloketonu z 0,2 gramoatomami siarki i 0,2 gramoatomami morfoliny. Jeszcze ciepły roztwór wlewa się do 40 ml gorącego alkoholu. Przez pocieranie pałeczką szklaną zapoczątkowuje się krystalizację tiomorfolidu, a następnie pozostawia przez noc w lodówce. Tiomorfolid odsącza się i przemywa zimnym alkoholem.

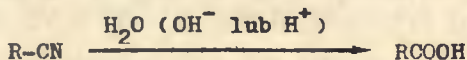
Hydroлиза. Do 0,1 mola surowego tiomorfolidu dodaje się roztwór 80 g 50-proc. wodorotlenku potasowego w 140 ml alkoholu i ogrzewa się 6 h pod chłodnicą zwrotną. Następnie oddestylowuje się alkohol, a pozostałość rozcieńcza wodą i sączy. Przesąc zakwasza się silnie stężonym kwasem solnym. (Wydziela się siarkowodór! Pracować pod wyciągiem!). Po ochłodzeniu odsącza się wydzielony kwas. Jeżeli jest on rozpuszczalny w wodzie lub wydziela się w postaci oleistej, to mieszanie ekstrahuje się trzykrotnie porcjami po 100 ml eteru. Ekstrakt osusza się siarczanem magnezowym i oddestylowuje rozpuszczalnik. Kwas krystalizuje się z wody, ewentualnie z dodatkiem węgla aktywnego.

Wydajność można podwyższyć przez ekstrakcje (dalsze) ługów macierzystych.

Stosując ten sposób można otrzymać kwasy: tolliloctowy z p-metyloacetofenonu; t.t. 92 °C (woda) (50%). 2,4-dwumetylofenyloctowy z 2,4-dwumetyloacetofenonu; t.t. 105 °C (45%); p-chlorofenylocto-

wy z p-chloroacetofenonu; t.t. 104 °C (25%); p-metoksyfenylooctowy; z p-metoksyacetofenonu; t.t. 85 °C (50%); Hydrocynamonowy z propiofenonu; t.t. 47 °C (45%); β-naftylooctowy z ketonu metylo-β-naftyłowego; t.t. 140 °C (60%) i inne.

Hydroliza nitryli (amidów)



Nitryle łatwo hydrolizujące

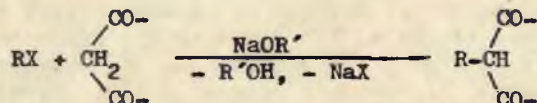
1 mol nitrylu i 25-proc. roztwór wodny wodorotlenku sodu (2 mole NaOH) ogrzewa się tak długo do wrzenia, aż przestanie wydzielać się amoniak (4-10 h. Wyciąg!). W przypadku nitryli stałych, lotnych z parą wodną, dodaje się 80 ml etanolu, aby nie dopuścić do krystalizacji w chłodnicy. Alkohol oddestylowuje się po zakończeniu reakcji.

Nitryle trudno hydrolizujące

1 mol nitrylu i 2 mole wodorotlenku potasowego, rozpuszczonego w 400 ml glikolu mono-, dwu-, lub trójetylenowego, ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do łagodnego wrzenia aż do chwili zakończenia wydzielania się amoniaku (ok. 5 h). Następnie rozcieńcza się roztwór wodą.

Wydzielanie produktów. Chłodząc wodny roztwór zakwasza się go 20-proc. kwasem siarkowym, odsąca się osad kwasu karboksylowego, przemycza wodą i krystalizuje. Kwasy ciekłe lub łatwiej rozpuszczalne w wodzie ekstrahuje się kilkakrotnie eterem. Po wysuszeniu chlorkiem wapniowym oddestylowuje się eter, a pozostałość krystalizuje lub destyluje. Wydajność 70-95%.

Alkilowanie związków β-dwukarbonylowych



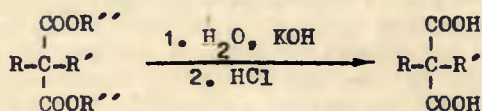
W litrowej kolbie trój szyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapniowym, przyrządza się roztwór alkoholu sodowego z 1 gramoatomem sodu i 500 ml alkoholu absolutnego. Jeżeli chcemy uniknąć transestryfikacji, użyty alkohol powinien być identyczny z alkoholem wchodzącym w skład estru. Mieszając, wkrapla się do jeszcze gorącego alkoholu 1 mol związku β-dwukarbonyłowego i następnie 1,05 mola środka alkilującego z taką szybkością, aby roztwór łagodnie wrzał. Kontynuując mieszanie ogrzewa się mieszaninę reagującą do chwili, aż roztwór będzie praktycznie obojętny (2-16 h). Główną ilość alkoholu oddestylowuje się pod niewiele mniejszym ciśnieniem nie zaprzestając mieszania (w innym przypadku, w związku z obecnością wydzielonej soli, mieszanina silnie się przegrzewa). Oddestylowany alkohol można zastosować ponownie do takiej samej reakcji, ponieważ jest to alkohol absolutny. Po ochłodzeniu dodaje się wody z lodem, żeby jeszcze rozpuścić wydzieloną sól; warstwę organiczną oddziela się w rozdzielaczu, a warstwę wodną ekstrahuje

Jeszcze dwukrotnie eterem. Połączone wyciągi organiczne suszy się siarczanem sodowym, rozpuszczalnik oddestylowuje, a pozostałość poddaje destylacji frakcyjnej stosując 30 cm kolumnę Vigreux.

Aby otrzymać produkt dwualkilowany, wprowadza się najpierw niepodstawiony związek β -dwukarbonylowy i ponad 2 mole środka alkilującego i, mieszając oraz zabezpieczając przed dostępem wilgoci, dodaje oddzielnie przyrządzony alkohol sodowy (podwójna ilość molowa). Można również do mieszaniny produktu już monoalkilowanego z niewielkim nadmiarem środka alkilującego wkropić 1 mol alkoholu sodowego (metoda ta pozwala otrzymać niesymetryczne dwualkilowe związki β -dwukarbonylowe).

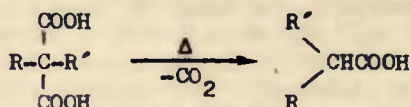
Oto kilka przykładów spośród licznych związków, które można otrzymać, z wydajnością 65-85%, tym sposobem: etylomalonian dwuetylowy z malonianu dwuetylowego i bromku etylu; dwuetylomalonian dwuetylowy z malonianu dwuetylowego i bromku etylu; α -izopropylacetylooctan etylu z acetylooctanu etylu i jodku izopropylu; α -allilacetylooctan etylu z acetylooctanu etylu i bromku allilu; α -benzylacetylooctan etylu z acetylooctanu etylu i chlorku benzylu.

Zmydlenie podstawionych pochodnych estru malonowego



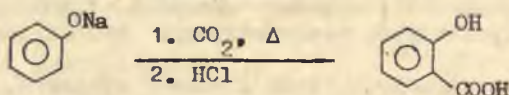
W litrowej kolbie kulistej ogrzewa się 4 h do wrzenia pod chłodnicą zwrotną 1 mol odpowiedniego estru i 3,5 mola wodorotlenku potasowego w 250 ml wody i 500 ml etanolu. Większość alkoholu oddestylowuje się następnie pod słabo zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość (sól potasową) rozpuszcza się w minimalnej ilości wody i chłodząc dobrze lodem oraz wkraplając stężony kwas solny doprowadza pH roztworu do wartości równej 1. Następnie ekstrahuje się roztwór pięciokrotnie eterem. W przypadku niższych członów szeregu homologicznego zalecana jest ekstrakcja za pomocą perkolatora. Połączone ekstrakty eterowe przemywa się niewielką ilością nasyconego roztworu soli kuchennej i suszy siarczanem magnezowym. Otrzymany po oddestylowaniu eteru kwas malonowy krystalizuje się z acetonu, kwasu octowego lub metanolu, wydajność 70-80%. Sposobem tym można otrzymać kwasy: etylomalonowy (t.t. 111 °C), propylomalonowy (t.t. 96 °C), butylomalonowy (t.t. 101 °C), izobutylomalonowy (t.t. 108 °C), amylomalonowy (t.t. 82 °C), heksylomalonowy (t.t. 106 °C), allilomalonowy (t.t. 105 °C), dwumetylomalonowy (t.t. 127 °C), cyklopropanodwukarboksylowy-1,1 (t.t. 141 °C), cyklobutanodwukarboksylowy-1,1 (t.t. 158 °C).

Dekarboksylacja kwasów malonowych



Odpowiedni kwas malonowy ogrzewa się w aparaturze do destylacji na łaźni do temp. 160-170 °C. Wydziela się przy tym gwałtownie dwutlenek węgla. Reakcję doprowadza się do końca pod zmniejszonym ciśnieniem i destyluje w końcu cały kwas karboksylowy pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie destyluje się go ponownie lub krystalizuje. Wydajność 80-85%.

Karboksylowanie fenoli



A. Fenole łatwo reagujące

1 mol fenolu ogrzewa się 2 h pod chłodnicą zwrotną z roztworem 5 moli wodorowęglanu potasowego w 1 litrze wody. Po ochłodzeniu wytrąca się powstały kwas za pomocą stężonego kwasu solnego. Po ochłodzeniu do temp. 0 °C odsącza się go i krystalizuje z wody z dodatkiem węgla aktywnego. Przykłady: kwas 2,4-dwuhydroksybenzoesowy (kwas β -rezorcylowy) z rezorcynolu; t.t. 213 °C, wyd. 50%, kwas 2,4,6-trójhdroksybenzoesowy z floroglucynolu; t.t. 60 °C z rozkładem, wyd. 30%; kwas traci CO₂ już podczas ogrzewania w wrzącej wodzie. Dlatego nie krystalizować, lecz rozpuścić w roztworze węglanu potasowego i wytrącić ponownie kwasem solnym.

B. Fenole o średniej reaktywności

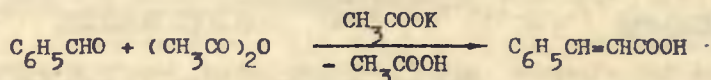
1 mol odpowiedniego fenolu miesza się z 5 molami świeżo wypróżnionego węglanu potasowego. Mieszaninę umieszcza się w autoklawie, wtłacza się dwutlenek węgla do uzyskania ciśnienia 2,5-4 MPa i ogrzewa 6 h do temp. 130 °C. Po ochłodzeniu i zredukowaniu ciśnienia rozpuszcza się produkt w wodzie i przerabia dalej jak w p.A. Przykłady: kwas 2,5-dwuhydroksytereftalowy z hydrochinonu; t.t. 187 °C, wyd. 50%, kwas p-aminosalicylowy z m-aminofenolu; t.t. 151 °C, wyd. 70%; zasadowy roztwór zakwasic kwasem solnym jedynie do zmiany barwy Czerwieni Kongo (podczas zakwaszenia do pH 1 krystalizuje chlorowodorek o t.t. 222 °C); oczyszczanie przez wytrącenie z roztworu wodorowęglanu sodowego.

C. Fenole mało reaktywne

Aby otrzymać kwas o-hydroksykarboksylowy, miesza się 1 mol odpowiedniego fenolu z roztworem 1,05 mola wodorotlenku sodowego w 100 ml wody. Gdy mamy otrzymać produkt karboksylowy w położeniu para, stosuje się do reakcji taką samą ilość wodorotlenku potasowego. Roztwór odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem i ogrzewa jeszcze 4 h na łaźni do temp. 150 °C. Suchą pozostałość proszkuje się dokładnie, umieszcza w autoklawie i wtłacza się dwutlenek węgla, aż do uzyskania ciśnienia 0,5 MPa. Następnie przez 12 lub 24 g ogrzewa się do temp. 190 °C, przy czym od czasu do czasu wtłacza się dwutlenek węgla, tak aby ciśnienie utrzymywało się mniej więcej na tym samym poziomie. Po ochłodzeniu i zredukowaniu ciśnienia przerabia się produkt jak opisano w p. A. Przykłady: kwas salicylowy z fenolu; ogrzewa się

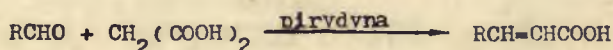
sól sodową 24 h; t.t. 159 °C, wyd. 70%, kw. p-hydroksybenzoesowy z fenolu; ogrzewać sól potasową 12 h; t.t. 214 °C, wyd. 60%, kw. β-naftolokarboksylowy-3 z β-naftolu: ogrzewa się sól sodową 24 h; t.t. 216 °C, wyd. 60%.

Kwas cynamonowy (reakcja Perkina)



W suchej kolbie kulistej o poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną, zabezpieczoną rurką z chlorkiem wapnia (lub wysuszoną wata), umieszcza się 21 g (20 ml, 0,2 mola) oczyszczonego aldehydu benzoowego, 30 g (28 ml, 0,3 mola) bezwodnika octowego i 12 g świeżo stopionego i dokładnie sproszkowanego octanu potasu. Po starannym wymieszaniu substratów kolbę ogrzewa się 1 h w łaźni o temp. 170-180 °C (temp. łaźni). Mieszaninę reagującą chłodzi się nieco i gdy jej temperatura opadnie do ok. 80-100 °C, przelewa się ją do kolby kulistej o poj. 1 l, w której znajduje się ok. 100 ml wody. Kolbę reakcyjną opłukuje się niewielką ilością gorącej wody. Następnie do cieczy poreakcyjnej dodaje się stopniowo stęż. wodnego roztworu węglanu sodu, mocno przy tym mieszając i sprawdzając odczyn cieczy; roztwór węglanu dodaje się dotąd, aż kropla cieczy wyjęta z kolby barwi papierek lakmusowy wyraźnie na niebiesko. Wówczas kolbę łączy się z aparaturą do destylacji z parą wodną i prowadzi się destylację dotąd, aż oddestyluje nieprzereagowany aldehyd benzoowy. Pozostały w kolbie roztwór po ochłodzeniu sączy się przez lejek sitowy, aby oddzielić smoliste produkty uboczne. Przesącz, energicznie mieszając, zakwasza się stęż. kwasem solnym i dodając kwas powoli, porcjami tak długo, aż przestanie wydzielać się dwutlenek węgla. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielony kwas cynamonowy, osad przemywa zimną wodą i suszy. Krystalizuje się z wody lub rozcieńczonego alkoholu. Otrzymuje się 18 g (61%) kwasu cynamonowego o t.t. 133 °C.

Reakcja Knoevenagela i Doebnera



W kolbie kulistej o poj. 500 ml rozpuszcza się 1,2 mola kwasu malonowego w ok. 180 ml bezwodnej pirydyny i po ustaniu słabo egzotermicznej reakcji dodaje się 1,0 mol odpowiedniego aldehydu i 0,1 mola piperidyny. Następnie ogrzewa się mieszaninę reagującą pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej, aż do zaprzestania wydzielania się dwutlenku węgla. Po ochłodzeniu wlewa się zawartość kolby do mieszaniny lodstężony kwas solny w celu wymycia pirydyny i piperidyny.

Gdy wydzielili się kwas karboksylowy, umieszcza się mieszaninę na kilka godzin w lodówce w celu krystalizacji i potem odsącza osad. Ciekłe produkty ekstrahuje się eterem lub benzenem. Często w przypadku kwasów karboksylowych, wydzielonych w stanie stałym, można zwiększyć wydajność ekstrahując dodatkowo ług macierzysty. Po wysuszeniu ekstraktu eterowego lub benzoowego siarczanem sodowym odparowuje się rozpuszczalnik, a pozostałość destyluje lub krystalizuje.

W podobny sposób jak kwas malonowy reaguje ester monoalkilowy kwasu malonowego. Otrzymuje się wówczas od razu odpowiednie estry nienasyconego kwasu karboksylowego. Tym sposobem można otrzymać kwasy: p-dwuwetloaminocynamonowy (t.t. 216 °C z rozkł.) wyd. 75%; sorbowy (t.t. 134 °C), wyd. 30%; p-metoksycynamonowy (t.t. 171 °C), wyd. 50%; cynamonowy (t.t. 136 °C), wyd. 85%; 4-hydroksy-3-metoksycynamonowy (t.t. 173 °C), wyd. 80%; m-nitrocynamonowy (t.t. 203 °C), wyd. 85%; 3-furyloakrylowy (t.t. 140 °C), 85%; p-nitrocynamonowy (t.t. 286 °C), wyd. 90%.

Można też otrzymać ester metylowy kwasu m-nitrocynamonowego z estru monometylowego kwasu malonowego i aldehydu m-nitrobenzoesowego (t.t. 124 °C), wyd. 80%.

5.11.2. Chlorki kwasowe

Najważniejszą metodą otrzymywania chlorków kwasowych jest reakcja kwasów karboksylowych z nieorganicznymi chlorkami kwasowymi, takimi jak PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 i SOCl_2 . Wybór środka chlorującego zależy od właściwości chlorowanego kwasu, a zwłaszcza od sposobu wydzielania produktu z mieszaniny poreakcyjnej.

Chlorek tionylu daje tylko gazowe produkty uboczne i jest łatwo lotny (t.wrz. 79 °C), łatwo więc jego nadmiar usunąć przez destylację. Ta niska temperatura wrzenia powoduje, że nie nadaje się do otrzymywania niskowrzących chlorków kwasowych, oraz niemożność stosowania wyższych temperatur.



Najczęściej używanym czynnikiem chlorującym jest PCl_3



Kwas karboksylowy ogrzewa się z niewielkim nadmiarem trójchlorku fosforu w przypadku, kiedy można go oddzielić w drodze destylacji (t.wrz. 75 °C). Reakcję można też prowadzić w rozpuszczalniku (eter naftowy, CS_2 , benzen).

Pięciochlorek fosforu jest odczynnikiem działającym najenergiczniej, ale w czasie reakcji wykorzystany zostaje tylko jeden atom chloru



Mieszanie kwasu i PCl_5 bez rozpuszczalnika (lub w roztworze CCl_4 , CHCl_3 , benzenie, POCl_3) ogrzewa się do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Następnie oddestylowuje się tlenochlorek fosforu, a chlorek kwasowy oczyszcza się przez destylację lub krystalizację.

Otrzymywanie chlorków kwasowych

UWAGA! W reakcjach powstaje chlorowódór lub chlorowódór i dwutlenek siarki! Pracować pod wyciągiem!

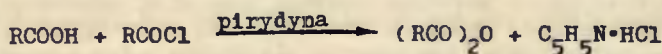
Reakcja z PCl_5 . Do jednego mola kwasu karboksylowego dodaje się w kolbie kulistej 0,4 mola trójchloru fosforu na jedną grupę karboksylową, wstrząsa kilkakrotnie i pozostawia na noc, zabezpieczając przed dostępem wilgoci. Można również ogrzewać 3 h pod chłodnicą zwrotną w temp. 50°C na łaźni wodnej. Następnie dekantuje się ciecz z nadzebranego na dnie kwasu fosforowego i prowadzi destylację frakcyjną. W przypadku chlorku kwasowego wrzącego poniżej temp. 150°C można prowadzić destylację bezpośrednio z nadzebranego kwasu fosforowego (ewentualnie pod zmniejszonym ciśnieniem).

Reakcja z SOCl_2 . 1 mol kwasu karboksylowego i 1,5 mola chlorku tionylu na każdą grupę karboksylową ogrzewa się do wrzenia, zabezpieczając przed dostępem wilgoci, do chwili zakończenia wydzielania się gazów. Następnie oddestylowuje się nadmiar chlorku tionylu na łaźni wodnej; odzyskany chlorek tionylu można stosować w kolejnych reakcjach. Na koniec destyluje się pozostałość, jeśli zachodzi potrzeba, pod zmniejszonym ciśnieniem. W razie dalszego zastosowania utworzonego chlorku kwasowego w stanie surowym usuwa się pozostały chlorek tionylu pod zmniejszonym ciśnieniem (pompka wodna) ogrzewając na łaźni wodnej. (Należy uważać, aby nie ogrzać do takiej temperatury, w której mógłby wrzeć chlorek kwasowy!).

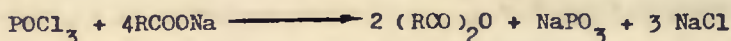
5.11.3. Bezwodniki kwasowe

Bezwodniki kwasowe można otrzymać:

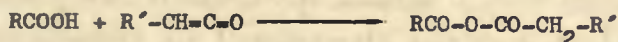
1. W reakcji chlorków kwasowych z kwasami karboksylowymi lub ich solami



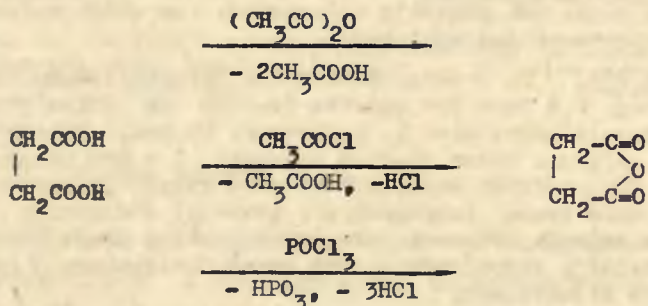
Można też na sól kwasu działać tlenochlorkiem fosforu



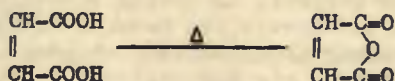
2. W reakcji ketonu z kwasami (bezwodniki mieszane)



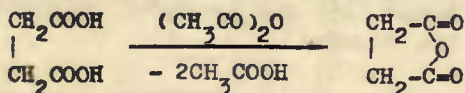
3. Przez odwodnienie kwasów dwukarboksylowych chlorkiem acetylu, bezwodnikiem octowym lub tlenochlorkiem fosforu



lub odwodnienie termiczne np.

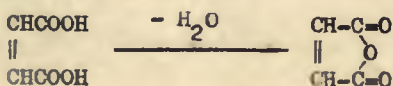


Bezwodnik bursztynowy



W kelbce kulistej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką z wysuszoną watą (lub chlorkiem wapnia), umieszczą się 59 g (0,5 mola) kwasu bursztynowego i 102 g (95,4 ml, 1 mol) świeżo destylowanego bezwodnika octowego. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do łagodnego wrzenia, wstrząsając nią co pewien czas, aż do uzyskania klarownego roztworu (ok. 1 h). Ogrzewanie prowadzi się jeszcze przez następną godzinę, aby mieć pewność, że reakcja przebiegła całkowicie. Łaźnię wodną usuwa się spod kolby i pozostawia mieszaninę do ostygnięcia (obserwuje się powstawanie kryształów), a następnie chłodzi się ją w lodzie. Bezwodnik zbiera się przez odsączenie pięknych kryształów, przemyje dwiema porcjami eteru po 40 ml bezw. eteru i suszy się w eksykatorkze próżniowej. Wydajność bezwodnika bursztynowego o t.t. 118-119 °C wynosi 47 g (94%).

Bezwodnik maleinowy



W kolbie Claisena o poj. 250 ml, zaopatrzonej w termometr i chłodnicę Liebiga ze szkła Pyrex, miessa się 100 g (0,86 mola) kwasu maleinowego ze 100 ml czterochloroetanu. Kolbę ogrzewa się na łaźni powietrznej i zbiera się destylat do cylindra miarowego. Gdy temperatura osiągnie 150 °C, w odbieralniku znajduje się 75 ml czterechloroetanu i 15-15,5 ml wody. Wówczas usuwa się wodę z chłodnicy i kontynuuje się destylację; odbieralnik zmienia się, gdy temperatura osiągnie 190 °C. Bezwodnik maleinowy zbiera się w temp. 195-197 °C. Surewy bezwodnik krystalizuje się z chloroformu. Wydajność czystego bezwodnika maleinowego o t.t. 54 °C wynosi 70 g (83%).

5.11.4. Estry

Estry można rozpatrywać jako związki powstałe przez zastąpienie atomu wodoru grupy wodorotlenowej w alkoholach lub fenolach przez resztę kwasową czyli acyl R-CO-.

Sposoby otrzymywania estrów są następujące:

1. Acylowanie alkoholi i fenoli

Bezpośrednia estryfikacja czyli reakcja pomiędzy kwasem a alkoholem ma największe znaczenie w syntezie estrów



Reakcja ta przebiega bardzo powoli. Ustalenie się stanu równowagi można przyspieszyć stosując podwyższoną temperaturę (ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną), a zwłaszcza przez dodanie jako katalizatora jonów wodorowych, których źródłem zazwyczaj jest kwas siarkowy lub suchy chlorkowódór.

Estryfikację chlorowcokwasów, hydroksykwasów i kwasów nienasyconych przeprowadza się w obecności aromatycznych kwasów sulfonowych nie wywołujących ubocznych reakcji.

Reakcja między kwasem a alkoholem podlega prawu działania mas, toteż stosując jeden z reagentów w nadmiarze można przeprowadzić drugi substrat całkowicie w ester. Wybór substratu stosowanego w nadmiarze zależy od jego dostępności, od ceny i łatwości regeneracji. Zwiększenie wydajności estru uzyskuje się również przez usunięcie ze środowiska jednego z produktów, a więc estru lub wody. Niskowrzące estry można usunąć przez oddestylowanie ich z mieszaniny reagującej dzięki ich niższej temperaturze wrzenia w porównaniu z wyjściowymi

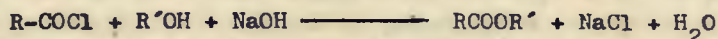
alkoholami. Estry można też usuwać w postaci mieszanin azeotropowych. Najczęściej jednak usuwa się ze środowiska wodę używając większych ilości kwasu siarkowego, który ją wiąże, lub prowadząc reakcję w obecności innych środków odwadniających, takich jak: $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ i inne. Bardzo dobre wydajności estrów uzyskuje się stosując azeotropowe usuwanie wody benzenem, toluenem, ksylenem, innymi rozpuszczalnikami lub reagującym alkoholem (począwszy od butanolu wzwyż). Czasem można odizolować od wody powstający w reakcji ester przez zastępowanie rozpuszczalnika dobrze rozpuszczającego ester a nie mieszającego się z wodą.

Estryfikacja bezpośrednia pozwala na utrzymanie estrów z alkoholi pierwszorzędowych oraz kwasów karboksylowych, które nie mają przy węglu α lub β podstawników. Kwasy, które nie spełniają tych warunków oraz alkohole drugorzędowe estryfikują się trudniej na skutek przeszkód przestrzennych. Jeszcze trudniej estryfikują się alkohole trzeciorzędowe.

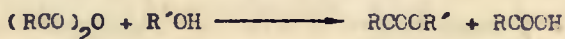
♦ Chlorki kwasowe. Są bardzo energicznymi środkami acylującymi. Stosuje się je wtedy, gdy reakcja estryfikacji przebiega z trudem lub w ogóle nie udaje się jej przeprowadzić za pomocą innych czynników acylujących, bądź też gdy chodzi o szybkie i wydajne otrzymywanie estrów (np. w analizie organicznej).



Niektóre chlorki kwasowe (chlorek benzoilu, chlorek p-toluenosulfonylu) reagują dość wolno z wodnymi roztworami wodorotlenków alkalicznych. Pozwala to na prowadzenie reakcji acylowania w roztworze 5-10-proc. wodorotlenku potasu tzw. reakcji Schotten-Baumanna



⊕ Bezwodniki kwasowe. Bezwodniki kwasowe są środkami mniej energicznymi niż chlorki kwasowe, ale energiczniejszymi niż kwasy karboksylowe. Dlatego też chętnie stosowane są tam, gdzie chlorki kwasowe reagują zbyt gwałtownie



Keteny

R - rodnik lub wodór

Nitryle. Reakcji tej ulegają jedynie alkohole. Nitryl, alkohol i kwas siarkowy ogrzewa się do wrzenia



2. Reakcja soli kwasów z halogenkami alkilowymi



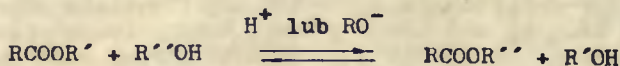
Me - metal, X - chlorowec

Reakcja przebiega najłatwiej przy stosowaniu soli srebrnych i jodków alkilowych, choć często otrzymuje się dobre wydajności używając tańszych soli sodowych lub potasowych oraz chlorków alkilowych. Sposób ten można wykorzystać przy otrzymywaniu estrów z kwasów, które mają grupę karboksylową przy trzeciorzędowym atomie węgla.

Estry metylowe i etylowe można otrzymać zastępując chlorowcoalkile siarczanami alkilowymi



3. Reakcja przeestryfikowania (transestryfikacja, alkoholiza)



Powstały lotniejszy alkohol można usuwać ze środowiska reakcji przez oddestylowanie.

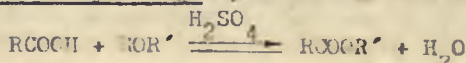
4. Reakcja acydolizy estrów kwasów karboksylowych



5. Estryfikacja dwuzometanem



Reakcję tę stosuje się w przypadku szczególnie wrażliwych kwasów karboksylowych.

Bezpośrednia estryfikacja

A. Z użyciem środków odciągających H_2O

Do 1 mola kwasu karboksylowego (0,5 mola kwasu dwukarboksylowego) i 5 moli odpowiedniego alkoholu absolutnego (lub w odwrotnym stosunku molowym, gdy alkohol jest droższy) dodaje się 0,2 mola stężonego kwasu siarkowego i ogrzewa 5 h do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, zabezpieczając mieszaninę reagującą przed dostępem wilgoci. W przypadku wrażliwych alkoholi drugorzędowych lepiej jest nie używać kwasu siarkowego jako katalizatora, lecz wprowadzać do wrzącej mieszaniny chlorowódor aż do nasycenia i przedłużyć czas trwania reakcji do 10 h. Następnie oddestylowuje się główną masę znajdującą się w nadmiarze alkoholu, stosując 20 cm kolumnę Vigreux (ostrożnie nie przegrzewać pozostałości!), a pozostałość po destylacji dodaje się do 5-krotnej objętości wody z lodem. Warstwę organiczną oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje 3 razy eterem. Połączone roztwory organiczne zobojętnia się stężonym roztworem sody, przemywa wodą do odczynu obojętnego, suszy chlorkiem wapniowym i destyluje.

B. Estryfikacja azeotropowa

Do 1 mola kwasu karboksylowego (0,5 mola kwasu dwukarboksylowego) dodaje się 1,75 mola alkoholu (nie musi być bezwodny), 5 g stężonego kwasu siarkowego, kwasu toluenosulfonowego, kwasu naftalenosulfonowego lub świeżo przygotowanego kwaśnego wymiennicza jonowego i 100 ml chloroformu lub czterochlorku węgla i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną, stosując nasadkę do destylacji azeotropowej, do chwili aż przestanie zbierać się w niej woda.

W przypadku estryfikacji hydroksykwasów, kwasów α, β -nienasyconych oraz estryfikacji za pomocą alkoholi drugorzędowych lepiej jest nie stosować kwasu siarkowego jako katalizatora, aby uniknąć reakcji ubocznych. Stosując wymiennicze jonowe należy mieszać mechanicznie, ponieważ w przeciwnym razie się przegrzewa.

Po zakończeniu reakcji chłodzi się mieszaninę reagującą, wymywa kwas-katalizator wodą, wodnym roztworem wodorowęglanu sodowego i ponownie wodą lub odsącza wymiennicze jonowy. Następnie oddestylowuje się składnik azeotropujący, który jednocześnie porywa resztki wody pochodzącej z przemywania, a pozostałość krystalizuje się lub destyluje.

C. Estryfikacja ekstrakcyjna

Do 1 mola kwasu karboksylowego dodaje się 3 mole metanolu na jedną grupę karboksylową, 300 ml czterochlorku węgla, 1,2-dwuchloroetanu lub trójchloroetanu i 5 ml stężonego kwasu siarkowego albo, w przypadku substancji wrażliwych, 5 g kwasu toluenosulfonowego lub wymiennicza jonowy (patrz p. B) i ogrzewa 10 h pod chłodnicą zwrotną, zabezpieczając przed dostępem wilgoci. W przypadku aromatycznych kwasów karboksylowych stosuje się trzykrotnie większą ilość katalizatora. Najczęściej tworzą się dwie warstwy; mniejsza z nich zawiera wodę pochodzącą z reakcji.

Po ochłodzeniu przemywa się warstwę organiczną wodą, wodnym roztworem wodorowęglanu sodowego i ponownie wodą. Środek ekstrahujący oddestylowuje się, a pozostałość krystalizuje lub destyluje.

Stosując bezpośrednią estryfikację otrzymuje się estry zazwyczaj z wydajnością 70-90%.

Estryfikacja bezwodnikiem octowym

1 mol świeżo przedestylowanego bezwodnika octowego i 1 mol odpowiedniego bezwodnego alkoholu umieszcza się w kolbie kulistej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z chlorkiem wapniowym i dodaje 10 kropeł stężonego kwasu siarkowego. Po zakończeniu egzotermicznej reakcji ogrzewa się mieszaninę reagującą jeszcze 2 h na wrzącej łaźni wodnej, następnie chłodzi się i wlewa do ok. 300 ml wody z lodem. Osad estru odsącza się i krystalizuje. Warstwę ciekłych estrów oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje dwukrotnie chlorkiem metylenu lub eterem. Połączone roztwory organiczne przemywa się roztworem sody, wodą i suszy siarczanem sodowym. Rozpuszczalnik oddestylowuje się a ester oczyszcza przez destylację lub krystalizację.

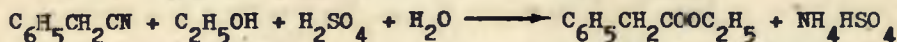
W przypadku małych ilości lub wtedy, gdy mamy do czynienia z cennymi lub wrażliwymi na kwasy alkoholami, korzystniejsza jest następująca metoda (kataliza alkaliczna):

10 mmoli świeżo przedestylowanego bezwodnika octowego, 10 mmoli odpowiedniego absolutnego alkoholu i 12 mmoli suchej pirydyna ogrzewa się 3 h pod chłodnicą zwrotną, wlewa mieszaninę reagującą do wody z lodem i wydziela produkt, jak opisano wcześniej, jednak po uprzednim przemyciu 10-proc. kwasem solnym, aż do całkowitego usunięcia pirydyny.

Na drodze estryfikacji bezwodnikiem octowym można otrzymać np. następujące estry kwasu octowego: heksylowy (80%), heptylowy (80%), oktylowy (80%), cykloheksylowy (80%), (-)-mentylowy (80%), t-butyłowy (stosować jako katalizator 0,3 g bezw. $ZnCl_2$ zamiast H_2SO_4 . Przed destylacją dodać szczyptę $KHCO_3$ w charakterze stabilizatora; wyd. 55%), fenylowy (75%), m-krezylowy (75%), nitryl kwasu O-acetylmlekowego z cyjanohydryny aldehydu octowego (nie prowadzić reakcji w pirydynie; wyd. 75%), kwas acetylosalicylowy (użyć do reakcji 1,2 mola bezwodnika octowego na 1 mol kwasu salicylowego; wyd. 85%) itp.

Metylowanie kwasów karboksylowych dwuazometanem

Sposobem tym (patrz p. 5.9) można otrzymać: ester dwumetylowy kwasu tereftalowego z kwasu tereftalowego; t.t. 142 °C (etanol), wyd. 80%, ester metylowy kwasu anyżowego z kwasu anyżowego; t.t. 49 °C, wyd. 70%, ester metylowy kwasu p-bromobenzoowego t.t. 81 °C, wyd. 80%, ester metylowy kwasu p-aminobenzoowego t.t. 112 °C (etanol-woda), wyd. 50%.

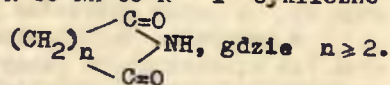
Fenyl-octan etylu

W kolbie kulistej o poj. 500 ml przygotowuje się mieszaninę 100 ml (1,7 mola) alkoholu etylowego (rektyfikatu), 42 ml stężonego kwasu siarkowego i 47 g (0,4 mola) fenylacetonytrylu. Następnie przyłącza się sprawną chłodnicę zwrotną i ogrzewa do łagodnego wrzenia w ciągu 6 h. Po ochłodzeniu mieszaninę wlewa się do 250 ml zimnej wody,

warstwę organiczną oddziela w rozdzielniku, przemywa roztworem węgla sodowego i po starannym rozdzielaniu destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. (Dobre oddzielenie uzyskuje się pozostawiając warstwę organiczną w rozdzielniku na 1,5-2 h). Wydajność 53-55 g (81-84%).

5.11.5. Amidy i imidy

Amidy kwasów organicznych są pochodnymi kwasów, w których grupa hydroksylowa została zastąpiona przez grupę aminową $-N \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$, gdzie R' i R'' są atomami wodoru lub podstawnikami alkilowymi lub arylowymi. Imidy są pochodnymi kwasów, zawierającymi dwie reszty kwasowe związane z grupą NH. Rozróżnia się imidy liniowe $R-CO-NH-CO-R'$ i cykliczne



1. Acylowanie amin i amoniaku

- kwasami organicznymi



Sposób stosowany jest głównie do otrzymywania acetamidu.

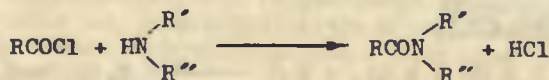
Szersze zastosowanie ma sposób polegający na ogrzewaniu kwasu z mocznikiem



- bezwodnikami kwasowymi. Reakcja przebiega z wydajnością ilościową i o wiele szybciej niż acylowanie kwasami.



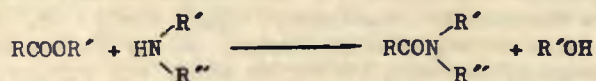
- chlorkami kwasowymi. Reakcja przebiega jeszcze szybciej niż z bezwodnikami, a nawet burzliwie z powodu wydzielania się gazowego HCl



Modyfikacją tego typu reakcji jest benzylowanie amin aromatycznych tzw. metoda Schotten-Baumanna



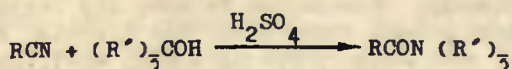
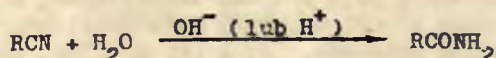
- estrami kwasów karboksylowych (amonoliza)



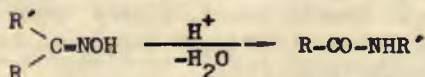
R - alkil lub aryl

W praktyce do tej reakcji stosuje się zazwyczaj łatwo dostępne estry metylowe

2. Hydroliza nityryłów



3. Przegrupowanie Beckmanna



Benzamid



W kolbie kulistej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w termometr sięgający do dna kolby i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 30,5 g (0,25 mola) kwasu benzoowego i 30 g (0,5 mola) mocznika. Kolbę ogrzewa się powoli na łaźni; w temperaturze ok. 140 °C następuje wydzielenie gazu, trwające kilka minut (wyciąg!).

Mieszaninę ogrzewa się do temp. ok. 180 °C w ciągu 2 h, po czym pozostawia do ostygnięcia. Gdy temperatura obniży się do ok. 120 °C, wlewa się mieszaninę do 150 ml 3-proc. roztworu węgla sodowego, energicznie miesza i pozostawia na kilka godzin. Następnie chłodzi się mieszaninę do temp. 0-5 °C i odsącza osad. Surowy produkt krystalizuje się z wody; otrzymuje się ok. 23 g (75%) czystego benzamidu o t.t. 128-129 °C.

Ftalimid (imid kwasu ftalowego)



W kolbie kulistej o poj. 250 ml ze szkła Pyrex umieszcza się 29,6 g (0,2 mola) bezwodnika ftalowego i 30 ml stężonego wodnego roztworu amoniaku. Kolbę łączy się z krótką i szeroką chłodnicą powietrz-

ną i, mieszając od czasu do czasu, ogrzewa powoli palnikiem do całkowitego stopienia bezwodnika i uzyskania jednorodnej konsystencji (temperatura mieszaniny reagującej osiąga wtedy ok. 300 °C). Podczas ogrzewania część substancji sublimuje, należy ją spychać do kolby ba-gietką. Gorącą mieszaninę reakcyjną wlewa się szybko na kawałek blachy i po ostygnięciu rozdrabnia w móżdżerzu. Wydajność ok. 27-28 g (93-96%).

Acetanilid



W kolbie kulistej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 20,5 g (20 ml, 0,22 mola) aniliny, 21,5 g (20 ml, 0,21 mola) bezwodnika octowego, 21 g (20 ml) lod. kwasu octowego i 0,1 g pyłu cynkowego. Mieszaninę ogrzewa się łagodnie do wrzenia 30 min., a następnie gorącą cieczą wlewa się cienkim strumieniem do zlewki o poj. 1 l, zawierającej 500 ml zimnej wody, przy czym zawartość zlewki należy stale mieszać. Po oziębieniu (najlepiej w lodzie) surowy produkt odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i przemywa niewielką ilością wody. Po wysuszeniu na powietrzu otrzymuje się 30 g acetanilidu o t.t. 113 °C. Po krystalizacji z wody (500 ml wody + 10 ml alkoholu) otrzymuje się 21 g (70%) czystego związku o t.t. 114 °C.

Otrzymywanie amidów z chlorków kwasowych



0,5 g chlorku kwasowego rozpuszcza się w 10 ml bezw. dioksanu (w przypadku trudniej rozpuszczalnych chlorków kwasowych można stosować większe ilości dioksanu) i wkrapla się roztwór 2 g aminy pierwszobud drugorzędowej w 10 ml dioksanu, silnie wstrząsając.

W celu otrzymania niepodstawionych amidów dodaje się nadmiar stężonego roztworu wodnego amoniaku.

Mieszaninę reagującą wlewa się po 10 min. do 100 ml wody z lodem, lekko zakwasa rozcieńczonym kwasem solnym, odsącza i przemywa wodą do odczynu obojętnego. Produkt reakcji krystalizuje się z alkoholu.

W celu otrzymania rozpuszczalnych w wodzie amidów niższych alifatycznych kwasów karboksylowych należy wprowadzać gazowy amoniak do roztworu dioksanu, odparować rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i przekrystalizować pozostałość z benzenu lub absolutnego alkoholu.

Zamiast chlorku kwasowego można w tych samych warunkach użyć bezwodnika kwasu karboksylowego.

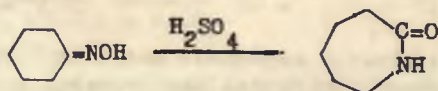
Otrzymywanie ε-kaprolaktanu z okazytu cykloheksanonu

A. Okazyt cykloheksanonu



W kolbie kulistej o poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło, rozpuszcza się 24 g (0,35 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy i 41 g (0,3 mola) krystalicznego octanu sodowego w 75 ml wody. Roztwór ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 60 °C i, energicznie mieszając, dodaje 24 g (0,25 mola) cykloheksanonu, po czym prowadzi się reakcję jeszcze 0,5 h. Zawartość kolby chłodzi się do temp. 0 °C, kryształowy oksymu cykloheksanonu odsąca się, przemywa niewielką ilością zimnej wody i suszy na powietrzu. Otrzymuje się ok. 24 g (70%) surowego oksymu o t.t. 80-85 °C. Można go oczyścić przez krystalizację z ligroiny; uzyskuje się produkt o t.t. 90 °C.

B. ε-Kaprolaktam



W zlewce o poj. 100 ml rozpuszcza się 22,6 g (0,2 mola) oksymu cykloheksanonu w 39 g (21 ml, 0,4 mola) stężonego kwasu siarkowego. Podczas rozpuszczania należy zawartość zlewki mieszać i chłodzić, by temperatura nie przekroczyła 20 °C. Roztwór ten wkrapla się do 15 ml stężonego kwasu siarkowego umieszczonego w kolbie trój szyjnej, zaopatrzonej w nieuszczelnione mieszadło, wkraplacz i termometr, i ogrzewa do 120 °C.

Reakcja przegrupowania jest silnie egzotermiczna, temperaturę mieszaniny należy regulować szybkością dodawania roztworu oksymu. W przypadku, gdy temperatura opadnie poniżej 115 °C, należy przerwać wkraplanie a mieszaninę ogrzać (poniżej temp. 115 °C przegrupowanie zachodzi powoli, wskutek czego oksym może nagromadzić się i spowodować gwałtowny przebieg reakcji). Po zakończeniu dodawania ogrzewa się zawartość kolby do temp. 125-130 °C w ciągu 20 min. i pozostawia do oziębienia. Zimną mieszaninę wlewa się do 200 g potłuczonego lodu, a otrzymany roztwór zobojętnia wobec fenolftaleiny wodnym roztworem amoniaku, chłodziąc na łaźni lodowej tak, by temperatura nie przekraczała 20 °C. Otrzymany roztwór ekstrahuje się czterokrotnie chloroformem (po 40 ml), ekstrakty suszy chlorkiem wapniowym i po odpędzeniu chloroformu destyluje kaprolaktam pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność ok. 17 g (75%).

5.11.6. Reakcje identyfikacyjne kwasów karboksylowych i ich funkcyjnych pochodnych

5.11.6.1. Kwasy karboksylowe

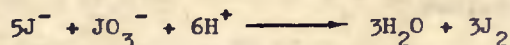
Niższe kwasy alifatyczne (do C₅) oraz chlorowcokwasy i hydroksykwasy rozpuszczają się dobrze w wodzie; wyższe kwasy rozpuszczają się trudniej lub wcale.

Z wyjątkiem kwasu szczawowego i malonowego alifatyczne kwasy dwukarboksylowe są słabo rozpuszczalne w wodzie. Kwasy aromatyczne rozpuszczają się w zimnej wodzie nieznacznie.

1. Wykrywanie własności kwaśnych

Odczyn. Na zwilżony papierek wskaźnikowy nanosi się kilka miligramów substancji i obserwuje występujące zabarwienie (często z przeciwnej strony papierka). Do przeprowadzenia tej próby nadają się najlepiej tzw. uniwersalne papierki wskaźnikowe, obejmujące zmianę barw zakres 1-10. Mocne kwasy powodują zmianę zabarwienia papierków Kongo i lakmusowego, kwasy średniej mocy nie reagują z czerwienią Kongo, powodują jednak zmianę barwy papierka lakmusowego.

Próba jodanowa (na słabe kwasy)



Około 5 mg substancji względnie nasyconego roztworu w 2 kroplach zobojętnionego alkoholu, umieszcza się w małej probówce. Z kolei dodaje się 2 krople 2-proc. roztworu jodku potasowego i 2 krople 4-proc. roztworu jodanu potasowego. Probówkę zamyka się korkiem, a następnie ogrzewa się 1 min. we wrzącej łaźni wodnej. Po oziębieniu dodaje się 1-4 kropli 0,1-proc. roztworu skrobi. W obecności kwasów pojawia się niebieskie zabarwienie.

Próba ta pozwala wykryć obecność słabych kwasów w przypadku, gdy reakcja ze wskaźnikiem nie daje pewnego wyniku.

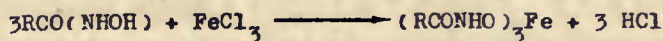
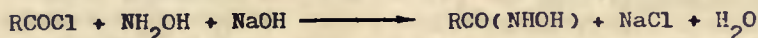
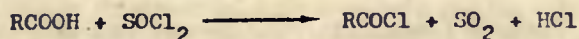
UWAGA! Należy pamiętać, że nie tylko kwasy karboksylowe mają własności kwasowe.

2. Działanie roztworu wodorowęglanu sodowego (odróżnienie od fenoli)

Do 0,1 g badanej substancji dodaje się 1 ml 5-proc. wodnego roztworu $NaHCO_3$. Wydzielanie się pęcherzyków gazu (CO_2) (nie podgrzewać próbki!) i rozpuszczanie się substancji (czasem dopiero po parominutowym energicznym wytrząsaniu) świadczy o jej własnościach kwaśnych. Czasem wydzielanie się CO_2 nie jest dobrze widoczne. Rozpuszczanie się próbki o niczym nie świadczy, jeśli próbka jest rozpuszczalna w wodzie.

Fenole z nielicznymi wyjątkami (np. kwas pikrynowy, 2,4-dwunitrofenol) nie reagują z $NaHCO_3$.

3. Tworzenie soli żelazowych kwasów hydroksamowych



Do 0,05 g kwasu dodaje się kilka kropel chlorku tionylu, po czym odparowuje do sucha. Do otrzymanego chlorku kwasowego dodaje się 0,5 ml metanolowego 1 n roztworu $H_2NOH \cdot HCl$ oraz 2 krople 2 n kwasu solnego. Po upływie 1 min. mieszaninę ogrzewa się do wrzenia, chłodzi i dodaje 1-2 krople 10-proc. roztworu $FeCl_3$. Jeżeli powstaje zabarwienie jest słabe, dodaje się jeszcze więcej chlorku żelazowego. Zabarwienie różowe, czerwone, niebieskie lub fioletowe świadczy o obecności kwasów.

4. Równoważnik kwasowy

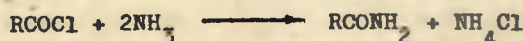
Rozpuszcza się 0,200 g kwasu w wodzie lub obojętnym alkoholu i miareczkuje się potencjometrycznie 0,1 n roztworem wodorotlenku sodu, lub używając fenolftaleiny jako wskaźnika. Jeżeli kwas jest nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu, rozpuszcza się go w znanej ilości mianowanego roztworu zasady, ogrzewa, a po ochłodzeniu odmiareczkuje się nadmiar zasady mianowanym kwasem.

$$E = \frac{1000 \cdot W}{V \cdot N}$$

E - równoważnik kwasowy,
W - ilość kwasu w gramach,
V - ilość mililitrów roztworu NaOH,
N - normalność roztworu NaOH.

Mnożąc otrzymany równoważnik przez ilość grup karboksylowych, zawartych w kwasie, otrzymuje się ciężar cząsteczkowy badanego kwasu. Jest to bardzo wartościowa próba.

5. Otrzymywanie amidów



Chlorek kwasowy otrzymuje się działając na badany kwas PCl_5 lub SOCl_2 wg sposobu podanego w p. 5.11.2. Jeżeli badany kwas nie reaguje z wymienionymi odczynnikami, należy użyć pięciochlorku fosforu:

1 g kwasu i 1 g PCl_5 (unikać nadmiaru) ogrzewa się ostrożnie w probówce kilka minut, a po oziębieniu mieszaninę reakcyjną używa się do otrzymania amidu.

Otrzymany chlorek kwasowy poddaje się reakcji z amoniakiem lub podstawioną aminą, wg sposobu podanego w p. 5.11.5.

6. Otrzymywanie anilidów (p-bromoanilidów, p-toluidydów)

Do chlorku kwasowego otrzymanego w sposób podany przy otrzymywaniu amidów (pkt 5) dodaje się roztwór 1-2 g odpowiedniej aminy w około 30 ml benzenu i mieszaninę ogrzewa się kilka min. do wrzenia. Po ochłodzeniu odsądza się wytrącony osad i przemywa kolejno wodą, 5-proc. kwasem solnym, 5-proc. roztworem wodorotlenku sodu i wodą, a po wysuszeniu krystalizuje się otrzymany anilid (p-bromoanilid, p-toluidyd) z eteru naftowego z niewielką ilością benzenu, (z alkoholu lub wody). Jeżeli osad nie wytrąci się, roztwór benzenowy przemywa się w sposób podany wyżej; osusza i odparowuje benzen.

7. Sole S-benzylizotiomocznika



X - Br lub Cl

Do stężonego roztworu wodnego lub alkoholowego 1 g kwasu dodaje się kilka kropli fenolftaleiny i zobojętnia się starannie 5-proc.

roztworem wodorotlenku sodu. Do otrzymanego roztworu (albo roztworu 1 g stałej soli sodowej lub potasowej badanego kwasu) dodaje się 2 krople 5-proc. kwasu solnego oraz roztwór 2 g bromowodoru lub chlorowodoru S-benzyloisotiomocznika w 10 ml wody. Mieszaninę chłodzi się w lodzie i odsącza wytrąconą, przeważnie czystą sól S-benzyloisotiomocznika. W razie potrzeby krystalizuje się ją z alkoholu lub dioksanu. Jeżeli sól nie wytrąca się, należy mieszaninę poreakcyjną odparować.

5.11.6.2. Halogenki kwasów karboksylowych

Halogenki kwasowe, zwłaszcza alifatyczne, odznaczają się ostrym zapachem, drażniącym błony śluzowe. Wiele z nich dymi na powietrzu. Niższe halogenki kwasowe są cieczeniami, wyższe - ciałami stałymi.

Halogenki kwasów karboksylowych identyfikuje się wykonując bezpośrednio reakcje opisane przy identyfikacji kwasów lub poddaje hydrolizie i bada powstałe kwasy.

- Hydroliza

1. Halogenki kwasów łatwo hydrolizujące. Do 0,5 g substancji dodaje się ostrożnie kroplami 2 ml wody. Ogrzewa się ostrożnie wprowadzając wydzielające się pary do probówki, na której dnie umieszcza się zakwaszony kwasem azotowym roztwór azotanu srebra. Wydzielanie się osadu halogenku srebra świadczy o obecności halogenku kwasowego. Z roztworu po hydrolizie wydzielić można kwas karboksylowy przez odparowanie roztworu, destylację lub ekstrakcję.

2. Halogenki kwasów aromatycznych. Halogenki kwasów ogrzewa się do wrzenia przez 10 min. z rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodu i po ostudzeniu zakwasza się rozcieńczonym kwasem solnym. Wydzielony kwas odsącza się i krystalizuje z wody lub mieszaniny alkoholu-woda.

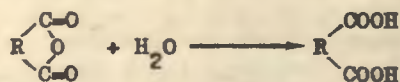
5.11.6.3. Bezwodniki kwasów karboksylowych

Bezwodniki są to wysokowrzące (powyżej 130 °C) ciecze lub ciała stałe o charakterze obojętnym, nierozpuszczalne w wodzie. Pod wpływem wody lub wodnych roztworów alkaliów ulegają z mniejszą lub większą szybkością hydrolizis z utworzeniem kwasów.

Czyste bezwodniki kwasowe wykazują odczyn obojętny i dopiero po parominutowym ogrzewaniu niewielkiej ilości bezwódnika z wodą destylowaną można wykryć odczyn kwaśny.

Bezwodniki można poddać hydrolizie i badać powstałe w wyniku reakcji kwasy, bądź też bezpośrednio przekształcić w pochodne kwasów karboksylowych.

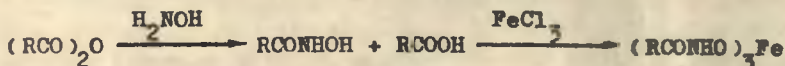
1. Hydroliza



Niektóre bezwodniki hydrolizują powoli i wtedy należy użyć roztworów alkaliów.

Bezwodnik ogrzewa się z rozcieńczonym wodorotlenkiem sodu, a następnie zakwasza otrzymany roztwór rozcieńczonym kwasem solnym i oddziela wolny kwas przez odsączenie lub destylację. Jeżeli kwas jest rozpuszczalny w wodzie i nietlotny, udaje się go niekiedy wyekstrahować eterem. Gdy i ten sposób zawodzi, należy roztwór sneutralizować wodnym wodorotlenkiem sodu, odparować do małej objętości i badać za pomocą prób dopuszczających użycie soli kwasów karboksylowych.

2. Tworzenie soli żelazowych kwasów hydroksamowych

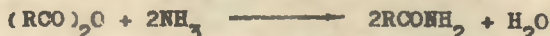


Próby wykonuje się wg sposobu podanego dla estrów (patrz 5.11.6.4, p.1) z tym, że niekonieczne jest dodawanie alkoholowego KOH.

3. Równoważnik kwasowy

Oznaczenie równoważnika kwasowego wykonuje się według sposobu podanego dla kwasów nierozpuszczalnych w wodzie i alkoholu (patrz 5.11.6.1 p. 4)

4. Otrzymywanie amidów



Bezwodnik kwasowy wytrząsa się z 10 ml stężonego amoniaku w zamkniętym naczyniu, aż do utworzenia się oiała stałego, które odsącza się, przemywa małą ilością wody i krystalizuje z alkoholu. Jeżeli ciało stałe nie wydzieli się, odparowuje się roztwór do sucha w łaźni wodnej i ekstrahuje się amid bezwodnym alkoholem.

5. Reakcja z aniliną



Bezwodniki kwasów dwukarboksylowych dają mono- lub dwuanilidy.

Ogrzewa się ostrożnie równe części aniliny (lub innej aminy) i bezwodnika w chloroformie lub benzenie, a następnie chłodzi, aż do

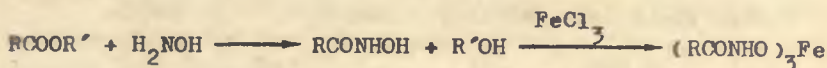
wydzielenia stałego anilidu. Odsącza się produkt, przemywa i zcieńczo-
nym kwasem solnym, wodą i krystalizuje z alkoholu z małym dodatkiem
wody.

5.11.6.4. E s t r y

Estry są cieczami lub ciałami stałymi, przeważnie nierozcieńczal-
nymi w wodzie. Dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych.
Ogrzewane z bezwodnymi alkoholami, zwłaszcza w środowisku kwaśnym, u-
legają transestryfikacji. Należy o tym pamiętać w czasie identyfikacji
estrów.

Czyste estry mają odczyn obojętny

1. Tworzenie soli żelazowych kwasów hydroksamowych



Do 0,1 g badanego związku dodaje się 1 ml 5-proc. roztworu chlo-
rowodoru hydroksyloaminy w metanolu lub etanolu i kroplami, nasy-
cony alkoholowy roztwór wodorotlenku potasu do reakcji alkalicznej na
lakmus. Mieszaninę ogrzewa się przez 1 min. chłodzi, zakwasza 5-proc.
roztworem kwasu solnego i dodaje stopniowo, po kropli, roztwór chlor-
ku żelazowego do utrzymania się trwałego zabarwienia.

Należy wykonać również próbę kontrolną. W tym celu dodaje się
1 kroplę $FeCl_3$ do roztworu 0,005 g badanego związku w 1 ml etanolu
i 1 ml 5-proc. HCl. Próba kontrolna powinna dać roztwór całkowicie
bezbarwny. Jeżeli powstaje intensywne zabarwienie niebieskie, fioleto-
we, czerwone lub pomarańczowe, poprzednia próba jest nieważna.

2. Hydroliza

2 g estru i 30 ml 10-proc. wodnego roztworu wodorotlenku sodu
ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia, aż do całkowitej hydro-
lize. Czas hydrolize jest bardzo różny w zależności od estru (najczęś-
ciej od 0,5 do 2 h). Często trudno jest określić, kiedy hydroliza
jest całkowita, ponieważ nierozpuszczalny w wodzie ester może wytworzyć
nierozpuszczalny w wodzie alkohol, lub stały nierozpuszczalny ester
może tworzyć trudno rozpuszczalne sole metaliczne kwasu. Niemniej jed-
nak uważa obserwacja pozwala wnioskować o zakończeniu hydrolize (np.
zmiana zapachu, barwy, wyglądu ciała stałego czy cieczy).

Po zakończeniu hydrolize alkohole oddestylowuje się z mieszaniny
reakcyjnej. Do destylatu dodaje się stałego bezwodnego węgla potasu
i pozostawia na 5-10 min. Płyn rozdziela się na dwie warstwy: górną (al-
koholowa) i dolną (wodny roztwór K_2CO_3). Po oddzieleniu alkoholu od
warstwy wodnej osusza się go stałym węglem potasu.

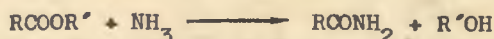
Jeżeli alkohol dobrze rozpuszcza się w wodzie i nie jest lotny
z parą wodną, wyodrębnia się go przez ekstrakcję eterem alkalicznego
roztworu po hydrolize, roztwór eterowy osusza się i oddestylowuje
eter.

Wodny roztwór alkaliczny, po oddzieleniu alkoholu, zakwasza się rozcieńczonym kwasem mineralnym i wydziela w sposób podany w 5.11.6.3 p.1.

W przypadku estrów fenoli po ukończeniu hydrolizy roztwór alkaliczny nasyca się dwutlenkiem węgla, a fenol ekstrahuje eterem, względnie roztwór alkaliczny zakwasza się rozcieńczonym kwasem siarkowym wobec czerwieni Kongo, dodaje 5-proc. roztwór NaHCO_3 celem związania kwasu i ekstrahuje eterem fenol. Kwas wydziela się jak wyżej.

Hydroliza estrów jest bardzo dobrym sposobem identyfikacji estrów, lecz należy pamiętać, że reakcji ze stężonymi alkaliamentami ulegają i inne połączenia, zwłaszcza zawierające grupę karbonylową (np. hydroliza acetylooctanu etylu prowadzi do acetonu, aldehydy ulegają reakcji Cannizzaro).

3. Otrzymywanie amidów



Reakcja daje dobre wyniki w przypadku estrów o większych cząsteczkach.

0,5 g estru wytrząsa się w zamkniętej kolbce z 10 ml stężonego amoniaku. Wytrącony po kilku minutach (czasem po kilku godzinach) osad odsącza się, przemywa wodą i krystalizuje z wody lub alkoholu.

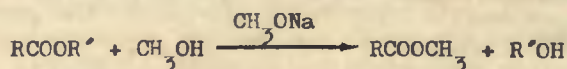
4. Otrzymywanie hydrazydów



Reakcję tę stosuje się do estrów metylowych i etylowych. Estry alkoholi wyższych należy poddać reakcji podwójnej wymiany z alkoholem metylowym (patrz metanoliza).

0,1 g estru (metylowego lub etylowego) i 1 ml 85-proc. wodzianu hydrazyny ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 15 min., dodaje się absolutnego alkoholu do uzyskania klarownego roztworu i ponownie ogrzewa się 2 h do wrzenia. Wydzielone kryształki hydrazynu odsącza się i krystalizuje z wody lub rozcieńczonego alkoholu.

5. Metanoliza



1 g estru i 5 ml metylanu sodowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 30 min. a następnie odparowuje metanol.

Metanolan sodu sporządza się przez rozpuszczenie 0,1 g sodu w 5 ml absolutnego metanolu.

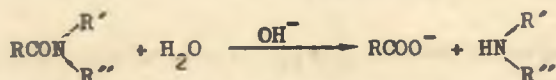
5.11.6.5. A m i d y i i m i d y

Są to przeważnie substancje stałe rozpuszczalne w alkoholu i eterze. Niższe amidy rozpuszczają się w wodzie. Grupa NH_2 w amidach nie ma charakteru zasadowego, dlatego też amidy dają sole tylko z bardzo

mocnymi kwasami. Sole te ulegają całkowitej hydrolizie pod wpływem wody. Jedynie mocznik tworzy trwałe sole. Proste imidy zawierają kwaśny atom wodoru i zachowują się podobnie do słabych kwasów. Tę właściwość można wykorzystać do odróżniania imidów od amidów nierozpuszczalnych w wodzie. Imidy rozpuszczają się w rozcieńczonych alkaliach, są bardziej odporne na hydrolizę alkaliczną.

1. Hydroliza

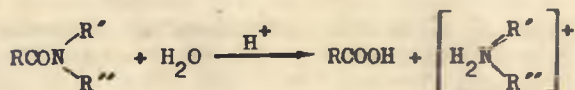
Hydroliza zasadowa



Do 0,5 g amidu dodaje się 3 ml 10-proc. roztworu wodnego NaOH i mieszaninę kilka minut wstrząsa silnie. Stwierdza się wydzielanie się amoniaku lub odpowiedniej aminy, np. za pomocą wilgotnego papierka wskaźnikowego (odróżnienie od nitylów, które ulegają hydrolizie pod wpływem bardziej stężonego ługu lub podczas ogrzewania z 10-proc. roztworem NaOH).

Mieszaninę ogrzewa się kilka minut, aż do zaniku zapachu amoniaku lub aminy; kwas wydziela się tak, jak opisano przy hydrolizie estrów.

Hydroliza kwasowa



0,5 g amidu ogrzewa się do wrzenia z 3 ml 20-proc. kwasu solnego lub, lepiej, z 3 ml 10-proc. kwasu siarkowego. Jeżeli wydzielony kwas organiczny jest ciekły i lotny, można go destylować wprost ze środowiska reakcji, jeżeli jest stały - wydziela się w postaci krystalicznej. Można go wydzielić za pomocą ekstrakcji.

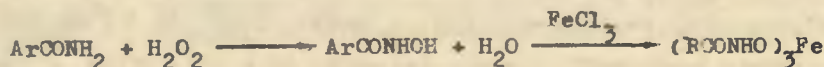
2. Rozróżnienie amidów alifatycznych od aromatycznych

Amidy alifatyczne



Mieszaninę 50 mg amidu i 1 ml 10-proc. alkoholowego roztworu chlordodoru hydroksyloaminy ogrzewa się do wrzenia kilka minut. Po ochłodzeniu dodaje się parę kropli 5-proc. wodnego roztworu chlorku żelazowego; powstaje fioletowoczerwone zabarwienie.

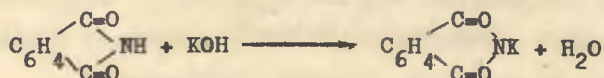
Amidy aromatyczne



Zawiesza się 50 mg amidu w 2-3 ml wody, silnie wstrząsa, dodaje 4-5 kropli 6-proc. nadtlenku wodoru i ogrzewa się przez chwilę do wrzenia. Jeżeli nie powstanie klarowny roztwór, dodaje się znów parę kropli nadtlenku wodoru i ogrzewa. Do ochłodzonej zawartości dodaje się 1-2 krople 5-proc. roztworu chlorku żelazowego. Charakterystyczne fioletowoczerwone zabarwienie występuje zwykle w ciągu kilkadziesiątu sekund. Po zakalizowaniu roztworu 10-proc. roztworem NaOH barwa zmienia się na ciemnoczerwono-brunatną.

UWAGA! Omawiana próba nie ma naturalnie zastosowania w przypadkach, w których inne grupy dają reakcje barwne z FeCl_3 .

3. Próba na imidy



Do nasyconego dioksanowego lub alkoholowego roztworu badanego związku dodaje się nasycony alkoholowy roztwór wodorotlenku potasu. Wiele imidów daje białe osady soli potasowych.

4. Działanie kwasu azotowego



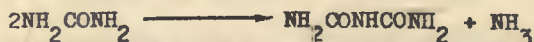
Obserwuje się wydzielanie się pęcherzyków gazu (azot) i ewentualnie osadu trudno rozpuszczalnego kwasu organicznego.

Próbie wykonuje się tak samo jak dla amin.

5. Reakcja z chlorkiem fluoresceiny

Amidy kwasowe dają z chlorkiem fluoresceiny w obecności chlorku cynkowego analogiczne barwniki rodaminowe jak aminy alifatyczne.

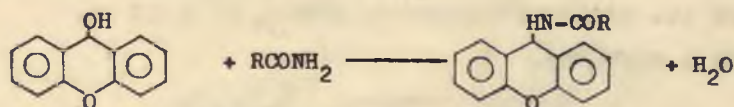
6. Próba biuretowa



Jest to próba ogólna dla związków zawierających dwie grupy $-\text{CONH}-$ związane nawzajem, albo związane z tym samym atomem węgla lub azotu.

Malą ilość substancji ogrzewa się ostrożnie, tak żeby całkowicie stopiła się i wydzieliła amoniak. Gdy mieszanina została się skutkiem utworzenia się biuretu, zazwyczaj po 1 min. rozpuszcza się ją (po ochłodzeniu) w gorącym rozcieńczonym roztworze wodorotlenku sodu. Po ochłodzeniu dodaje się jedną kroplę bardzo rozcieńczonego roztworu siarczynu miedzi. Powstaje purpurowe lub niebieskie zabarwienie.

7. Pochodne ksanthydrolowe (dla niepodstawionych amidów i imidów)



Badany związek rozpuszcza się w 50-proc. kwasie octowym i dodaje się 1 ml 5-proc. metanolowego roztworu ksanthydrolu. Jeżeli w przeciągu 10 min. nie powstaje krystaliczny osad, mieszaninę ogrzewa się przez 30 min. w łaźni o temp. 85 °C. Otrzymany osad przekrystalizowuje się z mieszaniny dioksan-woda (2:1).

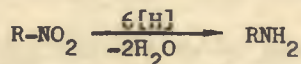
W przypadku mocznika, jego soli i jednopodstawionych moczników osad wydziela się natychmiast.

5.12. Aminy i ich pochodne

Metody otrzymywania amin można podzielić na następujące grupy: redukcję związków azotowych, degradację pochodnych kwasów karboksylowych, reakcje z tworzeniem wiązania węgiel-azot.

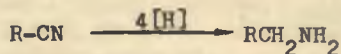
1. Redukcja związków azotowych

Nitrozwiązki. Redukcja nitrozwiązków jest najważniejszym sposobem otrzymywania amin pierwszorzędowych, zwłaszcza aromatycznych



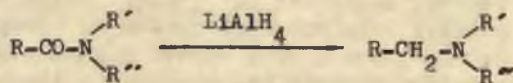
Nitrozwiązki łatwo ulegają redukcji, w związku z czym istnieją wiele sposobów redukcji np. katalityczna wodorem lub hydrazyną, metalami nieszlachetnymi (Fe, Sn, Zn) w środowisku kwaśnym, chlorkiem cynawym, siarczkiem sodu (lub amonu), podsiarczynem sodowym, elektrolitycznie.

Nitryle



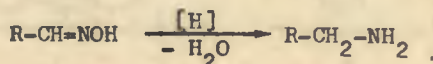
Jako czynniki redukujące stosuje się glinowodorek litowy, sól w alkoholach, nikiel Raneya wobec rozcieńczonego NaOH, wodór wobec katalizatorów (Ni Raneya, Pt, Pd)

Amidy



R - alkil lub aryl, R' i R'' mogą być wodorami, alkilami lub arylami
Sposób ten umożliwia otrzymanie amin I, II i III rz.

Oksymy i azometryny



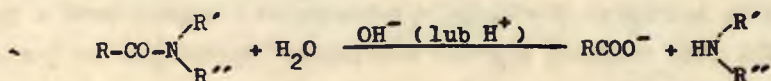
Redukcję przeprowadza się sodem w alkoholu lub wodorem wobec katalizatorów.

Związki azowe i hydrazowe. Redukcję przeprowadza się najczęściej za pomocą podsiarczynu sodowego.



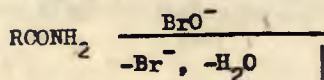
2. Degradacja pochodnych kwasów karboksylowych

Hydroliza amidów kwasowych



D e g r a d a c j a

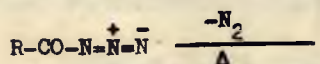
Hofmanna



Lossena

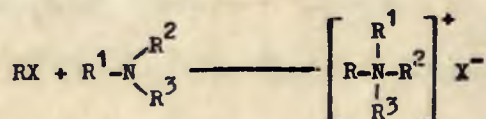


Curtiusa



3. Reakcje z tworzeniem wiązania węgiel-azot

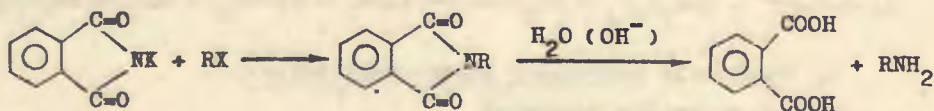
Alkilowanie amoniaku i amin. Halogenki alkili, siarczany alkili i inne czynniki alkilujące reagują z amoniakiem i aminami dając wyższej rzędowe aminy.



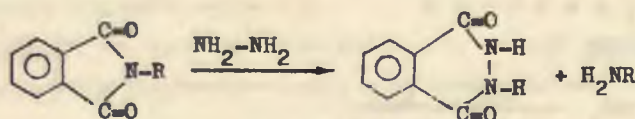
W reakcjach tych powstają mieszaniny amin o różnej rzędowości.

Wydajność amin pierwszorzędowych można zwiększyć stosując nadmiar amoniaku lub dodając węglanu lub chlorku amonowego.

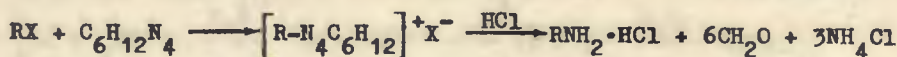
Synteza Gabriela. Synteza Gabriela pozwala na otrzymanie czystych amin pierwszorzędowych



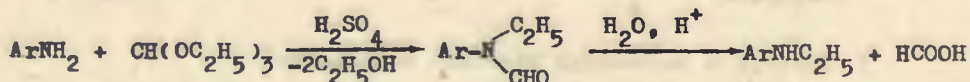
Reakcja hydrolizy przebiega w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem. Aby tego uniknąć, stosuje się proces hydrazynolizy N-alkilimidu kwasu ftalowego.



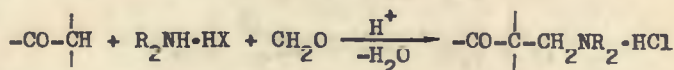
Reakcja halogenków alkili z urotropiną (reakcja Delépine'a)



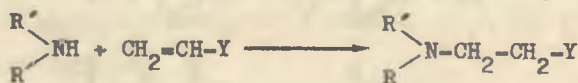
Reakcja amin pierwszorzędowych z ortomórczanami. Reakcja ta pozwala uzyskać aminy drugorzędowe



Reakcja Mannicha. Jest to reakcja aldehydu (najczęściej mrówkowego) z aminą pierwszo- lub drugorzędową i związkiem zawierającym wiązanie C-H o charakterze kwasowym.



Przyłączenie amin do α, β -nienasyconych związków karbonylowych

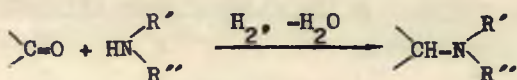


Y jest grupą uaktywniającą wiązanie podwójne taką jak np. $-\text{CN}$, $-\text{COOR}''$.

Reakcja Cziczibabina polega na aminowaniu amidkiem sodu pirydyny, chinoliny i ich pochodnych

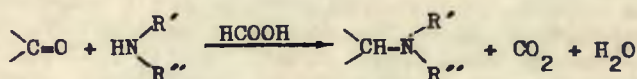


Aminowanie redukujące. Uwadarnianie aldehydów i ketonów w obecności amoniaku lub amin prowadzi do otrzymania odpowiednich amin I, II i III- rzędowych.

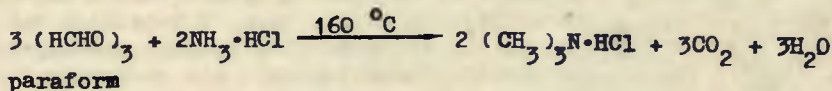
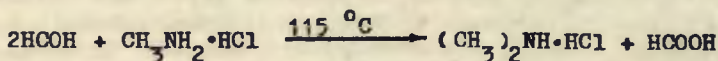
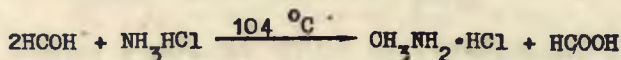


Reakcji ulegają alifatyczne aldehydy o łańcuchu ponad C_5 , aldehydy aromatyczne oraz ketony alifatyczne i aromatyczne.

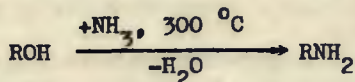
Czynnikiem redukującym może być kwas mrówkowy (reakcja Leuckarta i Wallacha)



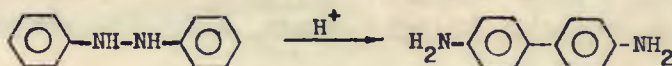
Reakcja formaldehydu z chlorkiem amonu



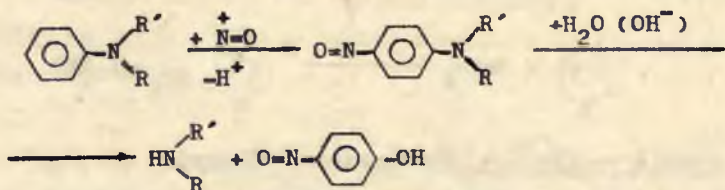
Aminowanie alkoholi



Przegrupowanie benzodwunowe



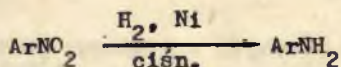
Otrzymywanie amin drugorzędowych z p-nitrozodwualkiloamin



Sposobem tym otrzymuje się czyste aminy drugorzędowe.

Katalityczna redukcja nitrozwiazków aromatycznych

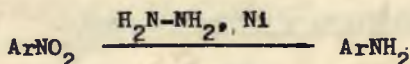
A. Wodorem cząsteczkowym



W autoklawie z miesządem lub autoklawie wahadkowym rozpuszcza się 1 mol nitrozwiazku w 10-krotnej ilości rozpuszczalnika (woda, alkohole, dioksan, alkany) i dodaje się 10% (w przeliczeniu na nitrozwiazek) niklu Raneya. Uwodornienie prowadzi się w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem około 10 MPa. Użycie rozpuszczalnika jest niezbędne do odprowadzenia dużej ilości ciepła reakcji (132 kcal/mol).

Po zakończeniu reakcji oddziela się katalizator, odparowuje się rozpuszczalnik i destyluje aminę pod zmniejszonym ciśnieniem.

B. Hydrazyną



W kolbie dwuszyjnej (lub kolbie kulistej z nasadką dwuszyjną), zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się 1 mol nitrozwiazku (lub 0,5 mola dwunitrozwiazku) w 10-krotnej ilości alkoholu i dodaje 2,5 mola hydratu hydrazyny (80-100-proc.). Roztwór ogrzewa się do temp. 30-40 °C i dodaje małymi porcjami zawiesinę niklu Raneya. O początku reakcji świadczy wydzielanie się gazu. Z dodatkiem każdej następnej porcji katalizatora należy czekać, aż ustanie wywiązywanie się gazu. Jeżeli po dalszym dodatku katalizatora nie następuje wydzielanie gazu, to roztwór ogrzewa się 1 h do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po odsączeniu katalizatora i odbarwieniu roztworu za pomocą węgla aktywnego wyodrębnia się aminę przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem lub krystalizację.

Sposobem A i B można otrzymać z wydajnością 70-95% następujące aminy: aniline, 3-bromoaniline (50% wyd.), 4-aminofenetol, α-naftyloamine, 4-chloroaniline, 2-chloroaniline, o-toluidynę, p-toluidynę, 2,4-dwuaminotoluen.

Sposobem A można otrzymać 3-chloroaniline, a sposobem B 3-aminobenzofenon i acetal etylowy aldehydu 3-aminobenzoesowego.

Redukcja nitryli metodą Bouveaulta i Blanca

Sposobem tym (patrz 5.8) można otrzymać: Nonyloamine z cyjanku oktylu. W celu dobrego oddzielenia od ksyłenu ekstrahuje się połączone wyciągi 10-proc. kwasem solnym. Kwaśny roztwór wytrząsa się jeszcze raz eterem, alkalizuje roztworem zasadą, ekstrahuje wolną aminę eterem i po wysuszeniu nad węglanem potasowym destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, wyd. 70%. Undecyloamine, (80%). Dodecyloamine, (75%). Tridecyloamine, t.t. 27 °C, (75%). Tetradecyloamine (75%).

Redukcja nitryli i amidów glinowodorkiem sodu

Sposób redukcji nitryli i amidów glinowodorkiem litowym jest opisany w rozdziale 5.8.

Katalityczne uwodornienie ketonów, aldehydów, nitryli, oksymów i azometyn

1 mol odpowiedniego związku karbonylowego rozpuszcza się w podwójnej objętości metanolu, dodaje niklu Raneya i Urushibary przyrządzonego z 30 g stopu (30% niklu) i prowadzi uwodornienie pod ciśnieniem ok. 10 MPa w autoklawie z mieszadłem lub autoklawie wahadłowym. W przypadku prostych, mało rozgałęzionych aldehydów i ketonów można prowadzić reakcję w temperaturze pokojowej, a w przypadku aldehydów, ketonów i nitryli z trzeciorzędowym węglem α - w temp. 90 °C.

Po ochłodzeniu i wyrównaniu ciśnienia w autoklawie katalizator odsąca się a rozpuszczalnik oddestylowuje. Pozostałość oczyszcza się przez destylację lub krystalizację. Wydajność 80-90%.

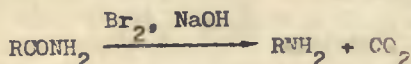
Małe porcje można uwodornić w podanej temperaturze również pod normalnym ciśnieniem. Celowe jest wówczas użycie większej ilości katalizatora.

Anilina



W kolbie kulistej o poj. 0,5 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz (nasadka dwudrożna), umieszcza się 40 g odfuszczonych opiłek żelaznych, 60 ml wody i 4 ml stężonego kwasu solnego. Kolbę ogrzewa się na siatce azbestowej do wrzenia w ciągu kilku minut, po czym wkrapla się powoli 24,6 g (0,2 mola) nitrobenzenu, często wstrząsając. Reakcja ma przebieg egzotermiczny; w czasie dodawania nitrobenzenu, które powinno trwać ok. 45 min., należy utrzymywać ciągłe wrzenie, a po zakończeniu dodawania ogrzewać do chwili, gdy zniknie zapach nitrobenzenu (2-3 h). Mieszaninę alkalizuje się następnie dodając 6 g węglanu sodowego, do kolby przyłącza nasadkę do destylacji z parą wodną i destyluje tak długo, dopóki w destylacie są krople aniliny. Destylat nasycy się solą kuchenną, anilinę ekstrahuje 20 ml benzenu, ekstrakt benzynowy suszy siarczanem magnezowym lub sodowym i destyluje pod normalnym ciśnieniem stosując chłodnicę powietrzną. Anilinę zbiera się w temp. 180-185 °C, wydajność ok. 17 g (91%).

Degradacja imanna



1,2 mola bromku wkrapia się w temp. 0 °C do roztworu 6 moli wodorotlenku sodowego w 2 l wody. Do tego roztworu dodaje się 1 mol amidu kwasowego i miesza się, aż do otrzymania zupełnie klarownego roztworu. Roztwór ten umieszcza się w kolbie kulistej z chłodnicą zwrotną i ogrzewa na łaźni wodnej 15-20 min. w temp. 60 °C.

Łatwo lotne aminy oddestylowuje się z parą wodną, destylat zbiera się w kwasie solnym. Po odparowaniu wody pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskuje się chlorowoderek aminy. Otrzymuje się np. chlorowoderek metyloaminy z acetamidu; t.t. 227 °C (70%); chlorowoderek etyloaminy z amidu kwasu propionowego; t.t. 108 °C (70%).

W przypadku trudno lotnych amin mieszaninę po reakcji ekstrahuje się wielokrotnie benzenem, warstwę organiczną suszy się siarczanem sodowym i oddestylowuje najpierw rozpuszczalnik a następnie, pod zmniejszonym ciśnieniem, aminę. W ten sposób można otrzymać: benzyloaminę z fenylacetamidu; (80%); kwas antranilowy z ftalimidu; t.t. 145 °C z etanolu (60%).

Zamiast roztworu podbrominu można użyć roztworu zawierającego 1,2 mola podchlorynu sodowego. W tym celu przepuszcza się przez 2,1 l 10-proc. roztworu NaOH, chlor wytworzony w temperaturze pokojowej z 510 g stężonego kwasu solnego i 38,5 g nadmanganianu potasowego.

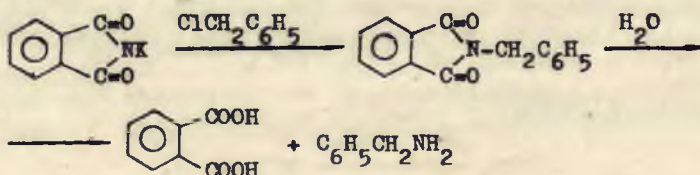
Użycie podchlorynu sodowego zamiast podbrominu daje lepsze wydajności amin ale jest bardziej kłopotliwe, jeżeli nie dysponuje się handlowym roztworem podchlorynu sodowego.

Kwas aminooctowy (glicyna)



W kolbie kulistej o poj. 1 l rozpuszcza się 200 g węgla amonowego w 150 ml ciepłej wody i dodaje 150 ml stężonego wodnego roztworu amoniaku. Do tego roztworu, mieszając ręcznie, wlewa się powoli roztwór 50 g (0,52 mola) kwasu chlorooctowego w 50 ml wody; następuje przy tym egzotermiczna reakcja. Po zakończeniu dodawania mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 60-65 °C w ciągu 5 h, po czym przyłącza się chłodnicę destylacyjną i oddestylowuje wodę w takiej ilości, by w kolbie pozostało ok. 100 ml cieczy. Następnie dodaje się 1 g węgla aktywnego i po zagotowaniu sączy. Do gorącego roztworu dodaje się, mieszając, ok. 400 ml alkoholu metylowego i chłodzi w wodzie z lodem lub lodówce (pozostawia na 24 h). Kwas aminoctowy krystalizuje w postaci bezbarwnych igieł. Odsącza się go na lejku sitowym i suszy na powietrzu. Wydajność ok. 25 g (64%). W celu oczyszczenia 25 g surowego kwasu rozpuszcza się w 50 ml wrzącej wody, dodaje 100 ml metanolu i pozostawia do krystalizacji w zimnym miejscu. Kryształy odsącza się, przemywa metanolem i suszy. T.t. ok. 235 °C z rozkładem.

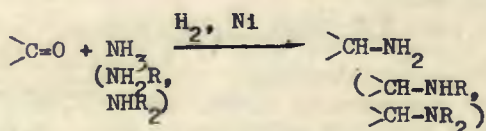
Benzyloamina (synteza Gabriela)



Benzyloftalimid. W szklanym moździerzu rozciera się 53 g dobrze sproszkowanego bezw. węglanu potasu z 147 g (1 mol) ftalimidu. Mieszaninę tę umieszcza się w kulistej kolbie o poj. 750 ml i dodaje do niej 252 g (230 ml, 2 mole) świeżo przedestylowanego chlorku benzylu. Następnie ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na łaźni olejowej w temp. 190 °C w ciągu 3 h. Z gorącej jeszcze mieszaniny oddestylowuje się z parą wodną nadmiar chlorku benzylu. Pod koniec destylacji w kolbie zaczyna krystalizować benzyloftalimid. Należy wtedy mieszaninę szybko chłodzić, mieszając ją energicznie tak, aby otrzymać drobnokrystaliczny osad. Osad odsącza się na lejku Büchnera, przemywa dobrze wodą i możliwie jak najlepiej odsysa, a na koniec przemywa jednorazowo 200 ml 60-proc. alkoholu etylowego i znów dobrze odcisną. Otrzymuje się 180 g (76%) surowego produktu o t.t. 100-110 °C. Po krystalizacji z lod. kwasu octowego otrzymuje się czysty benzyloftalimid o t.t. 116 °C; wydajność krystalizacji wynosi 80%.

Benzyloamina. Zawiesinę 118,5 g (0,5 mola) dobrze sproszkowanego benzyloftalimidu w alkoholu ogrzewa się z 25 g 100-proc. wodzianu hydrazyny (UWAGA! Ciecz żrąca!). Szybko pojawia się biały, galaretowaty osad, a gdy wydaje się, że powstał już całkowicie, rozkłada się go ogrzewając z nadmiarem kwasu solnego na łaźni parowej. Wytrącony hydrazyd kwasu ftalowego odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i przemywa małą ilością wody. Przesącz zagęszcza się, oddestylowując z niego alkohol, następnie oziębia, odsącza od małej ilości hydrazidu kwasu ftalowego i alkalizuje roztworem wodorotlenku sodu. Wydzieloną benzyloaminę ekstrahuje się eterem. Roztwór eterowy suszy się wodorotlenkiem potasu w perełkach, następnie eter oddestylowuje się ogrzewając na łaźni wodnej i wreszcie destyluje się pozostałość, zbierając benzyloaminę w temp. 185-187 °C. Wydajność 50 g (93%).

Katalityczne aminowanie redukujące aldehydów i ketonów



UWAGA! Autoklaw nie może mieć miedzianych części, które mogłyby zetknąć się z roztworem amoniaku! (Części miedziane ma wiele manometrów).

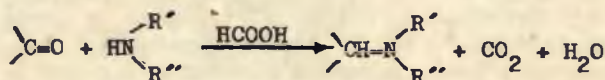
Otrzymywanie amin pierwszorzędowych. 1 mol związku karbonylowego rozpuszcza się w 500 ml metanolu, nasyconego amoniakiem w temp. 10 °C (ok. 5,5 mola). Po dodaniu niklu Raneya przyrządzonego z 30 g stopu prowadzi się uwodornienie w temp. 90 °C i pod ciśn. 10 MPa w autoklawie wahadłowym lub autoklawie z mieszałem.

Gdy ustanie pochłanianie wodoru, doprowadza się ciśnienie w autoklawie do atmosferycznego, odsącza katalizator i oddestylowuje nadmiar amoniaku i rozpuszczalnik. Pozostałość zakwasza się 20-proc. kwasem solnym wobec czerwienu Konga i ekstrahuje eterem. Odrzuca się ekstrakt eterowy, wodny roztwór alkalizuje 40-proc. wodorotlenkiem sodowym, dobrze chłodzić i ekstrahuje kilkakrotnie eterem. Roztwór eterowy suszy się wodorotlenkiem potasowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika destyluje się pozostałość stosując 20 cm kolumnę Vigreux.

Otrzymywanie amin drugorzędowych. Do 1 mola związku karbonylowego dodaje się roztwór 1 mola odpowiedniej aminy pierwszorzędowej w 200 ml metanolu i odwadnia się oraz przerabia jak już opisano.

Sposobem tym można otrzymać: butyloamine z aldehydu benzooesowego i amoniaku; (80%); N-metylobenzylamine z aldehydu benzooesowego i metyloaminy; (90%); benzylamine z aldehydu benzooesowego i aniliny; t.t. 39 °C (90%); furfuryloamine z furfuralu i amoniaku; t.wrz. 145 °C (50%); cykloheksyloamine z cykloheksanonu i amoniaku; t.wrz. 134 °C i inne.

Reakcja Leuckarta i Wallacha



W 2 litrowej kolbie kulistej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 1 mol odpowiedniej aminy i chłodząc lodem, dodaje się przez chłodnicę 5 moli kwasu mrówkowego (85-proc. roztwór wodny w reakcji z aldehydem mrówkowym, 98-proc. roztwór wodny w reakcjach z wyższymi aldehydami lub ketonami).

Następnie dodaje się 1,2 mola odpowiedniego aldehydu na jedną wprowadzoną grupę alkilową (aldehyd mrówkowy w postaci formaliny) i ogrzewa na łaźni wodnej do zakończenia wydzielania się dwutlenku węgla (8-12 h).

Roztwór zakwasza się stężonym kwasem solnym wobec czerwieni Konga i odparowuje do sucha w łaźni parowej pod zmniejszonym ciśnieniem (pompka wodna). Pozostałość rozpuszcza się w niewielkiej ilości zimnej wody, uwalnia zasadę 25-proc. roztworem wodorotlenku sodowego i ekstrahuje trzykrotnie, eterem. Wyciągi eterowe suszy się następnie wodorotlenkiem sodowym, usuwa eter i produkt destyluje stosując 20 cm kolumnę Vigreux albo krystalizuje.

Otrzymuje się np.: N,N-dwumetylobutyloamine z butyloaminy i aldehydu mrówkowego; t.wrz. 94 °C (80%); N,N-dwumetylobenzylamine z benzylamine i aldehydu mrówkowego; (65%); N-metylopiperdyne z piperdyny i aldehydu mrówkowego; t.wrz. 106 °C (70%); N-butylopiperdyne z piperdyny i aldehydu masłowego; (40%); N-benzylpiperdyne z piperdyny i aldehydu benzooesowego; (40%); N,N-dwumetylofurfuryloamine z dwumetyloaminy i furfuralu; (45%).

5.12.1. Reakcje identyfikacyjne amin

Większość prostych amin alifatycznych i amin aromatycznych z grupą aminową w łańcuchu bocznym to ciecze o zapachu podobnym do amoniaku. Rozpuszczają się one w wodzie dając roztwory alkaliczne. W wodzie rozpuszczają się również proste aminy heterocykliczne. Aminy aromatyczne nie są rozpuszczalne w wodzie z wyjątkiem pewnych wielofunkcyjnych aromatycznych aminozwiązków (np. aminofenoli, pewnych aminokwasów, fe-

nylenodwuamin). Większość amin rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym. Niektóre słabe zasady, jak np. nitroaniliny, dwufenyloaminy i wielochlorowcoaminy rozpuszczają się jedynie w stężonych kwasach. Pewne aminy aromatyczne (np. naftyloaminy) rozpuszczają się w stężonym kwasie solnym i następnie powoli wytrącają się w postaci trudno rozpuszczalnych chlorowodorków.

We wszystkich przypadkach wątpliwych co do rozpuszczalności badanej aminy w kwasie solnym należy trochę przesączonego roztworu zadać nadmiarem alkaliów. Jeżeli amina jest rozpuszczalna, wytrąci się ciało stałe (lub olej).

1. Odczyn

Kroplę badanej substancji ciekłej lub kilka miligramów stałej umieszcza się na papierku Kongo zabarwionym na niebiesko za pomocą 0,1 n kwasu solnego. Pojawienie się czerwonej plamy wskazuje na obecność aminy.

2. Działanie kwasu azotowego (rozdzielanie rzędowości amin)

0,5 g (lub 0,5 ml) badanej aminy rozpuszcza się w mieszaninie 3 ml stężonego kwasu solnego i 2 ml wody. Roztwór ochładza się do 5 °C w łaźni lodowej i dodaje się do niego małymi porcjami, ciągle mieszając, roztwór 0,4 g czystego azotynu sodu w 4 ml lodowej wody. Podczas trwania procesu utrzymuje się temperaturę około 10 °C. Następnie odstawia się roztwór na 5-10 min. i kroplę jego umieszcza się na papierku jodoskrobiowym. Powinien pokazać się natychmiast niebieski kolor, wskazujący obecność nadmiaru kwasu azotowego. Jeżeli tak nie jest, dodaje się następną małą objętość roztworu azotynu, pozostawia mieszaninę w lodzie i po 5 min. znowu przeprowadza się badanie z papierkiem jodoskrobiowym. (Jeżeli amina nie jest dobrze rozpuszczalna w kwasie solnym, rozpuszcza się ją w mieszaninie wody (3 ml) i stężonego kwasu siarkowego (4 ml), chłodzi się i traktuje azotynem rozpuszczonym w kwasie siarkowym o tym samym stężeniu, jak użyty do rozpuszczenia aminy).

Podczas przeprowadzania próby notuje się obserwacje i wykonuje następujące próby z otrzymanym roztworem:

A. Roztwór jest klarowny

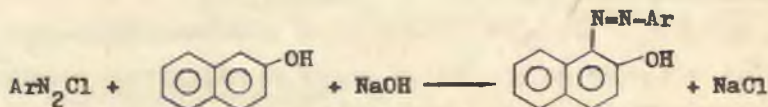
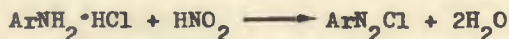
1. Nieprzerwanie i energicznie wydzielający się gaz (azot) wskazuje, że badana substancja była pierwszorzędową aminą alifatyczną lub aminą aromatyczną z grupą nitrową w łańcuchu bocznym.

Z mieszaniny reakcyjnej można wydestylować powstały alkohol po zakalizonaniu cieczy.



2. Kilka kropli mieszaniny reagującej wlewa się do roztworu 0,5 g β-naftolu w 5 ml rozcieńczonego (2 n) roztworu wodorotlenku sodowego.

Powstawanie osadu lub głębokiego, czerwonego czy też pomarańczowego zabarwienia roztworu (barwnik azowy) wskazuje na obecność pierwszorzędowej aminy aromatycznej. Wyodrębnienie czystego barwnika pozwala na oznaczenie jego temperatury topnienia.



3. Do roztworu reakcyjnego dodaje się nadmiar rozcieńczonego wodorotlenku sodowego. Uwalniają się wtedy trzeciorzędowe aminy alifatyczne i heterocykliczne (oraz pewne aminy drugorzędowe alifatyczne).

B. Mieszanina jest mętna, czerwono-brązowa i może zawierać olej lub osad.

1. Tworzenie się żółtawej emulsji lub osadu może wskazywać na obecność N-nitrozoaminy, a więc na obecność w próbce aminy drugorzędowej.

(o-dwuaminy dają żółtawe zabarwienie lub osady; arylohydrazyny też dają mętne roztwory, lecz mogą być rozróżniane dzięki łatwości, z jaką redukują roztwór Fehlinga).



W celu potwierdzenia obecności nitrozoaminy wykonuje się próbę Libermannna:

Porcję cieczy reakcyjnej umieszcza się w rozdzielaczu, dodaje się trochę mocznika w celu zniszczenia nadmiaru kwasu azotowego i wstrząsa z eterem, aby wyekstrahować nitrozoaminę. Warstwę eterową przemywa się rozcieńczoną zasadą, następnie wodą i oddestylowuje eter do sucha. Do dwóch kropli pozostałego oleju (lub kilku miligramów ciała stałego) dodaje się mały kryształek fenolu i ogrzewa 20 s. Po ochłodzeniu dodaje się 1 ml stężonego kwasu siarkowego. Powstaje intensywne zielononiebieskie zabarwienie, zmieniające się w czerwone po wlaaniu do 30 ml wody, a w zielone lub niebieskie po dodaniu nadmiaru wodorotlenku sodu.

2. Głęboko czerwono-brązowy roztwór, który może wydzielać żółty lub brązowy osad podczas stania w lodzie, wskazuje na prawdopodobną obecność chlorowodoru p-nitrozwiązku pochodzącego z trzeciorzędowej aminy aromatycznej. Chlorowodorek powinien być nierozpuszczalny w eterze (w odróżnieniu od nitrozoamin).

Trzeciorzędowe aminy alifatyczne i aromatyczne reagują z kwasem azotowym bardzo różnie. Produkty tych reakcji nie znajdują zastosowania do charakterystyki analitycznej.

Próba z kwasem azotawym nie zawsze daje jasne wyniki przy różnieniu amin alifatycznych. Niektóre aminy alifatyczne pierwszorzędowe (np. metyloamina) nie tworzą alkoholu z wydzieleniem azotu. Czasem, gdy próba nie jest starannie wykonana, wydzielanie się tlenków azotu może być brane za wydzielający się azot. Pewne drugorzędowe aminy alifatyczne dają rozpuszczalne w wodzie nitrozoaminy, inne reagują bardzo powoli. Natomiast zadowalające wyniki otrzymuje się dla amin aromatycznych.

3. Reakcja z chlorkiem fluoresceiny (I rz. i II rz. aminy alifatyczne)

Do kropli badanej substancji dodaje się kroplę kwasu solnego do reakcji kwaśnej. Otrzymaną mieszaninę odparowuje się do sucha, po czym do pozostałości dodaje niewielką ilość chlorku fluoresceiny oraz podwójną ilość bezwodnego chlorku cynkowego. Następnie ogrzewa się na łaźni do stopienia chlorku cynkowego. Po ostudzeniu stop rozpuszcza się w alkoholowym roztworze chlorowodoru. W obecności amin alifatycznych pierwszorzędowych roztwór wykazuje żółtozieloną fluorescencję:

Badana amina	Barwa
I rz. alifatyczna	jasnoczerwona z żółtą fluorescencją
II rz. alifatyczna	czerwona z pomarańczową fluorescencją
I i II rz. aromatyczna	czerwonofioletowa bez fluorescencji

4. Próba izonitrylowa (I rz. aminy)



Próba jest bardzo czuła i dawać ją mogą aminy II i III rzędowe zanieczyszczone aminą I rzędową oraz niektóre łatwo hydrolizujące amidy.

Do 0,1 g badanej substancji dodaje się kilka kropli chloroformu i 2 ml alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu. Mieszaninę ostrożnie ogrzewa się. Bardzo przykry zapach izonitrylu wskazuje na aminę pierwszorzędową.

UWAGA! Próbę należy wykonywać pod wyciągiem. Po jej zakończeniu ostrożnie dodaje się nadmiar stężonego kwasu solnego, ogrzewa do wrzenia i dopiero po zniknięciu zapachu wylewa się mieszaninę do zlewu.

5. Acetylowanie (I rz. i II rz. aminy)

A. Do mieszaniny 0,5 g aminy i 3 ml wody dodaje się kroplami bezwodnik octowy (1 ml). Mieszaninę wstrząsa się przez 5 min., chłodząc, jeśli jest to niezbędne, a w końcu ogrzewa się ostrożnie celem rozłożenia bezwodnika octowego. Mieszaninę chłodzi się, odsącza pochodną acetylową, przemywa ją wodą i krystalizuje się z wody lub mieszaniny alkohol-woda.

B. Sposób polecany dla aromatycznych nitro- i chlorowcoamin

Mieszaninę 0,5 g aminy, 1 ml bezwodnika octowego i 1 kroplę stężonego kwasu siarkowego gotuje się 5 min., ochładza się i wlewa do 5 ml wody. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do wrzenia celem rozłożenia nadmiaru bezwodnika octowego, chłodzi się, odsącza osad i krystalizuje z wody lub rozcieńczonego alkoholu.

6. Benzoilowanie (I i II rz. aminy)

Metoda Schottena i Baumanna. W dobrze zamkniętym naczyniu szklanym umieszcza się 2 g badanego związku, 2 ml chlorku benzoilu, 10 ml 20-proc. roztworu wodorotlenku sodu i energicznie wstrząsa. Jeżeli mieszanina reakcyjna pachnie chlorkiem benzoilu, dodaje się węglanu sodu i kontynuuje wytrząsanie, aż do zaniku zapachu. Roztwór powinien być alkaliczny. Następnie odsącza się wytrącony osad, przemywa się wodą i krystalizuje z alkoholu.

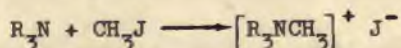
Metoda z pirydyną. 1 g badanego związku, 3 ml pirydyny i 0,5 g chlorku benzoilu ogrzewa się ostrożnie kilka minut (czasem trzeba ogrzewać 30 min.), a następnie wlewa się do około 50 ml wody. Wydzielony osad przemywa się rozcieńczonym kwasem solnym w celu usunięcia nadmiaru pirydyny, następnie roztworem węglanu sodu aby usunąć kwas benzoesowy i w końcu wodą. Produkt krystalizuje się z alkoholu.

7. Otrzymywanie pikrynianów

Nasycony alkoholowy roztwór badanej aminy miesza się z nadmiarem nasyconego alkoholowego roztworu kwasu pikrynowego i ogrzewa do wrzenia. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielone kryształy pikrynianu i krystalizuje się z alkoholu.

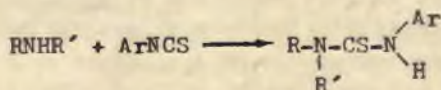
Zamiast alkoholowych roztworów można użyć wodnych, eterowych lub benzenowych roztworów aminy i kwasu pikrynowego.

8. Otrzymywanie metylojodków (III rz. aminy)



A. 0,5 g aminy i 0,5 g jodku metylu ogrzewa się do wrzenia przez kilka minut, oziębia się w lodzie i pociera pałeczką ścianki próbówki, co powoduje krystalizację soli. Dodaje się kilka mililitrów eteru, odsącza osad, przemywa i krystalizuje z absolutnego alkoholu metylowego lub etylowego, lub z octanu etylu.

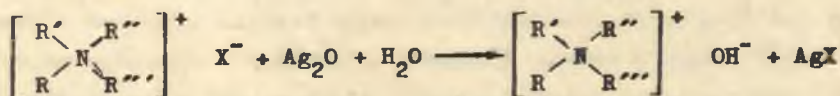
9. Fenyliomoczniki



R, R' = alkil lub aryl
Ar = fenyl lub α -naftył.

W suchej próbówce umieszcza się 0,5 g aminy, dodaje 0,5 ml izorodanku fenylu lub α -naftyłu, miesza ostrożnie, a następnie wstrząsa przez kilka minut i, jeżeli reakcja nie zachodzi, ogrzewa pod chłodnicą na łaźni wodnej 10-30 min. Produkt reakcji krystalizuje się z rozcieńczonego alkoholu.

10. Reakcja czwartorzędowych halogenków amoniowych z tlenkiem srebra



Małą ilość badanej substancji rozpuszcza się w wodzie lub sobojętnionym alkoholu, dodaje nadmiar Ag_2O i sączy się. Przesąc silnie alkaliczny wskazuje na czwartorzędową sól amoniową.

5.13. Nitro i nitrozo związki, estry kwasu azotowego i azotowego

5.13.1. Nitro związki

Związki nitrowe można otrzymać w wyniku: nitrowania bezpośredniego i pośredniego, utleniania grup zawierających azot, reakcji z powiększeniem łańcucha węglowego.

1. Bezpośrednie nitrowanie

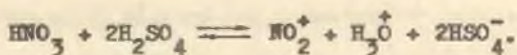
Polega na podstawieniu wodoru grupą nitrową $-NO_2$ lub też na przyłączeniu czynników nitrujących do wiązania wielokrotnego.

Nitrowanie węglowodorów alifatycznych, realizowane z powodzeniem w skali przemysłowej, nie ma większego znaczenia w praktyce laboratoryjnej. Prowadzi się je kwasem azotowym lub tlenkami azotu w fazie gazowej, w temp. 400-450 °C. Produktem jest mieszanina nitroalkanów oraz substancji powstałych w wyniku utleniania łańcucha węglowego.

Bezpośrednie nitrowanie jest jedną z najbardziej charakterystycznych reakcji dla związków aromatycznych. Jest to typowa reakcja podstawienia elektrofilowego, a czynnikiem nitrującym jest jon nitroniowy.

Najczęściej stosowanymi środkami nitrującymi są: kwas azotowy i mieszanina nitrująca. Mieszanina nitrująca składa się ze stężonego (68%) lub dymiącego (100%) kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego (96%, $d=1,84$), monohydratu (100-proc. kwasu siarkowego) lub roztworu trójtlenku siarki w monohydracie (oleum).

Kwas siarkowy w mieszaninie nitrującej sprzyja powstawaniu jonu nitroniowego

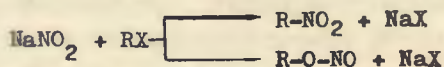


Jest też czynnikiem odwadniająca (rozcieńczenie zmniejsza stężenie jonu nitroniowego i sprzyja procesom utleniania) oraz odgrywa rolę dobrego wysokowrzącego rozpuszczalnika wielu związków organicznych.

W procesie nitrowania bardzo duże znaczenie ma temperatura, w której przebiega reakcja. Nitrowanie przeprowadza się w różnych temperaturach od 0 do 100-110 °C, lecz dla otrzymania poszczególnych związków zakres optymalnej temperatury jest wąski, zwłaszcza przy wprowadzaniu pierwszej grupy nitrowskiej. Wraz ze wzrostem temperatury, rośnie szybkość reakcji nitrowania, wzrasta możliwość wprowadzania dalszych grup nitrowych, ale również zwiększa się utleniające działanie kwasu azotowego.

Reakcja nitrowania jest reakcją egzotermiczną, dlatego zazwyczaj na początku nitrowania chłodzi się mieszaninę reagującą oraz dodaje mieszaninę nitrującą stopniowo porcjami. Pod koniec reakcji zaś ogrzewa się do temperatury optymalnej dla otrzymania danego związku.

W celu uniknięcia miejscowych przegrzań mogących powodować nieporządane reakcje, a nawet spowodować gwałtowne utlenienie związku nitrowego (wybuch), stosuje się mieszanie, które jest prócz tego ważne wówczas, gdy mieszanina reagująca jest heterogenna.

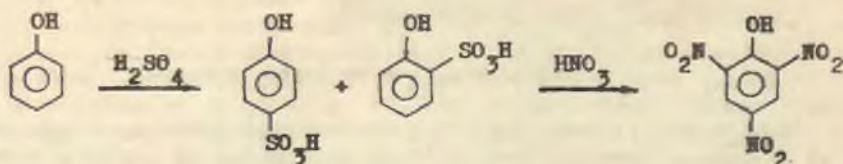


Pierwszo- i drugorzędowe halogenki alkili reagują z azotynem sodowym w rozpuszczalniku (np. dwumetyloformamidzie) wg reakcji S_N2 tworząc głównie nitroalkany. Trzeciorzędowe halogenki alkilowe tworzą przede wszystkim alkeny.

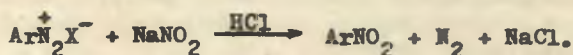
Reakcja kwasu chlorooctowego z azotynem sodu prowadzi do powstania nitrometanu.



Wymiana grup SO_3H . Przykładem takiej reakcji może być otrzymywanie kwasu pikrynowego, którego nie można otrzymać przez bezpośrednie nitrowanie ze względu na wrażliwość wyjściowego fenolu.



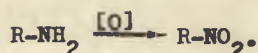
Wymiana grupy dwuazonowej



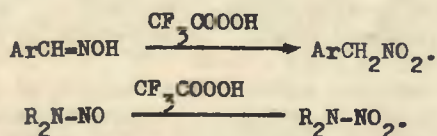
Reakcję stosuje się tam, gdzie nie można zastosować bezpośredniego nitrowania, np. gdy obecny w pierścieniu podstawnik kieruje grupę nitrową w inne położenie niż pożądane.

3. Utlenianie grup zawierających azot

Grupę aminową pierwszorzędowych amin alifatycznych i niektórych amin aromatycznych można utlenić do grupy nitrowej stosując nadmanganian potasowy, nadkwasę i ich sole oraz nadtlenek wodoru.

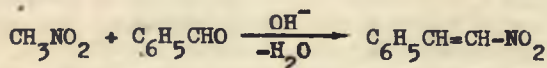


Nitrozwiązki można również otrzymać utleniając oksymy, związki nitrozowe i inne

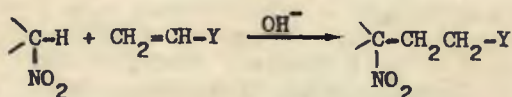


4. Reakcje z powiększeniem łańcucha węglowego

Pierwszo- i drugorzędowe nitrozwiązki alifatyczne mają zaktywowane przez grupę nitrową wodory w pozycji α i łatwo wstępują w reakcje: przyłączenia aldolowego



Reakcje Michaela



Y - grupa uaktywniająca wiązanie podwójne (np. -CN, -NO₂, =C=O itd.)

Nitrowanie związków aromatycznych

UWAGA! Tlenki azotu są trujące! Zachować ostrożność podczas pracy ze stężonymi kwasami! Pracować pod wyciągiem! Ze względu na możliwość wybuchu nie należy destylować dinitrozwiązków ani polinitrozwiązków!

W celu przyrządzenia mieszaniny nitrującej do ochłodzonego wodą z lodem kwasu azotowego dodaje się powoli kwas siarkowy, stale mieszając lub wstrząsając mieszaninę.

Skład mieszaniny nitrującej zależy od reaktywności nitrowanego związku aromatycznego. Do nitrowania 0,1 mola związku aromatycznego bierze się:

A. Związki mało reaktywne: 10 ml (0,23 mola) 100-proc. kwasu azotowego ($d = 1,5$), 14 ml stężonego kwasu siarkowego;

B. Związki średnio reaktywne: 10 ml (0,15 mola) stężonego kwasu azotowego (68-proc., $d = 1,41$), 12 ml stężonego kwasu siarkowego;

C. Związki reaktywne: 33 ml (0,3 mola) 40-proc. kwasu azotowego.

W 250 ml kolbie trój szyjnej z mieszadłem, wkraplaczem i zanurzonym wewnątrz termometrem (pozostawić odpowietrzenie!) umieszcza się 0,1 mola związku aromatycznego. Następnie dodaje się powoli z wkraplacza mieszaninę nitrującą ochłodzoną co najmniej do temp. 10 °C, mieszając intensywnie i chłodząc zawartość kolby. Podczas wkraplania utrzymuje się temperaturę od 5 do 10 °C (łącznie z lodem). W przypadku reaktywnych związków aromatycznych (wariant C) po zakończeniu wkraplania miesza się jeszcze 30 min. w temperaturze pokojowej, w innych przypadkach (warianty A i B) - 2 do 3 h.

Mieszaninę reagującą wlewa się następnie do ok. 300 ml wody z lodem, mieszając dokładnie (wyciągi!). Stałe nitrozwiązki odsączają się, przemywa dokładnie wodą i oczyszcza dalej (zwykle krystalizuje). Ciekłe nitrozwiązki oddziela się w rozdzielaczu, wodny roztwór poddaje się jednokrotnej ekstrakcji eterem, połączone fazy organiczne przemywa się wodą do odczynu obojętnego, następnie roztworem wodorowęglanu sodowego i ponownie wodą. Roztwór osusza się nad chlorkiem wapniowym i poddaje destylacji.

Sposobem tym można otrzymać wg wariantu A związki takie jak: m-dwunitrobenzen z nitrobenzenu; t.t. 90 °C z etanolu (80%); 2,4-dwunitrotoluen z p-nitrotoluenu; należy wkraplać mieszaninę nitrującą w temp. 60 °C, ogrzewać 30 min. do temp. 80 °C; t.t. 71 °C (80%); Es-ter metylowy kwasu m-nitrobenzoesowego z benzoesanu metylu; t.t. 78 °C z metanolu (80%); aldehid m-nitrobenzoesowy z aldehydu benzoesowego; należy benzaldehyd wkraplać do mieszaniny nitrującej; t.t. 58 °C (40%); p-bromonitrobenzen z bromobenzenu; t.t. 126 °C z etanolu (80%); cyjanek p-nitrobenzylu z cyjanunku benzylu; utrzymywać w czasie pracy temp. -5 °C; t.t. 117 °C z 80-proc. etanolu (60%).

Wg wariantu B: nitrobenzen z benzenu (80%); 1-nitronaftalen z naftalenu; t.t. 57 °C z etanolu (60%); **UWAGA:** sproszkowany naftalen wsypywać w temp. 45-50 °C do mieszaniny nitrującej, mieszać 45 min.

w temp. 60 °C. Surowy produkt poddać destylacji z parą wodną w celu usunięcia niezwyżytego naftalenu. o- i p-nitrotoluen z toluenu; (izomer para wymrozić za pomocą mieszaniny lodu z solą, szybko odsączyć i prze- myć niewielką ilością ligroiny. Z przesączu oddestylować pod próżnią izomer orto przez 30 cm kolumnę Vigreux zaopatrzoną w płaszcz ogrze- wany elektrycznie. Z pozostałości wymrozić resztki izomeru para i izo- mer orto 40% wyd., izomer para t.t. 55 °C z etanolu 20% wyd.

Wg wariantu C: 4-nitroweratrol (4-Nitro-1.2-dwumetoksybenzen) z weratrolu; t.t. 98 °C z etanolu (70%); o- i p-nitrofenol z fenolu; (fenol rozcieńczyć nieco wodą i wkraplać do kwasu azotowego. Mieszani- nę nitrującą zlać z pozostałej mieszaniny nitrofenoli, a pozostałość przemyc dwukrotnie wodą. Izomer orto oddzielić przez destylację z pa- rą wodną. Z ochłodzonej pozostałości odsączyć p-nitrofenol i prze- krystalizować go z 3-proc. kwasu solnego z dodatkiem węgla aktywne- go.) e-nitrofenol t.t. 46 °C z etanolu, (30%), p-nitrofenol t.t. 114 °C (10%).

Otrzymywanie nitroalkanów



0,3 mola odpowiedniego halogenku alkilowego dodaje się szybko do mieszaniny 0,5 mola azotynu sodowego i 0,5 mola mocznika (w celu zwiększenia rozpuszczalności azotynu w dwumetylofermamidzie) w 600 ml suchego dwufenyloformamidu i - w zależności od reaktywności halogenku alkilowego - miesza się od 1 do 6 h w temperaturze pokojowej. Następnie wlewa się mieszaninę do 1,5 l wody z lodem, ekstrahuje wielokrot- nie eterem i warstwę eterową suszy chlorkiem wapniowym. Produkt wy- odrębnia się za pomocą destylacji frakcyjnej na 30 cm kolumnie Vigreux. W przedgonie uzyskuje się lotniejszy ester kwasu azotowego, powstający jako produkt uboczny.

T a b e l a 5.13/I

Nitroalkany i estry kwasu azotowego z halogenków alkilowych

Produkt	Związek wyjściowy	Czas (h)	Wydażność nitroal- kanu %	Wydażność azotynu
2-Nitropropan	2-jodopropan	4	26	*
1-Nitroheksan	1-bromoheksan	4	52	23
	1-jodoheksan	1		
1-Nitrooktan	1-bromooktan	4	55	27
2-Nitrooktan	2-jodooktan	8	50	28
Fenylonitrometan	bromek benzylu	5**	52	25

* Destyluje razem z eterem

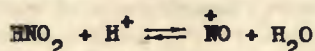
** Prowadzić reakcję w temp. od -20 do -13 °C

Przyłączenie aldolowe nitroalkanów do aldehydów. Reakcję opisano w rozdz. 5.10 str. 333.

5.13.2. Nitrososwiązki

Nitrososwiązki otrzymuje się w drodze nitrozowania, będącego reakcją elektrofilowego podstawienia grupą nitrosową.

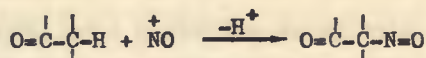
Czynnikiem elektrofilowym w reakcji nitrozowania jest kation nitrozeniowy NO^+ powstały z kwasu azotowego (z azotynu metalu i kwasu mineralnego)



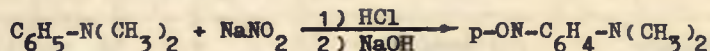
Ponieważ nie można otrzymać kationu nitrosoniowego w dużym stężeniu, nitrozowaniu ulegają najbardziej reaktywne związki aromatyczne (fenoli i trzeciorzędowych amin aromatycznych). W wyniku reakcji następuje podstawienie przede wszystkim w położenie para.

Z pierwszo- i drugorzędowymi aminami aromatycznymi kwas azotawy reaguje tworząc związki N podstawione. Z amin pierwszorzędowych powstają sole dwuazoniowe, a z drugorzędowymi daje N-nitrosoaminy, które przegrupowują się pod wpływem kwasów nieorganicznych do C-nitrosoamin.

Nitrozowaniu ulegają też związki zawierające wiązanie C-H o charakterze kwasowym. Muszą to być związki zawierające w położeniu α co najmniej jedną grupę karbonylową, nitrową, dwie grupy karboksylowe lub estrowe.



p-Nitroso-N,N-dwumetyloanilina



W zlewce o poj. 600 ml umieszcza się 30 g (31,5 ml, ok. 0,25 mola) N,N-dwumetyloaniliny i dodaje 105 ml stężonego kwasu solnego. Zawartość zlewki chłodzi się do temperatury pokojowej wodą, a następnie dodaje do mieszaniny potłuczonego lodu, by jej temperatura obniżyła się do 5 °C. Do oziębionego roztworu wkrapla się, mieszając, roztwór 18 g azotynu sodowego w 30 ml wody, przy czym nóżka wkraplacza powinna być zanurzona w cieczy. Podczas dodawania roztworu azotynu należy utrzymywać temperaturę poniżej 8 °C, dodając od czasu do czasu lodu. Po skończonym wkraplaniu mieszaninę pozostawia się na ok. 1 h, po czym żółty osad chlorowodoru p-nitroso-N,N-dwumetyloaniliny odsącza się na lejeku sitowym i przemywa rozcieńczonym kwasem solnym (40 ml, 1:1), starannie odciska i przemywa niewielką ilością alkoholu.

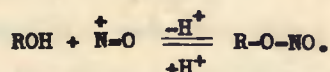
Chlorowodorek p-nitrozo-N,N-dwumetyloaniliny można oczyścić przez krystalizację z zakwaszonej wody. Wolną zasadę otrzymuje się z produktu nieoczyszczonego. W tym celu chlorowodorek p-nitrozo-N,N-dwumetyloaniliny umieszcza się w rozdzielaczu (poj. 500 ml), dodaje 100 ml wody i wstrząsa do chwili otrzymania jednorodnej papki. Dodaje się wtedy 10-proc. roztwór wodorotlenku sodowego do uzyskania odozynu alkalicznego (zawartość rozdzielacza przybiera barwę jaskrawozieloną) i wolną zasadę ekstrahuje się dwukrotnie benzenem porcjami po 50 ml. Ekstrakty benzenowe suszy się węglanem potasowym lub siarczanem magnezowym i po wysuszeniu oddestylowuje się około 60 ml benzenu. Pozostałość jeszcze gorącą przelewa się do kolbki stożkowej, gdzie po oziębieniu krystalizuje p-nitrozo-N,N-dwumetyloanilina w postaci zielonych blaszek. Produkt odsącza się i suszy na powietrzu; otrzymuje się około 25 g (66%) substancji o t.t. 85 °C.

5.13.3. Estry kwasu azotawego i azotowego

5.13.3.1. Estry kwasu azotawego

Estry kwasu azotawego otrzymuje się z bezpośredniej estryfikacji alkoholi kwasem azotawym lub w reakcji halogenków alkilowych z azotanami.

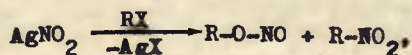
1. Estryfikacja



Reakcja przebiega znacznie szybciej niż reakcja estryfikacji kwasów karboksylowych i alkoholi.

Estry kwasu azotawego otrzymuje się również działając na alkohole trójtlenkiem azotu.

2. Działanie na chlorowocalkile azotynem srebra



X - Br, J.

W reakcji tworzy się mieszanina azotynów alkilowych i nitroalkanów zależna od rzędowości stosowanego halogenku. Halogenki alkili I-rzędowe tworzą głównie nitroalkany, II-rzędowe dają mieszaninę z zawartością 15% nitroalkanów, a III-rzędowe nie tworzą co prawda nitroalkanów lecz głównym produktem są alkeny powstałe w wyniku eliminacji.

5.13.3.2. E s t r y k w a s u a z o t o w e g o

Estry kwasu azotowego otrzymuje się działając kwasem azotowym na alkohole ze szczególną ostrożnością (możliwość wybuchu)

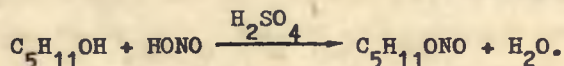


Azotany alkilów są bezbarwnymi cieczami, które można destylować bez rozkładu, ale przegrzane ich pary wybuchają, co może nastąpić przy końcu destylacji.

Estry związków wielowodorotlenowych są ważnymi materiałami wybuchowymi: trójazotan gliceryny ("trójnitrogliceryna"), dwuazotan glikolu ("nitroglikol"), trójazotan celulozy (bawełna strzelnicza), dwuazotan celulozy (kolodium).

Nitroglicerynę otrzymuje się działając mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego na glicerynę w temp. 10 °C. Nitrogliceryna silnie wybuchu przy ogrzaniu do odpowiedniej temperatury, pod wpływem uderzenia, a nawet pod wpływem zanieczyszczenia (kurzu).

Azotyn n-amylu



UWAGA! Wchłanianie par azotynów alkilowych powoduje silne rozszerezenie obwodowych naczyń krwionośnych (uderzenie krwi do głowy), bóle głowy i serca.

Do kolby kulistej z trzema szyjami, zaopatrzonej w mieszałko, wkraplacz i termometr sięgający prawie dna kolby oraz chłodzonej mieszaniną oziębiającą, wlewa się roztwór 38 g (0,55 mola) azotynu sodowego w 150 ml wody. Gdy temperatura roztworu obniży się do 0 °C, wkrapla się mieszaninę 15 ml wody, 25 g (0,5 mola) stęż. kwasu siarkowego i 77 g (0,5 mola) alkoholu amyloвого. Wahańia temperatury nie powinny przekroczyć ±1°, wkraplanie trwa ok. 2 h. Po ostudzeniu w ciągu 15 h należy odsączyć wydzielony siarczan sodowy i w rozdzielaczu oddzielić lekko żółtą warstwę azotynu amyłu od wody, a w celu usunięcia resztek kwasu siarkowego przemyć roztworem kwaśnego węglanu sodowego i chlorku sodowego. Azotyn amyłu osuszony bezw. siarczanem sodowym destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność 45 g (80%).

5.13.4. Reakcje identyfikacyjne nitro i nitrozozwiązków

5.13.4.1. Z w i ą z k i n i t r o w e

Są one jasnożółtymi (intensywność zabarwienia wzrasta z ilością grup nitrowych) cieczami cięższymi od wody lub ciałami stałymi nieroz-

puszczalnymi w wodzie. Aromatyczne związki nitrowe mają charakterystyczny zapach. Wiele związków nitrowych jest lotnych z parą wodną.

1. Alifatyczne związki nitrowe

Działanie ługów

Do 0,2 g związku dodaje się 0,5 ml 50-proc. roztworu wodnego NaOH i wstrząsa kilka minut. Rozpuszczaniu ulegają I i II-rz. związki nitrowe.

Tworzenie soli

Do 0,1 g badanej substancji dodaje się 3 ml roztworu 0,1 g sodu w metanolu i po wytrząśnięciu chłodzi się. Wytrąca się sól sodowa w postaci osadu.

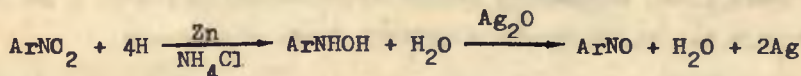
Reakcja z kwasem azotawym

Małą ilość związku nitrowego rozpuszcza się w 40-proc. roztworze wodorotlenku sodu i dodaje nadmiar 10-proc. roztworu azotynu sodowego. Pojawienie się barwy czerwonej wskazuje na obecność związku nitrowego pierwszorzędowego. Po ostrożnym zakwaszeniu 20-proc. kwasem siarkowym barwa znika i pojawia się po zalkalizowaniu. Barwa niebieska lub niebieskozielona wskazuje na obecność związku nitrowego drugorzędowego. Brak barwy w środowisku alkalicznym i kwaśnym wskazuje na obecność związku nitrowego trzeciorzędowego.

Identyfikację alifatycznych związków nitrowych przeprowadza się na podstawie pomiaru własności fizycznych.

2. Aromatyczne związki nitrowe

Redukcja cynkiem wobec chlorku amonowego (próbna Millikena)



0,5 g badanej substancji rozpuszcza się w około 10 ml 50-proc. etanolu, dodaje 0,5 g chlorku amonowego i około 0,5 g pyłu cynkowego, wstrząsa i ogrzewa do wrzenia 1-2 min. Następnie pozostawia się na 5 min. w spokoju, sączy od cynku i dodaje odczynnik Tollensa. Wytrącanie się lustra srebrowego lub czarnego osadu wskazuje na pozytywny wynik próby.

Redukcja do amin

Do 1 g badanej substancji dodaje się 10 ml stężonego kwasu solnego, 2 ml alkoholu i porcjami 3 g cyny granulowanej chłodząc mieszanicą, gdy następuje reakcja silnie egzotermiczna. Po dodaniu cyny mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, aż cały nitrozwiązek przejdzie do roztworu (20-30 min.); otrzymany roztwór dekantuje się z nadnieprzereagowanej cyny. Część roztworu poźna poddać działaniu HNO_2 (patrz działanie HNO_2 na aminy), a pozostały roztwór alkalizuje się ostrożnie taką ilością 20-proc. roztworu wodnego wodorotlenku sodu, aby rozpuścił się początkowo wytrącający się wodorotlenek cynowy. Wolną aminę ekstrahuje się eterem (lub wydziela przez destylację z parą wodną), ekstrakt osusza się i oddestylowuje eter.

Utlenianie łańcucha bocznego

Do mieszaniny 1 g badanego związku i 3 g dwuchromianu sodu w 10 ml wody dodaje się kroplami 5 ml stężonego kwasu siarkowego. Po dodaniu kwasu ogrzewa się do wrzenia przez 10-60 min., a następnie, po ochłodzeniu, odsącza surowy produkt, rozpuszcza w wodnym roztworze węglanu sodu i przesącza. Przesącz zakwasza się, a wydzielony kwas odsącza i krystalizuje z wody.

5.13.4.2. N i t r o z o z w i ą z k i

Związki nitrozowe są na ogół nierozpuszczalne w wodzie oraz w alkaliach (z wyjątkiem związków zawierających dodatkowe grupy funkcyjne, jak $-\text{SO}_2\text{H}$, $-\text{COOH}$ lub fenolowa OH).

Najważniejszą próbą ogólną jest redukcja do amin (5.13.4.1. p.e)

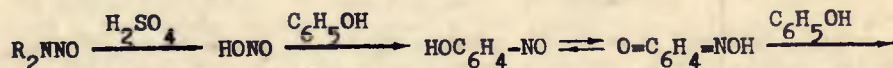


1. C-nitrozozwiązki. Mają zazwyczaj barwę zielonożółtą. Rozpuszczają się w eterze, dając bezbarwne roztwory, które przy ogrzewaniu zabarwiają się na niebiesko.

Nitrozozwiązki bezbarwne zabarwiają się na zielono lub niebiesko podczas stapiania.

2. N-nitrozozwiązki. Są zazwyczaj żółte. Spełniają próbę Libermannna.

Małą ilość substancji stapia się z odrobiną fenolu i po ostudzeniu dodaje się kilka kropli stężonego kwasu siarkowego.



--produkty o wiśniowoczerwonym zabarwieniu, które zmieniają się po zakwaszeniu na ciemnoniebieskie.

5.14. Nitryle (cyjanki)

Metody otrzymywania nitryli można podzielić na reakcje: wymiany, nukleofilowe, eliminacji, przyłączenia i utleniania.

1. Reakcje wymiany

Z halogenków



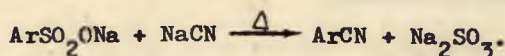


Wartościowe wyniki uzyskuje się po zastosowaniu pierwszorzędowych lub drugorzędowych halogenków. Reaktywność chlorowców zmniejsza się w szeregu $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$. Reakcję prowadzi się w alkoholu, acetonie, dwumetyloformamidzie, dwumetylosulfotlenku.

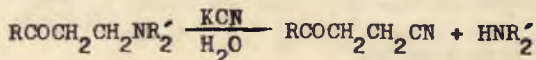
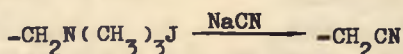
Z siarczanów lub sulfonianów alkilowych



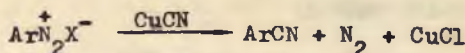
Z sulfonianów metali



Z czwartorzędowych soli i niektórych trzeciorzędowych amin

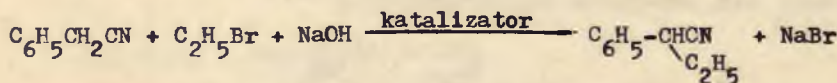
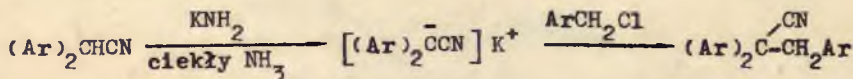


Z soli dwuazoniowych (reakcja Sandmeyer)

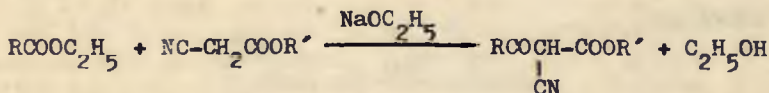


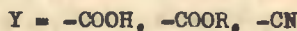
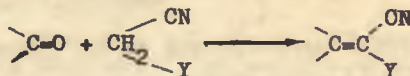
2. Reakcje nukleofilowe

Alkilowanie nitryli

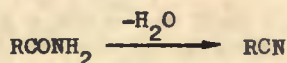


Acylowanie nitryli

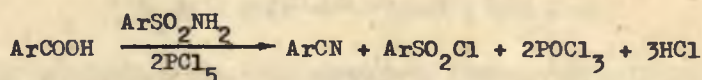
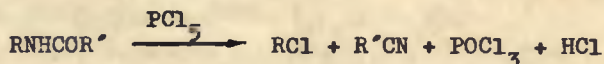


Reakcja Knoevenagela

3. Reakcje eliminacji

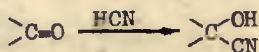
Odwadnianie amidów

Jako czynniki odwadniające stosuje się P_2O_5 , POCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 i inne.

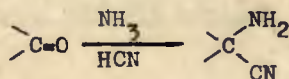
Z kwasów karboksylowychZ podstawionych amidów

4. Reakcje przyłączenia

Cyjanowodor można przyłączyć do:

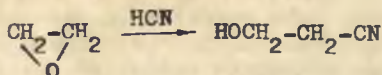
- związków nienasyconych- grupy karbonylowej (aldehydy i ketony)

W obecności amin otrzymuje się aminonitryle

- azometyn



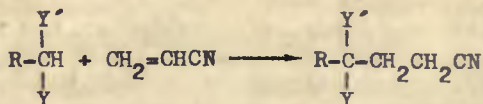
- epoksydów



Nitryle można również otrzymać działając akrylonitrylem na alkohole



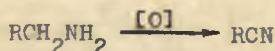
lub związki tworzące pod wpływem zasad aniony



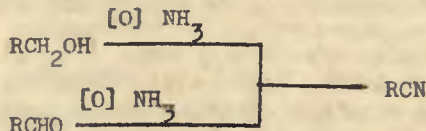
Y i Y' - grupy >CO, COOR, CN itd.

5. Reakcje utleniania

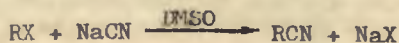
Utlenianie amidów. Amidy mające atom wodoru w pozycji α można utlenić do nitryli stosując utleniacze takie, jak czterooctan ołowiu lub nadtlenek niklu



Utlenianie alkoholi pierwszorzędowych lub aldehydów w obecności amoniaku



Otrzymywanie cyjanków alkilowych



30 g (0,61 mola) suchego cyjanku sodu (suszony w ciągu 12 h w temp. 110 °C) dodaje się do 150 ml DMSO (dwumetylosulfotlenku prze-destylowanego z nad wodoru wapnia) umieszczonego w kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapnia, mieszadło, wkraplacz i termometr. Mętną papkę ogrzewa się w łaźni wodnej do 90 °C, łaźnię usuwa się i dodaje powoli halogenek (0,5 mola monohalogenku lub 0,25 mo-

la dwuhalogenku) mieszając zawartość kolby. Temperatura mieszaniny natychmiast wzrasta. Szybkość wkraplania należy regulować tak, aby temperatura nie przekraczała 160 °C. Po dodaniu całego halogenku (po ok. 10 min.) mieszaninę miesza się jeszcze 10 min. lub do chwili gdy temperatura opadnie poniżej 50 °C.

W przypadku otrzymywania mononitryli, mieszaninę reagującą wlewa się do wody, a produkt ekstrahuje chloroformem lub eterem. Ekstrakt przemywa się kilka razy nasyconym roztworem chlorku sodu, suszy nad chlorkiem wapnia i destyluje.

W przypadku dwunitryli (rozpuszczalnych w wodzie) do ochłodzonej mieszaniny poreakcyjnej dodaje się 150 ml chloroformu i utworzoną mieszaninę wlewa się do nasyconego roztworu chlorku sodu. Dodaje się taką ilość wody, która wystarcza do rozpuszczenia wytrąconych soli i oddziela warstwę chloroformową. Wodny roztwór ekstrahuje się raz chloroformem. Połączony roztwór przemywa się dwukrotnie roztworem soli, osusza i destyluje.

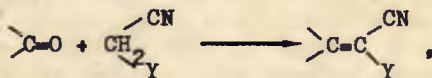
Sposobem tym otrzymano między innymi nitryl kwasu: bursztynowego z 1,2-dwuchloroetanu; (56%); glutarowego z 1,3-dwuchloropropanu; (67%); adypinowego z 1,4-dwuchlorobutanu; (88%); pinelinowego z dwuchloropentanu; (75%); walerianowego z 1-chlorobutanu; (93%); kapronowego z 1-chloropentanu; (97%); heptanowego z 1-chloroheksanu; (91%).

2-Fenylobutyronitryl



W kolbie trój szyjnej o poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło bez uszozelnienia, wkraplacz i termometr, umieszcza się 35,1 g (34,5 ml, 0,3 mola) fenyloacetonitrylu, 90 ml 50-proc. wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i 1 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego (chlorrek TEBA). Energicznie mieszając dodaje się 34 g (0,31 mola, 24 ml) bromku etylu z taką szybkością, by temperatura nie przekroczyła 35 °C (można chłodzić kolbę zimną wodą). Po zakończeniu dodawania reakcję prowadzi się do zaniku efektu cieplnego, a potem w ciągu 1 h utrzymuje się w temp. 40-50 °C. Następnie dodaje się około 2 ml aldehydu benzooesowego (celem usunięcia niezmienionego fenyloacetonitrylu) i miesza w temp. 40-50 °C około 1 h. Mieszaninę rozcieńcza się 100 ml wody, przenosi do rozdzielacza, górną warstwę organiczną oddziela, wodną ekstrahuje benzenu (50 ml). Warstwy organiczne łączy się, przemywa wodą i suszy niewielką ilością chlorku wapniowego. Po oddestylowaniu benzenu produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność ok. 37 g (85%).

Reakcja Knoevenagela i Copego



Y = -COOH, -COOR lub -CN.

W kolbie o poj. 500 ml, zaopatrzonej w nasadkę do destylacji azeotropowej i chłodnicę zwrotną, ogrzewa się do wrzenia mieszaninę 0,5 mola składnika metylenowego (ester cyjanooctowy, ester malonowy, kwas cyjanooctowy, dwunitryl kwasu malonowego), 0,5 mola odpowiedniego aldehydu lub ketonu (dla związków poniżej C_5 lepiej użyć 0,6 mola), 0,01-0,05 mola katalizatora podanego w przykładach i 0,1 mola kwasu octowego w 150 ml benzenu. Reakcja jest zakończona z chwilą zaprzestania wydzielania się wody (2-6 h). Mieszaninę należy ochłodzić, warstwę benzenową przemyć cztery razy niewielką ilością na pół nasyconego roztworu soli kuchennej, wysuszyć siarczanem sodowym, i oddestylować benzen. Pozostałość krystalizuje się lub destyluje.

Stosując jako katalizator β -alaninę otrzymuje się: kwas izopropylidenocyjanooctowy z kwasu cyjanooctowego i acetonu; t.t. 134 °C (90%); dwunitryl kwasu izopropylidenomalowego z dwunitrylu kwasu malonowego i acetonu; (90%); ester etylowy kwasu α -cyano- β -metylo-krotonowego z estru etylowego etylowego kwasu cyjanooctowego i butanonu; (85%).

Stosując jako katalizator octan amonowy otrzymuje się np: ester etylowy kwasu cykloheksylidenocyjanooctowego z estru etylowego kwasu cyjanooctowego i cykloheksanonu; (80%); kwas cykloheksylidenocyjanooctowy z kwasu cyjanooctowego; przemyty i wysuszony roztwór poreakcyjny zagęszcza się, a odsączone kryształy przemywa zimną benzyną; t.t. 110 °C z benzenu (70%).

Chloroacetonitryl

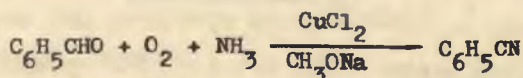


W kolbie destylacyjnej o poj. 250 ml umieszcza się 47 g (0,5 mola) sproszkowanego chloroacetamidu i 45 g (0,6 mola) pięciotlenku fosforu. Kolbę zamyka się korkiem i energicznie wstrząsając miesza dokładnie jej zawartość. Następnie przyłącza się chłodnicę destylacyjną i ogrzewając kolbę na siatce, oddestylowuje powstający w reakcji chloroacetonitryl. Po zakończeniu destylacji surowy produkt umieszcza się w kolbie zaopatrzonej w deflegmator, dodaje 3 g pięciotlenku fosforu i ponownie destyluje zbierając frakcję o t.wrz. 122-125 °C. Wydajność 24-26 g (63-68%).

Otrzymywanie cyjanohydryn

Otrzymywanie cyjanohydryn opisane jest w rozdz. 5.8

Benzonitryl



Przez roztwór 4 mmoli dwuwodnego chlorku miedziowego, 0,4 mola amoniaku, 30 mmoli metoksyłanu sodu i 0,1 mola benzaldehydu w metanolu przepuszcza się tlen w temp. 30 °C. Po 6 h mieszaninę rozcieńcza się wodą, zakwasza i ekstrahuje eterem. Po oddestylowaniu eteru usuwa się niezaużyty aldehyd przez tworzenie kompleksu z wodorosiarczynem sodu, a otrzymany benzonitryl destyluje się. Wydajność 79%.

5.14.1. Reakcje identyfikacyjne nitryli

Nitryle są cieczeniami lub ciałami stałymi o esterycznym zapachu. Nitryle aromatyczne mają zapach gorzkich migdałów, nie rozpuszczają się w wodzie. Niższe nitryle alifatyczne są rozpuszczalne w wodzie.

Nitryle nie wydzielają amoniaku pod działaniem zimnych alkaliów. Ponowne wydzielanie amoniaku następuje przy ogrzaniu z alkaliami.

1. Próba z hydroksyloaminą



Do roztworu hydroksyloaminy w alkoholu metylowym (0,5 h chlorowodoru hydroksyloaminy ogrzewa się w metanolu i dodaje mały kawałek sodu; gdy eód rozpuści się całkowicie, odsącza się chlorek sodu) dodaje się 0,5 g nitrylu i ogrzewa kilka minut. Po ochłodzeniu zakwasza się kwasem solnym wobec czerwieni Kongo i dodaje 1 kroplę roztworu chlorku żelazowego. Brązowoczerwone zabarwienie wskazuje na obecność nitrylu.

2. Hydroliza

Hydroliza do amidu. 0,5 g nitrylu, 10 ml 20-proc. nadtlenu wodoru i 2 ml 5-proc. wodnego roztworu wodorotlenku sodu ogrzewa się w 40 °C wstrząsając mieszaniną od czasu do czasu. Po zakończeniu reakcji (15-45 min.) chłodzi się, odsącza amid i krystalizuje z wody.

Hydrolizę można przeprowadzić przez krótkie ogrzanie do 80 °C mieszaniny 0,5 g nitrylu z 2 ml stężonego kwasu siarkowego i wlanie jej, po ochłodzeniu, do 20 ml wody.

Hydroliza do kwasu. Hydrolizę wykonuje się tak, jak hydrolizę amidów (5.11.6.5 p.1).

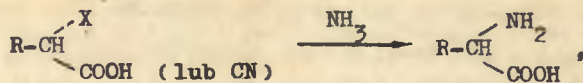
3. Redukcja do amin

Nitryle można poddać redukcji jedną z metod opisanych w rozdz. 5.12 i identyfikować powstałą aminę.

5.15. Aminokwasy

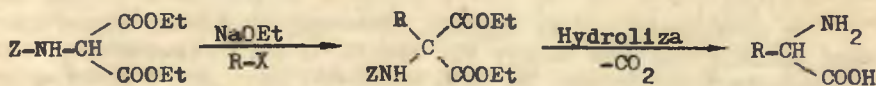
Znanych jest bardzo wiele metod syntezy aminokwasów. Można je podzielić z grubsza na trzy rodzaje:

1. Reakcje wymiany innych grup funkcyjnych w podstawionych pochodnych kwasów karbokeylowych na grupę aminową. Przykładami takiej reakcji może być amonoliza kwasów halogenokarboksylowych lub amonoliza hydroksynitryli (cyjanohydryn):

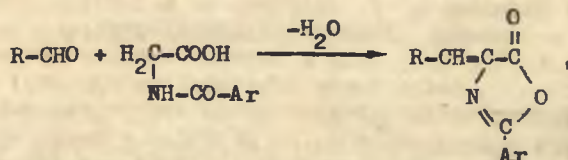


X = Cl, Br, OH.

2. Dobudowa fragmentu węglowego do istniejącego już ugrupowania zawierającego zarówno grupę aminową, jak i karboksylową. Najbardziej rozpowszechnionym przykładem takiej syntezy jest tzw. synteza malonowa, w której wykorzystuje się aktywną grupę metylenową w odpowiedniej pochodnej estru aminomalonowego:

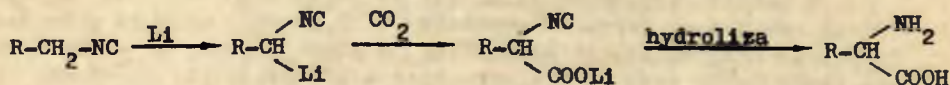


Innymi przykładami dobudowy łańcucha węglowego do istniejącego już fragmentu aminokwasowego jest reakcja kondensacji aldehydów z pochodnymi kwasu aminooctowego, takimi jak kwas hippurowy (azlaktonowa synteza Erlenmayera), hydantoina i tiohydantoina, dwuketopiperazyna, rodanina itp. Na przykład w reakcji aldehydów z kwasem hippurowym otrzymuje się odpowiedni azlakton:



który po redukcji podwójnego wiązania C=C, a następnie hydrolizie daje odpowiedni aminokwas.

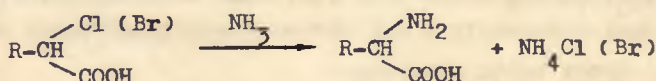
3. Reakcje polegające na bezpośrednim aminowaniu kwasu karboksylowego (albo jego pochodnej) lub bezpośrednim karboksylowaniu amin (albo ich pochodnych). Najbardziej chyba ogólną reakcją w tej grupie jest wykorzystanie aktywującego wpływu grupy izocyanidowej na α -atom węgla, co umożliwia jego metalację litem, a następnie karbonizację z użyciem CO_2 lub innych reagentów:



Znanych jest także wiele innych metod syntezy aminokwasów, wprowadzić o mniej ogólnym charakterze, ale za to dobrze nadającym się do

otrzymywania konkretnych aminokwasów. Warto również wspomnieć, że głównym źródłem wielu aminokwasów są hydrolizy białkowe, z których wydziela się je po odpowiedniej przeróbce. W ten sposób uzyskuje się większość optycznie czynnych aminokwasów należących do szeregu naturalnego tzn. L (S w konwencji Cahn).

Amonoliza kwasów α -halogenokarboksylowych

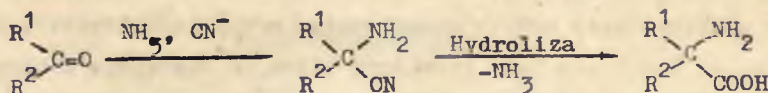


Do mieszaniny 8 moli węglanu amonowego i 6 moli stężonego roztworu wodnego amoniaku dodaje się powoli 1 mol odpowiedniego kwasu α -halogenokarboksylowego, po czym umieszcza się ją w autoklawie i ogrzewa do temperatury około 100 °C przez kilka godzin. Można wykonać tę reakcję przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną do temperatury 40-60 °C, jednak wymaga to znacznie dłuższego czasu (dla chlorowoc kwasów 20-40 h, dla bromokwasów 10-20 h). Mieszaninę poreakcyjną odparowuje się na wyparce rotacyjnej z wrzącej łaźni wodnej, albo zatęcza w parownicy porcelanowej ogrzewając ją płomieniem palnika, aż do momentu, w którym temperatura mieszaniny osiągnie 110 °C. Zawartość parownicy (lub pozostałość w wyparce rotacyjnej) rozpuszcza się w minimalnej ilości wody, a następnie dodaje 3 l metanolu i pozostawia do krystalizacji (najlepiej w lodówce). Po 1-2 dobach odsącza się wykrystalizowany osad aminokwasu i przemywa go metanolem. W razie potrzeby można surowy aminokwas przekrystalizować rozpuszczając go w jak najmniejszej ilości wrzącej wody i dodając nadmiar metanolu (najlepiej z regeneracji poprzednich ługów pokrystalizacyjnych).

W ten sposób można otrzymać wiele różnych aminokwasów z wydajnościami przekraczającymi 60%. Na przykład z kwasu chlorooctowego glicynę, z kwasu α -bromooctowego - alaninę, z kwasu α -bromoizokaproнового - leucynę i wiele innych.

Otrzymywanie aminokwasów w reakcji Streckera

Metoda Streckera polega na amonolizie hydroksynitryli otrzymywanych in situ przez zmieszanie aldehydu lub ketonu z cyjankiem sodu lub potasu.

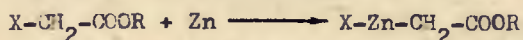


W kolbie okrągłodennej miesza się 0,55 mola chlorku amonowego, 100 ml stężonego roztworu amoniaku i 0,55 mola cyjanku potasowego. Następnie chłodzi się tę mieszaninę w łaźni lodowej i w temperaturze około 0 °C, przy energicznym mieszaniu dodaje się po kropli 0,5 mola odpowiedniego aldehydu lub ketonu. Po wkropleniu całej ilości związku karbonylowego miesza się zawartość kolby jeszcze kilka godzin w temperaturze pokojowej (niektóre ketony reagują wolno i dlatego trzeba albo znacznie przedłużyć czas reakcji, albo ogrzewać miesza-

nię do temperatury nie większej niż 60 °C), a następnie odparowuje do sucha na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem z łaźnią o temperaturze nie przekraczającej 40 °C. Kolbę z pozostałością przenosi się pod wyciąg i dodaje ostrożnie 250-400 ml stężonego kwasu solnego (UWAGA - cyjanowodor!), a następnie ogrzewa pod chłodnicą zwrotną przez 3-5 h, celem zhydrolizowania aminonitrylu. Hydrolyzatek odparowuje się do sucha na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem z wrzącej łaźni wodnej, otrzymując jako pozostałość mieszaninę chlorowodoru aminokwasu i soli nieorganicznych. Chlorowodorek aminokwasu ekstrahuje się kilkoma porcjami (4 x 50 ml) metanolu lub etanolu, odsączając za każdym razem osad soli nieorganicznych. Zebrane ekstrakty alkoholowe traktuje się aminą (dwuetyloamina, trójetetyloamina lub pirydyna), aż do pH około 7, przez co uwalnia się aminokwas (najczęściej wypada on natychmiast w postaci drobnokrystalicznego osadu). Znacznie lepszym sposobem jest uwalnianie aminokwasu przez potraktowanie roztworu jego chlorowodoru tlenkiem propylenem, który reaguje z chlorowodorem dając chlorhydrinę i w ten sposób wiąże go nieodwracalnie. Następnie mieszaninę pozostawia się do krystalizacji na 1-2 doby, po czym aminokwas sączy się i przemywa alkoholem. W razie potrzeby można go ponownie przekrystalizować z mieszaniny wody i alkoholu. Metodą tą można otrzymać prawie każdy aminokwas, jeżeli tylko dostępny jest odpowiedni aldehyd lub keton. Wydajności reakcji Streckera przekraczają najczęściej 40%, ale dla bardziej złożonych i reaktywnych układów mogą być niższe. W przypadku trudności rozdzielenia aminokwasu i soli nieorganicznych, najlepiej jest zastosować od razu chromatografię jonowymienną.

5.16. Związki metaloorganiczne

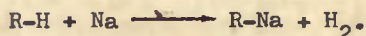
Związki organiczne zawierające wiązanie węgiel-metal mają olbrzymie znaczenie w syntezie organicznej, które jest wynikiem ich wysokiej reaktywności, spowodowanej silną polaryzacją tego wiązania. Ich wysoka reaktywność jest powodem szerokiego zastosowania nawet do syntez przemysłowych, mimo pewnych kłopotów związanych z otrzymywaniem, przechowywaniem i ochroną przed wpływem czynników atmosferycznych. Związki te otrzymuje się przeważnie w reakcji odpowiednich metali ze związkami chlorowcopochodnymi:



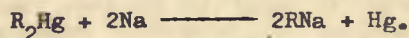
Niekiedy wygodniej jest je otrzymać w reakcji wymiany wodoru na metal po użyciu bardziej reaktywnego związku metaloorganicznego:



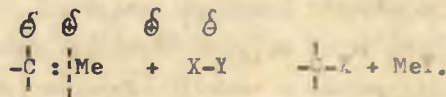
lub bezpośrednio metalu:



Ta ostatnia reakcja jest szczególnie łatwa w szeregu aromatycznym oraz w związkach zawierających tzw. aktywny wodór (pochodne acetylenu, cyklopentadienu, grupa CH_2 lub CH połączona z jednym lub kilkoma podstawnikami elektronoakceptorowymi). Czasami stosuje się również reakcję wymiany metalu na inny metal w związku metaloorganicznym. Sposób ten np. można zastosować do syntezy szczególnie czystych, alkilowych pochodnych sodu:

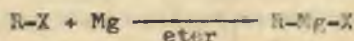


Związki metaloorganiczne stanowią bardzo rzadko produkt końcowy syntezy organicznej i dlatego też najczęściej przerabia się je natychmiast po wytworzeniu. Przy ich otrzymywaniu należy zachować szczególną ostrożność, ponieważ wiele związków metaloorganicznych (głównie pochodne sodu i potasu) zapala się samorzutnie na powietrzu, a inne mogą bardzo łatwo ulec rozkładowi przy zetknięciu z czynnikami atmosferycznymi. Ponieważ nie sposób omówić choćby najważniejszych reakcji związków metaloorganicznych, dla ilustracji tego zagadnienia posłużymy się dowolnie wybranymi, jednostkowymi przykładami. Ogólnie rzecz biorąc reakcje związków metaloorganicznych polegają na silnie nukleofilowym charakterze atomu węgla związanego z metalem. Wszystkie te reakcje można zapisać ogólnym schematem:



Związki metaloorganiczne są zdolne do reakcji z każdym substratem, który jest tylko zdolny do heterolitycznego rozpadu wiązania, lub w którym wiązanie jest w wystarczającym stopniu spolaryzowane. Związki metaloorganiczne umożliwiają dzięki temu wykonanie syntez różnorodnych klas połączeń organicznych.

Otrzymywanie i reakcje związków magnezooorganicznych



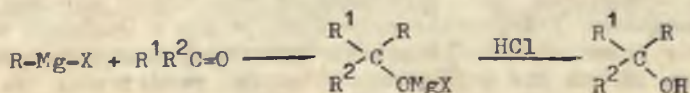
W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszađło, sprawną chłodziącą zwrotną i wkraplacz, umieszcza się 0,5 gramoatomu magnezu (najlepiej w postaci wiórów - preparat handlowy tzw. magnez do syntez Grignarda) i 50 ml absolutnego eteru. We wkraplaczu umieszcza się 0,5 mola odpowiedniego halogenku alkilowego lub aryłowego (powinien być również suchy i pozbawiony kwaśnych zanieczyszczeń), po czym do kolby z magnezem dodaje się z wkraplacza kilka mililitrów halogenku. Początek reakcji jest łatwy do rozpoznania, ponieważ eter lekko mętnieje i zaczyna wrzeć. Jeżeli reakcja nie rozpocznie się samorzutnie, nie należy w żadnym wypadku dodawać większej ilości halogenku alkilu, ponieważ po jej rozpoczęciu nie będzie jej można opanować i zawartość kolby zostanie wyrzucona wskutek energicznie przebiegającej reakcji. Reakcję należy zapoczątkować (w razie konieczności) przez dodanie kryształka jodu, paru kropel bromu, bądź kilku kropel suchego CCl_4 , a następnie ogrzać mieszaninę do wrzenia. Po rozpoczęciu reakcji rozpoczyna się powolne dodawanie halogenku alkilowego (najlepiej rozpuścić go w 50-150 ml eteru). Szybkość wkraplania jest uwarunkowana sprawnością chłodziicy, nie należy jednak dodawać halogenku zbyt dużymi porcjami. Po wdropleniu całej ilości halogenku, zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia, aż do rozpuszczenia się prawie całej ilości magnezu (zwykle 0,5-1 h). Otrzymany roztwór eterowy związku Grignarda (magnezoorganicznego) należy możliwie jak najszybciej użyć do syntezy. Jeżeli pomieszczenie laboratoryjne nie jest zbyt wilgotne, to aparatura nie wymaga specjalnego zabezpieczenia przed wilgocią, ponieważ związek magnezoorganiczny jest bardzo skutecznie chroniony przez poduszkę eterową. W przypadku dużego zawilgocenia laboratorium (np. jeżeli obok pracuje kilka łaźni wodnych), lepiej jest użyć odpowiedniej rurki ze środkiem wiążącym wodę.

1. Otrzymywanie kwasu karboksylowego w reakcji związku Grignarda z dwutlenkiem węgla



Karbonizację związku magnezoorganicznego najlepiej i najłatwiej jest wykonać przez wylanie zawartości kolby do zlewki zawierającej 100-200 g stałego CO_2 i 100 ml eteru etylowego. Podczas dodawania związku magnezoorganicznego należy zawartość zlewki intensywnie mieszać. Po wdropleniu całej ilości substratu pozostawia się mieszaninę do odparowania nieprzereagowanego dwutlenku węgla, po czym zakwasza ostrożnie 10-15-proc. kwasem solnym (taką ilością, aby rozpuścić osad soli magnezu), warstwę eterową odzienia się, suszy bezwodnym siarczanem magnezu i po odsączeniu środka suszającego, odparowuje eter pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość (kwas karboksylowy) przerabia się w dowolnie wybrany przez siebie sposób, na podstawie znajomości własności fizykochemicznych produktu.

2. Reakcja ze związkami karbonyłowymi



Do roztworu związku magnezoorganicznego dodaje się 0,4-0,45 mola odpowiedniego aldehydu lub ketonu (na 0,5 mola związku magnezoorganicznego!) rozpuszczonego w takiej samej ilości eteru. Reakcja przebiega spokojnie i często dla jej zakończenia należy mieszaninę, po wkropleniu związku karbonylowego, ogrzać do wrzenia przez 0,5-2 h. Następnie mieszaninę poreakcyjną chłodzi się w łaźni lodowej i dodaje 15-proc. roztwór kwasu solnego lub nasycony roztwór chlorku amonowego, w takiej ilości aby rozpuścić całkowicie osad soli magnezowych. Produkt wyodrębnia się z ekstraktu eterowego w dowolny sposób, dostosowany do własności fizykochemicznych produktu.

3. Inne reakcje związków magnezoorganicznych

Wszystkie reakcje wykonuje się w zasadzie według tego samego schematu postępowania, a różnice występujące niekiedy w poszczególnych syntezach wynikają najczęściej z własności fizycznych produktów i substratów. Jeżeli np. substrat zawiera kilka grup reaktywnych w stosunku do związku magnezoorganicznego, to znacznie lepiej jest wkraplać związek magnezoorganiczny do eterowego roztworu substratu, dzięki czemu poszczególne grupy reagują w kolejności ich aktywności. W takich przypadkach (szczególnie wówczas, gdy prowadzimy reakcję z bardzo aktywnym substratem) najkorzystniej jest również prowadzić reakcję w obniżonej temperaturze (nawet poniżej -50°C). W reakcji z wodą, alkoholami i związkami zawierającymi aktywny wodór związki magnezoorganiczne dają odpowiednie alkany. W reakcji z halogenkami niemetalu (PCl_3 , SiCl_4 itd.) dają odpowiednie pochodne organiczne fosforu, krzemu i innych niemetalu. W reakcji z tlenkiem etylenu, propylenem itp., powstają alkohole pierwszorzędowe o przedłużonym (o dwa atomy węgla) łańcuchu węglowym. Z aldehydem mrówkowym powstają alkohole pierwszorzędowe z łańcuchem przedłużonym o jeden atom węgla. Z nitylami powstają sole magnezowe ketimin, których hydroliza daje odpowiednie ketony, w reakcji z izocyanianami powstają odpowiednie amidy itd.

Otrzymywanie i reakcje związków litoorganicznych

Zasadzie otrzymywanie związków litoorganicznych jest bardzo zbliżone do opisanego już sposobu otrzymywania związków magnezoorganicznych. Reakcję wykonuje się biorąc 2 gramoatomy litu na mol halogenku alkilowego i w obniżonej temperaturze. Ze względu na wysoką reaktywność litu w czasie reakcji powinno się przepuszczać przez aparaturę strumień suchego argonu lub azotu. Związki litoorganiczne można także otrzymywać w rozpuszczalnikach węglowodorowych, np. w eterze naftowym, co umożliwia syntezę wielu połączeń metaloorganicznych, trudnych do otrzymania w inny sposób. Dalszymi zaletami stosowania związków litoorganicznych zamiast związków magnezoorganicznych są: znacznie wyższa aktywność związków litoorganicznych, bardziej jednoznaczny przebieg syntezy odpowiedniej pochodnej litowej oraz jednoznaczny przebieg jej reakcji z odpowiednim elektrofilem, mała masa atomowa i wreszcie dostępność na rynku wielu gotowych odczynników litujących (lit w różnych postaciach, fenylolit, *n*-butylolit itd.), co jest związane z ich znacznie większą trwałością niż odpowiednich pochodnych magnezu. Obecnie większość związków litoorganicznych stosuje się w syntezie zawsze wówczas, gdy nie można otrzymać odpowiedniego związku magnezoorganicznego, lub gdy jego utycie nie daje zadowalających rezultatów. Na przykład

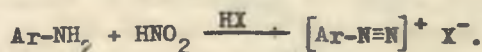
karbonizacja związku litoorganicznego za pomocą CO_2 daje odpowiednie kwasy karboksylowe z dużo większą wydajnością.

W aparaturze, jak do otrzymywania związku magnezooorganicznego, zaopatrzonej dodatkowo w rurkę umożliwiającą przepuszczanie strumienia czystego argonu, umieszcza się 50 ml absolutnego eteru i 0,5 gramoatomu litu (w postaci śrutu lub folii), a następnie uruohamia miesza dło i dodaje porcjami 0,25 mola halogenku, pamiętając o tym, aby reakcja została zapoczątkowana już po dodaniu pierwszej porcji halogenku. Po dodaniu całej ilości halogenku miesza się jeszcze zawartość kolby przez 1-2 h i w tym czasie powinien przereagować prawie cały lit. W ten sposób można łatwo otrzymać n-butylolit, z którego następnie otrzymuje się wiele innych związków litoorganicznych w reakcji wymiany.

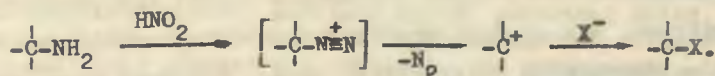
Dalsze reakcje ze związkami litoorganicznymi wykonuje się w zasadzie w sposób identyczny, jak ze związkami magnezooorganicznymi, pamiętając zawsze o odpowiedniej stechiometrii. Kwasy karboksylowe np. otrzymuje się przez wylanie związku litoorganicznego do mieszaniny eteru i stałego dwutlenku węgla, z wydajnościami blisko dwukrotnie większymi niż przy użyciu związków magnezooorganicznych.

5.17. Sole dwuazoniowe. związki dwuazowe i azowe

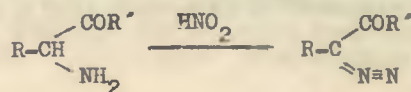
W reakcji kwasu azotawego z aminami pierwszorzędowymi lub ich pochodnymi (jak np. amidy) powstaje wiele związków o dużej użyteczności w syntezie organicznej. Reakcja pierwszorzędowych amin aromatycznych z kwasem azotawym prowadzi do soli dwuazoniowych:



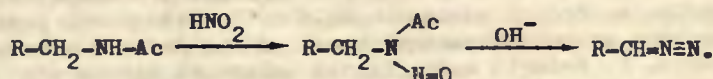
Aminy alifatyczne reagują natomiast z wydzieleniem azotu, a w wyniku reakcji otrzymuje się alkohol lub produkty reakcji odpowiednie dla przemian wytworzonego przez eliminację azotu - karbokationu:



Sytuacja ulega radykalnej zmianie, jeżeli przy tym samym atomie węgla, przy którym znajduje się alifatyczna grupa aminowa, znajduje się podstawnik elektronoakceptorowy. Powstająca przejściowo sól dwuazoniowa stabilizuje się łatwo przez wytworzenie odpowiedniego dwualkanu. W ten sposób można otrzymać interesujące związki, wychodząc np. z estrów aminokwasów, z aminoketonów itp.:

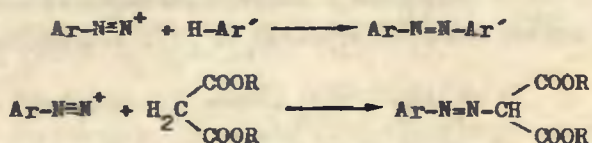


Alifatyczne dwaazoalkany nie zawierające podstawników umożliwiających odłączenie czynnego wodoru, otrzymuje się zwykle pośrednio przez nitrozowanie acylowych pochodnych amin, a następnie hydrolizuje się N-nitrozozwiązki w środowisku zasadowym:

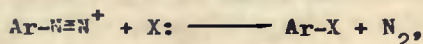


Dwaazoalkany należą do najbardziej reaktywnych związków chemicznych a dwaazometan jest powszechnie stosowanym czynnikiem metylującym kwasy organiczne, co umożliwia syntezę ich estrów metylowych w wyjątkowo łagodnych warunkach. Odpowiedni przykład opisano już w poprzednich rozdziałach.

Sole dwaazoniowe o cząstkowym ładunku dodatnim na atomie azotu łatwo ulegają reakcji sprzęgania ze związkami podatnymi na atak czynnika elektrofilowego, a więc przede wszystkim ze związkami aromatycznymi. Sprzęganiu ze związkami dwaazoniowymi ulegają również substancje mające aktywną grupę metylenową, co umożliwia wykonanie syntezy wielu związków zawierających azot w pozycji α w stosunku do grupy elektronoakceptorowej:

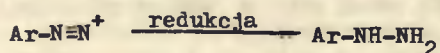


Łatwe wprowadzenie jednej lub kilku grup azowych do związków organicznych (szczególnie w szeregu aromatycznym) umożliwia syntezę szerokiej gamy barwników o różnych odcieniach i jest wykorzystywane na skalę przemysłową. Dla syntezy ważniejsze są jednak przemiany soli dwaazoniowych, zachodzące z wydzieleniem azotu. Ponieważ odpowiednie aminy aromatyczne są zwykle bardzo łatwo dostępne w dużej skali (przez redukcję związków nitrowych), wykonanie prostej reakcji dwaazowania, a następnie rozkład soli dwaazoniowej w określonych warunkach, dostarcza związków organicznych niedostępnych lub trudno dostępnych w inny sposób. Reakcję tę można zapisać ogólnym równaniem:



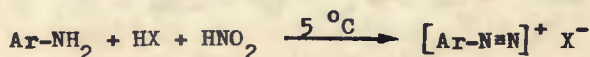
gdzie X może być odpowiednio: F, Cl, Br, J, CN, OH, H, AsO_3H_2 , SO_2H , PCl_2 i wiele innych rzadszych grup funkcyjnych.

Sole dwuazoniowe można także poddać selektywnej redukcji, dzięki czemu można otrzymać arylowe pochodne hydrazyny:



Jak więc widać z tego krótkiego zestawienia, omówiona grupa połączeń organicznych azotu ma olbrzymie znaczenie w syntezie organicznej. Przedstawimy dalej kilka przykładów laboratoryjnej realizacji tych syntez.

Otrzymywanie soli dwuazoniowych



W kolbie lub zlewce zaopatrzonej w mieszkadło i umieszczonej w łaźni lod- NaCl , rozpuszcza się 1 mol aminy aromatycznej w 2,5-3 molach 15-proc. kwasu solnego, bromowodorowego lub siarkowego, a następnie dodaje się po kropli roztwór 1 mola azotynu sodu w 150-400 ml wody (ilość kwasu i azotynu należy podwoić w przypadku dwuazowania dwuamin aromatycznych) tak, aby temperatura mieszaniny nie przekraczała 5°C . Roztwór azotynu sodu wygodnie jest wkraplać pod powierzchnię cieczy, dzięki czemu unika się nadmiernego wydzielania tlenków azotu. Pod koniec wkrapiania roztworu azotynu, kontroluje się obecność kwasu azotawego w mieszaninie za pomocą papierka jodoskrobiowego, pamiętając o tym, aby zanurzać go dopiero po kilku minutach od dodania kolejnej porcji azotynu. Jeżeli sole amin nie rozpuszczają się w kwasie, to przed dwuazowaniem powinno się kwaśny roztwór aminy ogrzać, aż do rozpuszczenia się soli, po czym szybko ochłodzić celem wydzielenia bardzo drobnokrystalicznej soli, a następnie prowadzić dwuazowanie w zawiesinie. Podczas dwuazowania powstaje dobrze rozpuszczalna sól dwuazoniowa i osad powoli znika. Otrzymany roztwór soli dwuazoniowej należy możliwie szybko przerobić dalej, albo można go przez jakiś czas przechować w łaźni lodowej. Należy więc zawsze przygotować sobie odpowiednie substraty do wykonywania dalszych syntez, aby można było natychmiast je wykonać, a nie jak to często bywa, stanąć przed faktem konieczności otrzymania pozostałych substratów, (co jak to dopiero teraz stwierdzamy zajmie nam około tygodnia - patrz organizacja pracy w laboratorium).

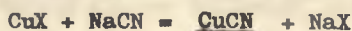
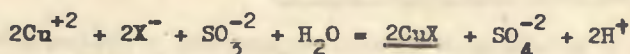
Czasami konieczne jest otrzymanie stałej soli dwuazoniowej. Zwykle wykorzystuje się do tego celu przekształcenie soli dwuazoniowej w odpowiedni fluoroboram, który jest dostatecznie trwały i można go przechowywać nawet przez dłuższy czas w stanie suchym (inne sole dwuazoniowe w stanie stałym ulegają najczęściej wybuchowemu rozkładowi). W tym celu roztwór soli dwuazoniowej powstały przez dwuazowanie 1 mola aminy, traktuje się na zimno przy energicznym mieszaniną nasyconym roztworem 1,2-1,4 mola fluoroboranu sodowego w wo-

dzie (zwykle potrzeba około 250 ml wody). Prawie natychmiast wypada drobnokrystaliczny osad fluoroboranu aryldwuazoniowego. Roztwór z osadem miesza się jeszcze kilkanaście minut (stałe w temperaturze około 0 °C), a następnie sączy, po czym przemywa dwukrotnie po 25-50 ml lodowatej wody, 30-50 ml zimnego metanolu i wreszcie około 70-100 ml eteru, pamiętając o tym, aby za każdym razem osad starannie odcisnąć. Produkt suszy się w eksykatorze próżniowym w temperaturze pokojowej (nie suszyć w suszarce!).

Reakcja Sandmeyera (wymiana N_2^+ na Cl, Br lub CN)

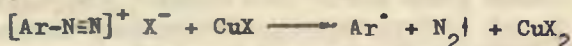
Reakcja wymiany grupy dwuazoniowej na inne grupy funkcyjne jest katalizowana przez sole miedziawe. Katalizator należy przygotować wcześniej, zanim przystąpi się do dwuazowania aminy aromatycznej.

Przygotowanie katalizatora



W zlewce lub kolbie kulistej przygotowuje się gorący roztwór zawierający 1 mol siarczynu miedziowego w 800 ml wody i dodaje się do niego 1,5 mola chlorku sodu (jeżeli zamierzamy otrzymać chlorki arylove) lub bromku sodu (jeżeli zamierzamy otrzymać bromki arylove). Następnie przy energicznym mieszaniu wprowadza się do tego roztworu 0,5 mola siarczynu sodowego w 200 ml wody. Roztwór ulega odbarwieniu i wydziela się biały osad soli miedziawej, który po ochłodzeniu oddziela się przez dekantację lub sączenie, przemywa niewielką ilością wody (najlepiej zawierającej nieco jonów Cl^{-} lub Br^{-}), a następnie rozpuszcza się w 400 ml stężonego kwasu solnego (jeżeli chodzi o chlorki arylove) lub w 300-400 ml stężonego kwasu bromowodorowego (bromki arylove). Otrzymany roztwór umieszcza się w kolbie do reakcji i zamyka szczelnie, ponieważ sól miedziawa ulega łatwo utlenieniu. Cyjanek miedziawy otrzymuje się z tak uzyskanego chlorku miedziawego, który traktuje się następnie (w tym samym roztworze, w którym wykonano redukcję siarczynu miedziowego siarczynem sodowym) odpowiednią ilością molową cyjanku sodu. Osad cyjanku miedziawego rozpuszcza się po oddekantowaniu w 600 ml 4,5 M roztworu cyjanku sodu w wodzie.

Wylonanie reakcji Sandmeyera



Roztwór soli dwuazoniowej otrzymany w opisany sposób z 0,75 mola aminy aromatycznej (z użyciem kwasu solnego - dla chlorków arylowych, kwasu bromowodorowego - dla bromków, i kwasu siarkowego - dla nitryli) wprowadza się w temperaturze około 0 °C do przygotowanego uprzednio katalizatora miedziawego. Następnie mieszaninę ogrzewa się powoli

na łaźni wodnej, regulując tempo ogrzewania tak, aby szybkość wydzielania się azotu była kontrolowana. Gdy wydzielanie azotu zaczyna słabnąć, ogrzewa się mieszaninę na wrzącej łaźni wodnej aż do ustania wydzielania się azotu. Po zakończeniu reakcji destyluje się produkt z parą wodną (czasami lepiej jest wyodrębnić go najpierw przez ekstrakcję benzenem, jednak wówczas jest on silnie zanieczyszczony substancjami smolistymi i wymaga w dalszym ciągu starannego oczyszczenia). Destylat poddaje się ekstrakcji eterem lub chlorkiem metylenu. Z ekstraktów usuwa się kwaśne zanieczyszczenia przez przemycie roztworem 2N NaOH, po czym suszy i po oddestylowaniu rozpuszczalnika destyluje produkt pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem. Stałe produkty po usunięciu rozpuszczalnika poddaje się krystalizacji.

W ten sposób można otrzymać p-chlorotoluen z p-toluidyny, o-chlorotoluen z o-toluidyny, chlorobenzen z aniliny, m-chloronitrobenzen z m-nitroaniliny, p-bromotoluen, o-bromotoluen, p-tolunitryl, benzonitryl i szereg innych.

Otrzymywanie jodków arylowych (wymiana N_2^+ na J)



Reakcja wymiany grupy dwuazoniowej na jod nie wymaga udziału katalizatora. W celu jej wykonania należy do przygotowanego roztworu soli dwuazoniowej przez dwuazowanie 0,5 mola aminy aromatycznej, dodać w temperaturze około 0 °C roztwór 0,55 mola jodku potasowego w około 80 ml zimnej wody. Już podczas wkraplania jodku potasowego obserwuje się wydzielanie azotu. Po wkropleniu całej ilości jodku potasowego najlepiej jest pozostawić roztwór do spokojnego przebiegania w temperaturze pokojowej, dzięki czemu unika się powstania wielu ubocznych produktów reakcji. Po kilku godzinach mieszaninę poddaje się krótkiemu ogrzaniu do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym studzi i dekantuje się roztwór wodny z dna dolnej warstwy ciemno zabarwionego jodku arylowego. Do tej warstwy dodaje się tyle 10-proc. roztworu wodnego NaOH, aby uzyskać odczyn alkaliczny, a następnie destyluje się jodozwiązek z parą wodną. Z destylatu wydziela się surowy jodek arylu, który po osuszeniu bezwodnym siarczanem sodu lub chlorkiem wapnia, poddaje się destylacji pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem. Stałe jodki arylove oczyszcza się przez krystalizację.

Można w ten sposób otrzymać jodobenzen z aniliny, p-jodotoluen z p-toluidyny, p-jodonitrobenzen z p-nitroaniliny i szereg innych.

Otrzymywanie fluorobenzenu

Synteza fluorobenzenu jest przykładem termicznego rozkładu stałego fluoroboranu benzenodwuazoniowego:



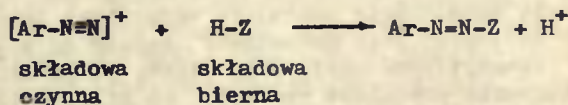
Reakcję należy prowadzić pod sprawnie działającym wyciągiem i w skali nie większej niż 0,2 mola, ponieważ jej przebieg jest zupełnie niekontrolowany.

W kolbie o poj. 250 ml aparatury jak do destylacji pod normalnym ciśnieniem (przekroje chłodnicy, kolby i nasadek muszą być możliwie jak najszersze - wydzielanie dużych ilości gazów!) umieszcza się 0,1 mola suchego fluoroboranu benzenodwuazoniowego (opis otrzymywania przedstawiono wyżej). Kolbę zamyka się korkiem, a odbieralnik chłodzi w łaźni lodowej. Następnie ogrzewa się kolbę destylacyjną w jednym miejscu łagodnym płomieniem palnika gazowego. Po zaobserwowaniu początków rozkładu, należy natychmiast odstawić palnik i zamknąć wyciąg. Od tej chwili dalsza reakcja rozkładu przebiega już samorzutnie i destyluje jednocześnie fluorobenzen. Po zaprzestaniu burzliwego wydzielania się gazów ogrzewa się kolbę destylacyjną palnikiem gazowym, aby zakończyć reakcję i przedestylować resztę fluorobenzenu. Po ochłodzeniu aparatury można dosypać świeżą porcję fluoroboranu i powtórzyć całą operację jeszcze raz. W przypadku konieczności otrzymania większej ilości fluorobenzenu powtarza się tę operację jeszcze kilkakrotnie. Zebrane z wszystkich szarż surowe fluorobenzeny przemywa się kilkakrotnie 10-proc. roztworem NaOH, następnie nasyconym roztworem soli, po czym suszy bezwodnym siarczanem magnezu i destyluje zbierając frakcję wrzącą w zakresie 84-85 °C.

Używając fluoroborany innych soli aryldwuazoniowych można w podobny sposób otrzymać inne fluorki arylowe.

Reakcje sprzęgania soli dwuazoniowych

Umownie przyjęto określać sól dwuazoniową jako składową czynną w procesie sprzęgania, a odpowiednią pochodną aromatyczną lub zawierającą aktywną grupę metylenową - jako składową bierną.



Z - Ar, aktywna grupa metylenowa lub metinowa.

W zależności od rodzaju składowej biernej reakcję sprzęgania prowadzi się w lekko kwaśnym (np. z aminami) lub alkalicznym środowisku (np. z fenolami). Najtrudniej jest dobrać warunki sprzęgania dla składowych biernych zawierających aktywną grupę metylenową. W tych przypadkach stosuje się zwykle możliwie jak największe pH roztworu (od niego zależy stężenie nukleofila), a jednocześnie wartość pH musi być koniecznie dostosowana do trwałości związków.

1. Sprzęganie w roztworze kwaśnym

W zlewce zaopatrzonej w mieszadło i termometr, umieszcza się 0,1 mola składowej biernej (aminy aromatyczne, dwuaminy i ich pochodne wielofunkcyjne), po czym dodaje równoważną ilość 1 N kwasu solnego (mol na mol każdej niezwiązanej grupy aminowej), a następnie obniża się temperaturę roztworu do około 0 °C (nie może być na ogół wyższa niż 10 °C) i wkrapla powoli przy energicznym mieszaniu, przygotowany roztwór składowej czynnej (odpowiedniej soli aryldwuazoniowej) otrzymanej z 0,1 mola odpowiedniej aminy. Roztwór zabarwia się na intensywny kolor i bardzo często wydziela się przy tym osad barwnika. Mieszaninę pozostawia się jeszcze na 0,5-1 h po czym zobo-

jętnia się węglanem lub octanem sodu, a następnie ogrzewa do wrzenia i na gorąco nasycza roztwór chlorkiem sodu (najlepiej jest uprzednie obliczyć jego ilość uwzględniając objętość roztworu i rozpuszczalność chlorku sodu w temperaturze pokojowej!), po czym pozostawia do krystalizacji. Osad barwnika poddaje się sączeniu i przemywa niewielką ilością zimnej wody. Otrzymany barwnik zawiera zwykle pewną ilość soli i jeżeli z jakichś względów konieczne jest jej usunięcie, to należy barwnik rozpuścić w alkoholu, odsączyć sól, a następnie odparować alkohol i przekrystalizować pozostałość z jak najmniejszej ilości wrzącej wody.

W ten sposób można otrzymać np. oranż metylowy z kwasu sulfanilowego i N,N-dwumetyloaniliny, czerwień metylową z kwasu antranilowego i N,N-dwumetyloaniliny, czerwień kongo z benzydyny i kwasu naftionowego i wiele innych.

2. Sprzęganie w roztworze alkalicznym

W aparaturze, jak poprzednio, przygotowuje się roztwór składowej biernej (fenol, naftol lub związek z aktywną grupą metylenową) w 0,2 mola 2N roztworu NaOH (mol żużla na każdą grupę kwaśną, w przypadku sprzęgania ze związkami metylenowymi lepiej jest dodawać zasadę jednocześnie ze składową czynną), po czym podobnie jak poprzednio, dodaje się 0,1 mola składowej czynnej otrzymanej w wyniku dwuazowania 0,1 mola aminy. Po wkropleniu składowej czynnej miesza się zawartość reaktora jeszcze kilkanaście minut i otrzymany barwnik przerabia jak to już opisa. Należy pamiętać przy tym, że produkty sprzęgania z aktywną grupą metylenową są nietrwałe (nie ogrzewać!), wobec czego sączy się je na zimno i natychmiast poddaje dalszym reakcjom (np. redukcji).

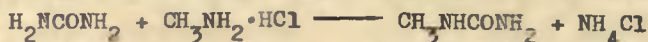
Prowadząc reakcję tym sposobem można otrzymać np. oranż naftolowy z kwasu sulfanilowego i β-naftolu, czerwień para z p-nitroaniliny i β-naftolu, kwas 5-p-(nitrofenyloazo)-salicylowy z p-nitroaniliny i kwasu salicylowego i wiele innych.

Otrzymywanie dwuazometanu

Dwuazometan jest gazem (t.w. -24°C) bardzo trującym i wybuchowym. Należy go stosować wyłącznie w roztworze eterowym i najlepiej otrzymywać go bezpośrednio przed użyciem. Wszystkie operacje z dwuazometanem należy wykonywać pod sprawnym wyciągiem i za szyba pancerna.

Wszystkie metody syntezy tego związku opierają się na rozkładzie N-nitroso pochodnych acylowanych amin. Synteza dwuazometanu składa się więc z dwóch etapów: syntezy odpowiedniego związku N-nitrozowego i jego rozkładu do dwuazometanu.

1. Otrzymywanie N-nitrosometylomocznika



Związek ten jest nietrwały i trujący. Nie należy przygotowywać jego większych zapasów, ponieważ grozi to wybuchem. Niewielki zapas

tego związku można przechowywać w ciemnej butelce w lodówce, jednak nie dłużej niż 1-2 tygodni. Najlepiej otrzymywać go bezpośrednio przed syntezą dwuazometanu.

1,5 mola chlorowodoru metyloaminy i 5 moli mocznika rozpuszcza się w 400 ml wody, a następnie ogrzewa przez 3 h pod chłodnicą zwrotną, po czym chłodzi do temperatury pokojowej i rozpuszcza w tym roztworze 1,6 mola azotynu sodowego. Otrzymany roztwór wlewa się przy energicznym mieszaniu do zlewki zawierającej 600 g lodu i 110 g kwasu siarkowego. Zlewka, w której wykonuje się tę reakcję powinna być dodatkowo chłodzona w mieszaninie lodu z solą. Wydzielony nitrozowiazek sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem i przemywa lodowatą wodą, a następnie dobrze odciska i w tym stanie używa do syntezy dwuazometanu. W razie potrzeby przechowywania zapasu tego związku, osad po dokładnym odcisnięciu przenosi się do eksykatora próżniowego i suszy do stałej masy nad środkiem wiążącym wodę.

2. Otrzymywanie dwuazometanu

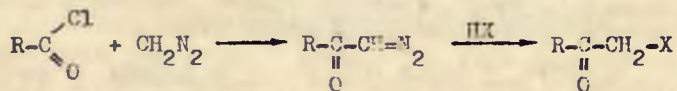


Do kolby Erlenmayera zawierającej 100 ml eteru i 35 ml 40-proc. wodnego roztworu wodorotlenku potasu, dodaje się przy energicznym mieszanii i chłodzeniu 0,1 mola nitrozometylomocznika, tak aby temperatura kolby była stale niższa niż 5 °C. Po dodaniu ostatniej porcji nitrozometylomocznika miesza się zawartość kolbki jeszcze około 15 min., a następnie oddziela roztwór eterowy (dwuazometan) i suszy ostrożnie kilkoma granulkami stałego KOH (w czasie dodawania KOH należy się upewnić, czy roztwór eterowy dwuazometanu jest zimny i na wszelki wypadek stanąć za szybą pancerną!). Ilość dwuazometanu w tym roztworze (potrzebne do obliczenia stechiometrii reakcji z dwuazometanem) oznacza się przez dodanie określonej objętości tego roztworu do roztworu eterowego zawierającego ściśle określoną ilość kwasu karboksylowego (benzoesowy, p-chlorobenzoesowy itp.), po czym niezmienny kwas odmiareczkuje się mianowanym roztworem NaOH.

Niezużyty roztwór dwuazometanu najlepiej jest rozłożyć przez wylanie do roztworu kwasu octowego w neutralnym rozpuszczalniku.

Otrzymywanie dwuazoketonów i chlorowcoketonów

Otrzymywanie tych związków stanowi przykład wykorzystania dwuazometanu w syntezie organicznej. Należy zwrócić uwagę na fakt, że dzięki tej reakcji można uzyskać wiele związków bardzo trudnodostępnych w inny sposób, wobec czego użycie tak trudnego w pracy odczynnika, jakim jest dwuazometan jest całkowicie uzasadnione. Metodę tę można zilustrować reakcją:



1. Synteza dwuazoketonów

W kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w niezerządło z uszczelnieniem KPG (lub gumowym), wkraplacz i termometr (kolba musi być za szybą

pancerną i koniecznie pod wyciągiem!), umieszcza się eterowy roztwór dwuazometanu otrzymany z 0,4 mola nitrozometylomocznika w sposób opisany w poprzednim przepisie. Roztwór chłodzi się do temperatury 0°C , po czym uruchamia się mieszańko i w tej temperaturze wkrapla powoli roztwór 0,1 mola (świeżo przedestylowanego) chlorku kwasowego w 100 ml eteru. Podczas dodawania chlorku kwasowego zachodzi energiczna reakcja, z wydzielaniem się gazu. Po wdropleniu całej ilości chlorku kwasowego, pozostawia się mieszaninę na 0,5-1 h w temperaturze pokojowej. Dwuazoketonów nie wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej, a najczęściej używa od razu do dalszej reakcji. W razie potrzeby można je wydzielić przez silne zamrożenie roztworu eterowego (w łaźni CO_2 -aceton) i odsączenie krystalicznego osadu. Można także odparować eter pod zmniejszonym ciśnieniem, nie przekraczając temperatury kolby 0°C .

2. Synteza chlorowcoketonów

Do roztworu eterowego dwuazoketonu, otrzymanego jak podano wcześniej, wkrapla się w temperaturze około 0°C przy energicznym mieszaniu, 100 ml stężonego kwasu solnego lub bromowodorowego. Reakcji towarzyszy burzliwe wydzielanie azotu. Po dodaniu całej ilości kwasu ogrzewa się mieszaninę pod chłodnicą zwrotną 1 h, a następnie chłodzi i dodaje 300-500 ml zimnej wody. Warstwę eterową przemywa się roztworem kwaśnego węgla sodu, suszy bezwodnym siarczanem magnezu, po czym odparowuje eter i destyluje pozostałość pod zmniejszonym ciśnieniem.

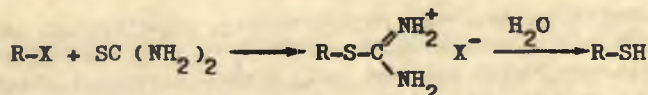
Reakcja ma bardzo ogólny charakter i można za jej pomocą otrzymać wiele różnorodnych chlorowcometyloketonów.

5.18. Organiczne pochodne siarki i fosforu

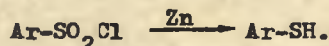
Zarówno siarka, jak i fosfor mogą się znajdować w różnych stanach walencyjnych oraz mogą tworzyć wiązania z innymi pierwiastkami (H, N, S, P, Se, Cl, Br, J, F i inne). Z tych powodów siarka i fosfor mogą występować w związkach organicznych w wielu różnorodnych grupach funkcyjnych, np. merkaptany i tiofenole (R-SH i Ar-SH), siarczki i dwusiarczki (R-S-R' i R-S-S-R'), chlorki sulfenylowe (R-S-Cl), sulfotlenki i kwasy sulfinowe (R_2SO i R-S(O)OH), sulfony i kwasy sulfonowe oraz ich pochodne (R_2SO_2 , $\text{R-SO}_3\text{H}$ i $\text{R-SO}_2\text{-X}$), a dla fosforu odpowiednio: fosfiny (R-PH_2 , R_2PH , R_3P), kwasy fosfonawe, fosfinawe, fosfonowe i ich funkcyjne pochodne, takie jak estry, amidy, chlorki itd. (R-PCl_2 , R_2POH , $\text{R-PO}_3\text{H}_2$, $\text{R}_2\text{PO}_2\text{H}$), estry i inne pochodne kwasu fosforowego i fosforawego ($(\text{RO})_3\text{PO}$, $(\text{RO})_2\text{P(O)OH}$ itd., $(\text{RO})_3\text{P}$, $(\text{RO})_2\text{PHO}$, $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PCl}$ itd.). Siarka i fosfor tworzą również chętnie wiązania między

sobą tworząc całą gamę pochodnych tiofosforowych. Ze względu na duże znaczenie gospodarcze organicznych związków siarki i fosforu (pestycydy, środki pomocnicze w przetwórstwie tworzyw itd.) oraz duże znaczenie w syntezie organicznej (ylidy siarkowe i fosforowe, kwasy sulfonowe, reakcja Hornera-Emmons'a i inne), przedstawimy pokrótce ważniejsze metody ich otrzymywania.

Merkaptany, siarczki i dwusiarczki otrzymuje się najczęściej w reakcji chlorowcoalkanów z odpowiednimi siarczками, bądź ich pochodnymi:



Tiofenole można uzyskać w drodze wymiany grupy dwuazoniowej lub przez redukcję łatwo dostępnych chlorków sulfonowych:



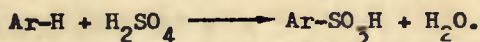
Szereg merkaptanów i tioesterów można uzyskać w wyniku przyłączenia siarkowodoru lub siarczku do aktywowanego podwójnego wiązania:



Y - CN, COOR, COR itp.

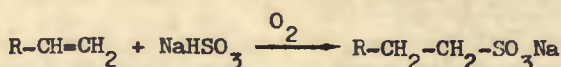
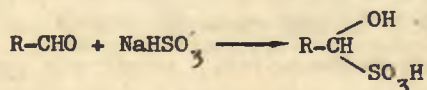
Związki siarki o wyższym stopniu utlenienia można otrzymywać przez utlenianie związków siarki o niższym stopniu utlenienia. Bardzo często otrzymuje się w ten sposób sulfotlenki, sulfony, kwasy sulfonowe i sulfonowe wychodząc z łatwo dostępnych merkaptanów lub siarcz-ków dwualkilowych.

Najważniejszą metodą otrzymywania aromatycznych kwasów sulfonowych jest reakcja bezpośredniego sulfonowania węglowodorów za pomocą takich czynników jak SO_3 , kwas siarkowy, oleum, a także kompleksów SO_3 z innymi związkami:

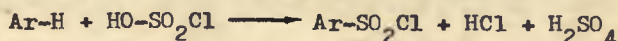


Alifatyczne kwasy sulfonowe są zwykle trudniejsze do otrzymania, a można je otrzymać w wyniku reakcji chlorowcoalkanów z $NaHSO_3$, lub

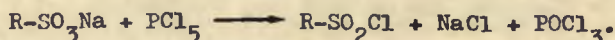
przez przyłączenie tego czynnika do grupy karbonylowej lub do podwójnego wiązania C=C:



Prawie wszystkie pochodne kwasów sulfonowych najwygodniej jest otrzymywać z łatwo dostępnych sulfochlorków, które otrzymuje się bądź w bezpośredniej reakcji sulfochlorowania kwasem chlorosulfonowym:

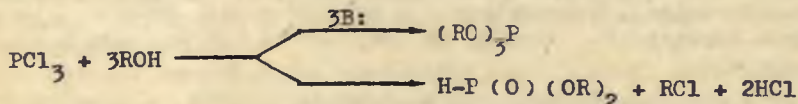


lub przekształcając sole kwasów sulfonowych w reakcji z chlorkami fosforu:



Z tak otrzymanych sulfochlorków można dokonać syntezy estrów, amidów itp.

Większość związków organicznych fosforu otrzymuje się pośrednio lub bezpośrednio z halogenków fosforu. Estryfikacja trójchlorku fosforu np. za pomocą alkoholi może dać fosforyny trójalkilowe (jeżeli wiąże się chlorowódór) lub dwualkilowe:



Fosforyny trójalkilowe i dwualkilowe są podstawowymi substratami do syntezy innych związków organicznych fosforu. Na przykład w reakcji przegrupowania Arbuzowa można uzyskać z nich wiele estrów kwasów sulfonowych, a z nich inne pochodne:



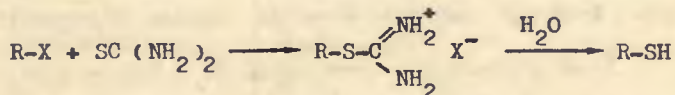
Trójalkilo lub trójarylofosfiny najlepiej jest otrzymywać w reakcji trójchlorku fosforu ze związkami metaloorganicznymi:



Wiele różnorodnych związków fosforoorganicznych można otrzymać innym sposobem, takim jak utlenianie związków fosforu na niższych stopniach utlenienia, addycja do wiązań podwójnych C=C, C=O, C=N i innych, rodnikowe fosforylowanie alkanów itd., jednak nie będą one tu omawiane.

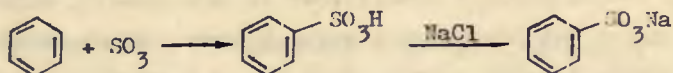
Otrzymywanie merkaptanów

Z powodu bardzo nieprzyjemnego zapachu tych związków należy pracować pod dobrze działającym wyciągiem. Wszystkie naczynia użyte do reakcji, po wykonaniu syntezy myje się wstępnie rozcieńczonym kwaśnym roztworem $KMnO_4$ (w ten sposób utlenia się cuchnące merkaptany do wyżej utlenionych związków siarki, które są pozbawione zapachu).



Do 1,1 mola tiomocznika w 50-100 ml etanolu dodaje się 1 mol odpowiedniego chlorku lub bromku alkilowego (albo 0,5 mola siarczuanu dwualkilowego) po czym ogrzewa się mieszaninę 4-8 h pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu roztworu krystalizuje sól alkilotiuronowa, którą się odsąca i poddaje hydrolizie bez dodatkowej przeróbki. Jeżeli nie następuje krystalizacja soli, to hydrolizie poddaje się bezpośrednio roztwór. Hydrolizę prowadzi się przez dodanie około 300 ml 5 N roztworu wodnego NaOH i ogrzewanie przez 2 h do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu zakwasza się mieszaninę 2-4 N kwasem solnym, oddziela warstwę merkaptanu i po wysuszeniu jej bezwodnym siarczanem magnezowym destyluje z użyciem kolumny Vigreux. Destylację bezpieczniej jest prowadzić w strumieniu argonu lub azotu (szczególnie dla wyżej wrzących merkaptanów dla których konieczne jest ogrzanie do wyższej temperatury i prowadzenie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem). Otrzymuje się z wydajnościami 60-90% wiele różnorodnych merkaptanów. Metoda ta jest bardzo ogólną metodą syntezy merkaptanów.

Kwas benzenosulfonowy (sulfonowanie)

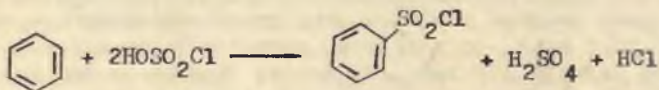


W kolbie okrągłodennej o poj. 250 ml zaopatrzonej w mieszałko, termometr i wkraplacz, umieszcza się 150 g oleum (5-7%), po czym uruchamia ostrożnie mieszałko i chłodząc kolbę w łaźni wodnej, dodaje się po kropli 39 g (0,5 mola) benzenu (wolnego od tiofenu). Podczas prowadzenia reakcji należy bezwzględnie stosować dobrze działające mieszałko. Ze względu na możliwość pęknięcia kolby i бурлиwej reakcji oleum z wodą w łaźni chłodzącej, należy koniecznie pracować w okularach ochronnych, a najlepiej również za szybą ochronną. Dodając benzen utrzymuje się stale temperaturę 40-50°C. Po dodaniu całej ilości benzenu miesza się zawartość kolby jeszcze 15-30 min., po

czym ochładza do temperatury pokojowej i wlewa do 400 g drobnopokruszonego lodu umieszczonego w zlewce. W razie wytrącenia się osadu roztwór poddaje się sączeniu, a jeżeli nie, to dodaje się od razu 130 g chlorku sodowego i 1 g węgla aktywnego, po czym ogrzewa się do wrzenia, gorący roztwór sączy się i pozostawia do krystalizacji w lodówce. Osad soli sodowej kwasu benzenosulfonowego sączy się i przemywa na sączku niewielką ilością zimnego, nasyconego roztworu soli kuchennej, po czym suszy w temperaturze 120-130 °C w suszarce. Otrzymuje się 80-85 g produktu nieznacznie zanieczyszczonego chlorkiem sodowym.

W podobny sposób prowadzi się sulfonowanie innych węglowodorów aromatycznych, należy jednak pamiętać o ich różnej aktywności (podatność na substytucję elektrofilową), co można łatwo wydedukować z rodzaju podstawników, należy wówczas dokonać odpowiednich zmian w parametrach procesu. Związki trudne do sulfonowania np. poddaje się reakcji w podwyższonej temperaturze lub (i) przy zwiększonym stężeniu oleum. Otrzymane kwasy sulfonowe wydziela się w postaci soli sodowych, które są trudno rozpuszczalne w wodzie.

Chlorek benzenosulfonowy (chlorosulfonowanie)



Reakcję należy wykonywać pod wyciągiem. Pracować w okularach ochronnych i rękawicach gumowych.

W aparaturze, jak do sulfonowania, umieszcza się 70 g (0,6 mola) kwasu chlorosulfonowego, po czym uruchamia mieszadło i chłodząc reaktor wodą z lodem (łaznia) wkrapla się powoli 0,2 mola benzenu utrzymując temperaturę poniżej 5 °C. Po wkropleniu miesza się zawartość kolby 4 h w tej temperaturze (aż do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru) i bardzo ostrożnie i przy dokładnym mieszaniu, wlewa się zawartość kolby do zlewki zawierającej 300 g drobno pokruszonego lodu. Benzenosulfochlorek wydziela się w postaci ciemnego oleju, który oddziela się w rozdzielaczu, przemywa trzykrotnie zimną wodą, suszy bezwodnym chlorkiem wapniowym i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się ponad 60% wydajności czystego chlorku benzenosulfonowego.

W podobny sposób można otrzymywać inne chlorki arylosulfonowe. Przebieg reakcji kontroluje się ilością wydzielanego chlorowodoru i jeżeli reakcja nie zachodzi w niskiej temperaturze, należy ją stopniowo podwyższać, aż do czasu, w którym nastąpi wyraźne wydzielanie chlorowodoru (nie należy jednak przekraczać temperatury 120 °C, a w razie powolnego przebiegu reakcji przedłużyć odpowiednio czas trwania procesu). Wydzielanie produktów przebiega podobnie jak to opisano dla chlorku benzenosulfonowego, tzn. wylanie do lodu, rozdzielanie warstw, przemycie, wysuszenie i destylacja. Jeżeli powstały chlorek arylosulfonowy jest stały, to wystarczy go odsączyć i starannie przemyć zimną wodą, po czym wysuszyć w eksikatorze nad sirodkiem wiążącym wodę (najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem).

Synteza fosforynów trójalkilowych



W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w dobre mieszadło, termometr i wkraplacz, umieszcza się 1000 ml suchego eteru naftowego, 3,3 mola odpowiedniego alkoholu (etanol, propanol, izopropanol, butanol itp.) oraz 3,3 mola suchej pirydyny. Następnie kolbę chłodzi się w solance o temperaturze $-15^{\circ}C$ do $-20^{\circ}C$ (można użyć mieszaniny alkoholu technicznego i stałego CO_2 , dodając taką jego ilość, aby temperatura łaźni chłodzącej nie spadała poniżej $-30^{\circ}C$) i rozpoczyna wkraplanie roztworu 1 mola PCl_3 w 200 ml suchego eteru naftowego. Wkraplanie prowadzi się w takim tempie, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekraczała $10-20^{\circ}C$. Po zakończeniu wkraplania miesza się zawartość reaktora jeszcze 1-2 h w temperaturze pokojowej, po czym oszłabia się ponownie do temperatury około $0^{\circ}C$ i wkrapla taką ilość lodowatej wody, aby rozpuścić całkowicie wydzielony podczas reakcji osad chlorowodoru pirydyny. Następnie wyłącza się mieszadło i za pomocą rurki szklanej z węzłem gumowym odprowadza się do zlewu dolną warstwę wodnego roztworu chlorowodoru pirydyny, dodając jednocześnie cały czas, do reaktora, strumień bieżącej wody z kranu (dopływ wody ustawia się tak, aby poziom cieczy w kolbie był stały i żeby lewar nie porywał cieczy organicznej). Przemywanie kontynuuje się 15-30 min. po czym zamyka strumień wody i ostrożnie odsysa się resztę wody z reaktora tym samym lewarem. Warstwę eterową suszy się bezwodnym węglanem sodu lub lepiej potasu i po odsączeniu środka wiążącego wodę, pozostałość destyluje się z łaźni wodnej pod normalnym ciśnieniem, a po oddestylowaniu eteru naftowego destyluje się fosforyn trójalkilowy pod zmniejszonym ciśnieniem z łaźni wodnej.

Otrzymuje się z wydajnościami ponad 75% bardzo czyste fosforyny trójalkilowe. Wyżej wrzące fosforyny najlepiej (i najbezpieczniej!) jest destylować z użyciem pompy olejowej. Destylację fosforynów należy zawsze wykonywać w odpowiedniej łaźni o kontrolowanej temperaturze (możliwie jak najniższej!).

Synteza fosforynu trójmetylowego tym sposobem wymaga użycia jako rozpuszczalnika suchego technicznego izopentanu oraz sprawnej kolumny destylacyjnej, ponieważ związek ten ma niską temperaturę wrzenia ($111^{\circ}C$) i dużą lotność w niższych temperaturach, dzięki czemu jest porywany łatwo przez pary oddestylowanego rozpuszczalnika. Wygodniej jest otrzymać ten fosforyn przez metanolizę łatwo dostępnego fosforynu trójfenylowego.

Fosforyn trójfenylowy (i inne fosforyny trójarylowe) można otrzymać przez bezpośrednie wkraplanie mola PCl_3 do 3 moli (z 10% nadmiarem) fenolu bez dodatku środka wiążącego chlorowodór, ponieważ dearylacja tych fosforynów nie zachodzi ze względu na odporność układu aromatycznego na substytucję nukleofilową. Po zakończeniu reakcji (wydziela się chlorowodór!), fosforyn trójfenylowy destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

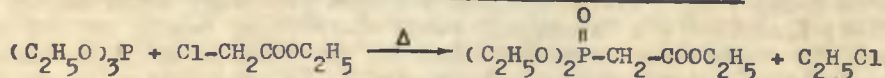
Trójfenylofosfina



Do roztworu związku magnezoorganicznego przygotowanego z 3 moli bromobenzenu, według sposobu opisanego w rozdziale 5.16, wkrapla się w temperaturze poniżej 0 °C roztwór 0,9 mola trójchlorku fosforu w 250 ml eteru, dokładnie mieszając i chłodząc. Po wkropleniu całej ilości roztworu PCl_3 miesza się jeszcze godzinę zawartość kolby w temperaturze pokojowej, po czym dodaje się porcjami taką ilość nasyconego roztworu wodnego chlorku amonu, jaka jest potrzebna do rozpuszczenia wydzielonego osadu soli magnezu. Warstwę eterową oddziela się od warstwy wodnej i przemywa dwukrotnie wodą, suszy bezwodnym siarczanem sodu i odparowuje eter na wyparce rotacyjnej, uzyskując jako pozostałość trójfenylofosfinę, którą krystalizuje się następnie z eteru etylowego lub z benzenu. Otrzymuje się ponad 70% wydajności produktu o temperaturze topnienia 79 °C.

Według podobnej procedury można otrzymać inne fosfiny, używając do reakcji odpowiedni związek magnezoorganiczny. Trójalkilofosfiny wymagają dodatkowego oczyszczenia, które polega na przeprowadzeniu otrzymanej w wyniku reakcji fosfiny w sól fosfoniową przez działanie 20-proc. kwasu solnego. Po oddzieleniu eteru (eter wiąże fosfiny alifatyczne w bardzo trwałe kompleksy), wodny roztwór soli fosfoniowej traktuje się roztworem NaOH , a wydzieloną fosfinę oddziela się w rozdzielaczu, suszy bezwodnym siarczanem sodu i oczyszcza przez destylację lub krystalizację. Podczas pracy z alifatycznymi fosfinami należy stosować sprawny wyciąg (fosfiny są toksyczne), oraz w miarę możliwości pracować w atmosferze beztlenowej.

Fosfonooctan trójetylowy (przegrupowanie Arbuzowa)



W kolbie aparatury do destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem umieszcza się 1 mol chlorooctanu etylu i 1,1 mola fosforynu trójetylowego, po czym mieszaninę ogrzewa się na łaźni metalowej przez 2-4 h, podnosząc stopniowo temperaturę aż do 140 °C (w kolbie) i tak ją kontrolując, aby reakcja przebiegała wyraźnie, ale nie burzliwie (poznaje się to łatwo po szybkości oddestylowywania chloru etylu, który można zbierać chłodząc odbieralnik stałym CO_2 lub mieszaniną lodu i soli). Następnie umieszcza się w kolbie kapiłarę wrzenną i oddestylowuje lotne składniki pod zmniejszonym ciśnieniem (z pompki wodnej) podłącza się aparaturę do pompy olejowej i kontynuuje destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się praktycznie czysty fosfonooctan trójetylowy z wydajnością ponad 80%.

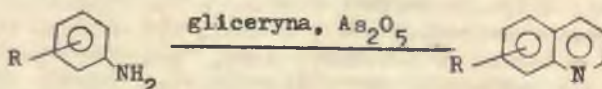
W analogicznej reakcji można otrzymać inne fosfonooctany, stosując odpowiednie chlorooctany alkilowe i odpowiedni fosforyn trójalkilowy. W reakcji Arbuzowa można otrzymać także inne fosfoniowy i fosfiniany, a także tlenki trójalkilofosfin, wychodząc z halogenu alkilowego i fosforynu trójalkilowego, fosfoninu dwualkilowego lub fosfininu alkilowego. Wiele połączeń fosforoorganicznych może być wykorzystanych do syntezy (wprowadzania) podwójnego wiązania w miejsce grupy karbonylowej (synteza Emmonsa i Hornera).

5.19. Związki heterocykliczne

. Związki heterocykliczne zawierają jako podstawę budowy pierścieni, którego jeden lub więcej członów stanowi atom pierwiastka różnego od węgla, czyli heteroatom, zazwyczaj atom O, S lub N.

Związki heterocykliczne stanowią tak obszerny dział chemii organicznej, że nawet krótkie omówienie sposobów ich otrzymywania wymagałoby napisania oddzielnej książki. Dlatego w tym rozdziale podano jedynie kilka przykładów syntez pierścieni heterocyklicznych.

Otrzymywanie chinolin w Skraupa



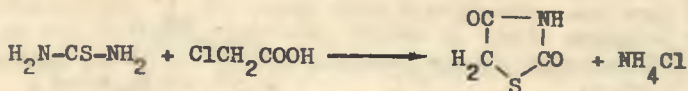
W kolbie trój szyjnej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszkadło, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, ogrzewa się do temperatury 140 °C mieszaninę 0,4 mola aminy aromatycznej, 1,3 mola bezwodnej gliceryny i 0,47 mola pięciotlenku arsenu. Nie przerywając mieszania dodaje się przez wkraplacz, wielkimi porcjami, około połowy ogólnej ilości 110 g stężonego kwasu siarkowego, resztę zaś już kroplami, ale dopiero po rozpuszczeniu się utworzonego wstępnie osadu. Mieszaninę reagującą ogrzewa się jeszcze 4 h do temperatury 150-155 °C, a po oziębieniu wylewa do 1 l wody i pozostawia na noc. Następnie sączy się kwasowy roztwór i alkalizuje, bardzo energicznie mieszając, wlewając małe porcje stężonego roztworu wodorotlenku sodowego.

W przypadku produktów ciekłych zalkalizowaną mieszaninę destyluje się z parą wodną i destylat ekstrahuje wielokrotnie eterem. Roztwór eterowy produktu osusza się wodorotlenkiem potasowym, odpędza eter i destyluje pozostałość pod zmniejszonym ciśnieniem przez 20 cm kolumnę Vigreux.

Gdy produkt reakcji jest stały, odsącza się go i suszy w eksykatorze próżniowym. Osuszony produkt rozpuszcza się następnie w acetonie i przez roztwór przepuszcza się strumień suchego chlorowodoru do chwili nasycenia. Otrzymany chlorowodorek zasady odsącza się, rozpuszcza w wodzie, ogrzewa do wrzenia z węglem aktywnym, odsącza i po wydzieleniu wolnej zasady (zalkalizowanie roztworu chlorowodoru, odłączenie i przemycie wodą osadu) krystalizuje się ją z mieszaniną etanolu i wody.

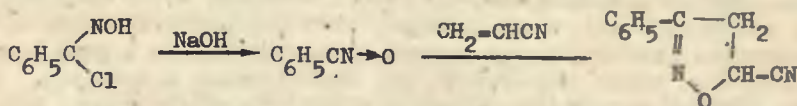
Używając ten sposób można otrzymać np.: chinoline z acetanilidu (w czasie reakcji ulega hydrolizie dając anilinę); UWAGA! zamiast As_2O_5 można użyć 0,25 mola nitrobenzenu jako środka utleniającego; 6-nitrochinoline z p-nitroaniliny; t.t. 151 °C z etanol woda (50%); 1-azafenantren z 2-naftyloaminy; t.t. 93 °C z ligroiny (50%).

2,4-Dwuketotiazolidyna



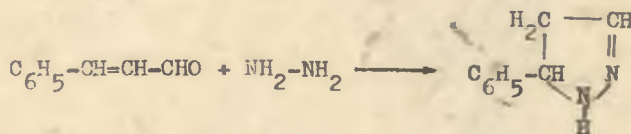
W kolbie kulistej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 45,6 g (0,4 mola) tiomocznika i 120 ml wody. Powstały mętny roztwór ogrzewa się do wrzenia pod okładnicą zwrotną w ciągu 10 h, następnie dodaje 2 g węgla aktywnego, ohwilę gotuje i sączy. Z roztworu po oziębieniu wypadają białe kryształy produktu, które odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością zimnej wody i suszy na powietrzu. Otrzymuje się około 40 g (87%) 2,4-dwuketotiazolidyny o t.t. 128-129 °C.

3-Fenylo-5-cyjanioizoksazolina

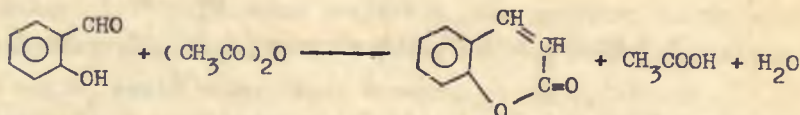


W kolbie trój szyjnej o poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i termometr, rozpuszcza się 16 g (0,4 mola) wodorotlenku sodowego w 100 ml wody. Roztwór oziębia się do temp. 0 °C, dodaje 10,6 g (0,2 mola) akrylonitrylu i energicznie mieszając wkrapla 15,5 g (0,1 mola) chlorku kwasu benzenohydroksamowego przy czym temperatura nie powinna przekroczyć 5 °C. Po 20 min. mieszania usuwa się łaźnię chłodzącą, a zawartość kolby miesza dalsze 20 min. Mieszaninę przenosi się do rozdzielacza, oddziela warstwę wodną, a warstwę organiczną przenosi do kolby stożkowej i rozpuszcza w 50-60 ml wrzącego czterochlorku węgla. Po oziębieniu krystaliczny produkt odsącza się na lejku sitowym i suszy na powietrzu; otrzymuje się około 13 g (75%) czystej 3-fenylo-5-cyjanioizoksazoliny o t.t. 79-80 °C.

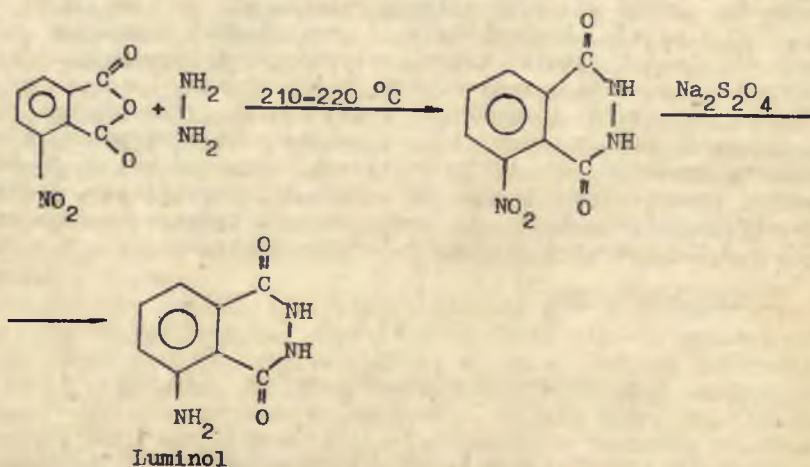
Fenylopirazolina



W kolbie kulistej o poj. 150 ml umieszcza się 25 ml alkoholu absolutnego i 15 ml (0,4 mola) 85-proc. roztworu hydrazyny. Do otrzymanego roztworu stopniowo, przy mieszaniu, dodaje się 25 g (0,2 mola) aldehydu cynamonowego (nie na odwrót!). Następnie kolbę łączy się z chłodnicą zwrotną i gotuje mieszaninę 4-5 h, oddestylowuje się nadmiar hydrazyny i alkoholu przy zastosowaniu krótkiego deflegmatora, aż do zmętnienia mieszaniny reagującej. Pozostałość suszy się siarczanem sodowym przez noc i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność fenylopirazoliny około 23 g (80%).

Kumarvna

W kolbie trójzszyjnej o poj. 500 ml, zaopatrzonej w sprawną chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, umieszcza się 23 g wyprażonego węglańu potasu i 25 g (0,2 mola) aldehydu salicylowego a następnie szybko dodaje 65 g (0,64 mola) bezwodnika octowego. Po zakończeniu burzliwego stadium reakcji, zmienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną, ogrzewa się mieszaninę reagującą na łaźni do 180-200 °C (termometr zanurzony w mieszaninie reagującej) i utrzymuje się w tej temperaturze 1 h. Oddestylowuje się nadmiar bezwodnika octowego, kwas octowy i octan fenylu. Zawartość kolby po ochłodzeniu do 130-140 °C. wlewa się do pięciokrotnej objętości chłodnej wody. Wydzieloną kumarynę ekstrahuje się 50 ml toluenu, ekstrakt przemywa kilka razy wodą, a następnie oddestylowuje toluen i octan fenylu z parą wodną. Osad odsącza się, suszy i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność 20 g (75%). W celu oczyszczenia można przekrystalizować kumarynę z alkoholu (10 ml alkoholu na 10 g kumaryny); t.t. 69-70 °C.

5-amino-2,3-dihydroftalazyndion-1,4 (Luminol)

Mieszaninę 1 g bezwodnika kwasu 3-nitroftalowego i 2 ml 8-proc. roztworu wodnego hydrazyny, ogrzewa się w kolbce kulistej małym płomieniem palnika gazowego, aż do rozpuszczenia oeadu (trwa zo zwykle około 15 min.), po czym dodaje się 3-5 ml glikolu trójetylenowego lub około 10 ml glikolu etylenowego i ogrzewa silnie płomieniem palnika, tak aby oddestylowała większość wody zawartej w układzie, a temperatura mieszaniny reakcyjnej osiągnęła w ciągu kilku minut 200-220 °C. Zawartość kolbki studzi się do około 100 °C i w tej temperaturze dodaje około 15 ml gorącej wody, po czym ponownie studzi

w łaźni wodnej (lub lodowej) do temperatury pokojowej. Wydzielony jasnożółty osad (może być zgranulowany) 5-nitro-2,3-dihydroftalazyndionu-1,4 odsącza się i przemywa wodą destylowaną, po czym bez suszenia poddaje się dalszym operacjom. Można go także wysuszyć i otrzymuje się wówczas około 0,7-1,0 g nitrozwiązku o temperaturze topnienia 316 °C (z rozkładem).

Całość nitrozwiązku rozpuszcza się w 5 ml 10-proc. wodnego roztworu NaOH i tak otrzymany roztwór o barwie brązowoczerwonej redukuje się za pomocą 3 g hydrosulfitu (dwutlionianu sodowego) ogrzewając mieszaninę reakcyjną do wrzenia około 5-10 min. Produkt wydziela się przez ostrożne zakwaszenie gorącej mieszaniny poreakcyjnej 2-3 ml lodowatego kwasu octowego i ochłodzenie w strumieniu zimnej wody. Jasnożółty osad luminolu sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem i przemywa niewielką ilością wody destylowanej (najlepiej jest osad odwirować i przemyć wodą korzystając z ultrawirówki, ponieważ sączy się on zwykle bardzo źle). Otrzymuje się 0,3-0,6 g 5-amino-2,3-dihydroftalazyndionu-1,4 (luminolu), który odznacza się tą interesującą własnością, że poddawany reakcji utleniania nie wydziela ciepła, a emituje efektowne, błękitne światło.

Demonstracja chemiluminiscencji Luminolu

0,1-0,3 g luminolu (może być wilgotny, świeżo wydzielony z mieszaniny poreakcyjnej) rozpuszcza się w 10 ml 10-proc. roztworu NaOH i rozcieńcza wodą do około litra (roztwór A).

W osobnym naczyniu rozpuszcza się 0,25-0,5 g żelazioyjanu potasowego w litrze wody i dodaje 20 ml wody utlenionej (3-proc. roztworu wodnego nadtlenku wodoru) (roztwór B).

W ciemnym pomieszczeniu umieszcza się dużą kolbę stożkową (o pojemności ponad 2 l), po czym przez duży lejek z szeroką nóżką, wlewa się do kolby stożkowej jednocześnie roztwory A i B, obserwując silną emisję światła. W kolbie warto umieścić dokładny termometr, aby się przekonać o braku wydzielania się ciepła w tej reakcji.

6. ANALIZA ORGANICZNA

Analityczną chemię organiczną można podzielić jak każdą chemię analityczną na jakościową i ilościową analizę organiczną. Ponieważ w chemii organicznej, w przeciwieństwie do chemii nieorganicznej, jest znanych bardzo niewiele reakcji i odczynników specyficznych, zdolnych do reagowania w określonych warunkach tylko z jedną substancją organiczną wchodzącą w skład mieszaniny, podstawowym warunkiem wykonania jakościowej bądź ilościowej analizy organicznej jest uprzednie jej rozdzielanie na indywidualne chemiczne. Należy także podkreślić, że chemia organiczna nie dysponuje ogólnymi schematami rozdziałów, które są typowe dla analizy nieorganicznej, wobec czego każde tego typu zagadnienie wymaga zawsze indywidualnego potraktowania. Wprawdzie wielokrotnie ponawiane próby znalezienia takiego uniwersalnego rozdziału przyniosły wiele różnorodnych propozycji, to jednak ze względu na niesłychaną różnorodność i mnogość związków organicznych ich znaczenie jest dosyć ograniczone. We współczesnych czasach, w których nawet przeciętnie wyposażone laboratoria dysponują wieloma zautomatyzowanymi technikami chromatograficznymi, bardzo rzadko zachodzi konieczność uciekania się do klasycznych, chemicznych metod rozdziału, polegających na wykorzystywaniu różnic w rozpuszczalnościach, reaktywności lub własnościach kwasowo-zasadowych poszczególnych składników mieszaniny. Jeżeli te metody są jeszcze stosowane, to w zasadzie tylko do wstępnego rozfrakcjonowania mieszaniny, celem ułatwienia dalszego jej rozdziału metodami fizycznymi.

W codziennej pracy chemika-organika analiza organiczna stanowi niesłychanie ważną jej część. Jest to zagadnienie najbardziej pracochłonne i bardzo często znacznie bardziej skomplikowane niż samo wykonanie reakcji lub syntezy organicznej nawet najbardziej złożonej. Na szczęście konieczność rozdzielania bardzo skomplikowanej mieszaniny związków organicznych występuje stosunkowo rzadko w praktyce badawczej laboratorium organicznego. Zwykle w reakcji organicznej otrzy-

muje się nie więcej niż kilkanaście różnych produktów, z których w dodatku tylko kilka występuje w ilościach godnych uwagi i zainteresowania chemika. W tych przypadkach można stosunkowo niewielkim nakładem pracy wyodrębnić i oczyścić każdy ze składników mieszaniny, stosując odpowiednią metodę chromatograficzną wspartą w razie konieczności innymi metodami fizycznymi lub chemicznymi. Strategia wyboru metody rozdzielania mieszaniny na indywidualne chemiczne jest zawsze zależna od konkretnego, napotkanego przypadku. Wyboru dokonuje się zwykle na podstawie przewidywanych lub stwierdzonych własności fizykochemicznych składników mieszaniny oraz indywidualnych upodobań eksperymentatora. Bardzo często w wyniku określonej reakcji chemicznej otrzymuje się tylko jeden produkt i wówczas wystarczy go tylko doprowadzić do stanu odpowiedniej czystości. Przypadek taki ma często miejsce w preparatywnej chemii organicznej, gdzie po wykonaniu syntezy chodzi nam tylko o potwierdzenie identyczności substancji, której struktura jest znana, wynika bowiem ze znajomości przebiegu reakcji syntezy oraz wzorów strukturalnych substratów. W takim przypadku nie wykonuje się pełnej analizy związku i zwykle zadowalające jest porównanie jednej lub kilku stałych fizycznych otrzymanej substancji z danymi literaturowymi. Podobna sytuacja występuje w przypadku "szkolnej" analizy studenckiej, która zwykle polega na identyfikacji substancji wziętej z magazynu odczynników chemicznych. Odpowiednikiem takiej analizy może być identyfikacja odczynnika chemicznego znalezionego w magazynie odczynników w butelce lub słoiku pozbawionym etykiетки. W tych przypadkach bardzo dużym ułatwieniem jest uświadomienie sobie, że jest to zapewne jedna z kilkunastu tysięcy substancji chemicznych powszechnie dostępnych w handlu i wobec tego jest z całą pewnością związek dobrze opisany w literaturze chemicznej lub w odpowiednich katalogach odczynników chemicznych.

W tym rozdziale zajmiemy się wyłącznie analizą jakościową czystych związków organicznych, nie precyzując bliżej ich pochodzenia, ponieważ sposoby rozdzielania mieszanin i oczyszczania związków organicznych zostały już omówione w rozdziale 2, a własności fizykochemiczne różnych klas związków organicznych powinny być znane z wykładu chemii organicznej (niektóre z nich, ważniejsze dla identyfikacji

związków organicznych zostały omówione dodatkowo w rozdziale 5, gdzie również podano przepisy wykonania odpowiednich reakcji identyfikacyjnych). Z tych samych względów pominięto całkowicie ilościową analizę organiczną, bowiem do jej wykonania wystarczająca powinna być znajomość metod rozdzielania związków organicznych i dla konkretnego przypadku można zawsze opracować odpowiednią, standardową metodę postępowania (np. do badania kinetyki reakcji, do analitycznej kontroli procesu przemysłowego, oznaczania zawartości aminokwasów w hydrolizatach białkowych itd.).

Tak rozumiana analiza jakościowa jest częścią ogólniejszego pojęcia, które nazywamy badaniami strukturalnymi w chemii organicznej. Celem tych badań jest bowiem nie tylko stwierdzenie, w jaki sposób są połączone poszczególne atomy w cząsteczce związku organicznego, ale również określenie ich subtelnej struktury, jak na przykład konfiguracji absolutnej, uprzywilejowanych konformacji, występowania i budowy przestrzennej cząstek pośrednich w reakcjach organicznych itp. Ze zrozumiałych względów ograniczymy się do identyfikacji związków organicznych, pozostawiając inne zagadnienia do samodzielnego przestudiowania zainteresowanemu czytelnikowi.

6.1. Identyfikacja związków organicznych

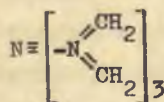
Systematyczne badania strukturalne zostały rozpoczęte w chemii organicznej wkrótce po sformułowaniu podstaw teorii strukturalnej (Butlerow, Kekule, Couper - 1860 rok). Jest rzeczą zdumiewającą, że za pomocą teorii strukturalnej i analizy elementarnej, popartych oznaczeniem masy cząsteczkowej i badaniem podstawowych własności fizykochemicznych oraz logicznego wnioskowania, potrafiiono ustalić poprawnie budowę bardzo wielkiej liczby znanych wówczas związków organicznych. Ponieważ, metody spektroskopowe i dyfrakcyjne zostały wprowadzone do codziennej praktyki dopiero w połowie XIX wieku, przez około 100 lat metoda badań strukturalnych pozostawała stale niezmienną, a była tylko uzupełniana przez coraz większą ilość poznawanych związków organicznych (rosła możliwość porównywania badanej substancji z substancjami opisanymi) oraz coraz większą ilość ogólnych reakcji

organicznych (co zwiększało siłę dowodową badań przez możliwość stosowania analogii w zachowaniu się substancji badanej w tych reakcjach).

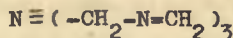
Dla zilustrowania tego zagadnienia omówimy, jak można było ustalić strukturę etanolu. Z analizy elementarnej (o czym będzie mowa dalej) ustalono, że wzór sumaryczny tego związku wynosi $(C_2H_6O)_n$, a z pomiarów masy cząsteczkowej wynikało, że n jest równe 1, co zgodnie z teorią strukturalną dawało dwie możliwości:



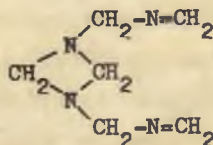
Badana substancja reagowała z sodem, dając w wyniku związek o wzorze (na podstawie analizy elementarnej) C_2H_5ONa i wydzielając pół mola wodoru na mol związku. Ponieważ w związku drugim wszystkie atomy wodoru są równocenne, a wymianie ulegał zawsze tylko jeden atom wodoru, wobec tego wynik eksperymentu jednoznacznie wskazuje, że badana substancja ma wzór 1, w którym jeden atom wodoru zdeoksydowanie różni się od pozostałych. Dodatkowe potwierdzenie tej struktury uzyskano na zasadzie analogii reakcji. Znany wówczas alkohol metylowy CH_3OH , dla którego z teorii strukturalnej można napisać jeden i tylko jeden wzór strukturalny, również reaguje analogicznie z sodem dając w wyniku związek o wzorze sumarycznym CH_3ONa . Wprawdzie można by przyjąć nieprawdopodobne założenie, że reakcji ulega jeden z atomów wodoru związanego z węglem, ale wyklucza taką możliwość wykonanie analogicznych reakcji z metanem (CH_4), dla którego teoria strukturalna przewiduje możliwość istnienia tylko jednego związku, i z wodą. Ponieważ metan nie reaguje wcale z sodem, natomiast woda bardzo energicznie, można przyjąć, że ustalono wzór etanolu ponad wszelką wątpliwość. Nietrudno sobie wyobrazić, że w przypadku stosowania takiej metody dla bardzo złożonych związków organicznych, poprawne oznaczenie struktury zajmowało zwykle kilka, a nawet kilkadziesiąt lat pracy wielu uczonych. Na przykład dla niezbyt złożonej cząsteczki urotropiny, dla której na podstawie analizy elementarnej i masy cząsteczkowej ustalono wzór sumaryczny $C_6H_{12}N_4$ (Butlerow 1859), w latach 1860-1897 zaproponowano na podstawie tego typu rozumowania wiele różnych wzorów strukturalnych, które przedstawiono niżej:



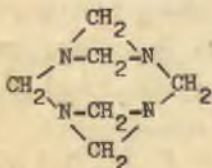
Butlerow 1860



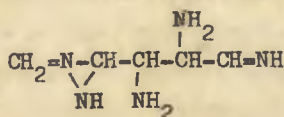
Losekann 1890



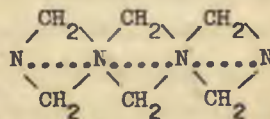
Guareschi 1897



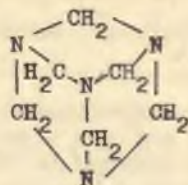
van't Hoff 1881



Cohn 1887



Dominikiewicz 1939



Duden-Scharff 1895

Jak widać z tego zestawienia nawet zaproponowanie przez Dudena i Scharffa w 1895 roku, poprawnej struktury tego związku, nie przeszkodziło znacznie później (1939) Dominikiewicowi zaproponowania jeszcze innej struktury, która jego zdaniem znacznie lepiej wyjaśniała większość własności chemicznych tego związku. Obecnie zagadnienie to byłoby również trudne do rozwiązania metodami spektroskopowymi, jednak na podstawie tych pomiarów można odrzucić wszystkie struktury z wyjątkiem zaproponowanych przez van't Hoffa i Dudena i Scharffa. Definitywne rozstrzygnięcie struktury metodą rentgenograficzną zajęłoby obecnie kilka dni, a w wyniku takiego pomiaru można uzyskać wszystkie parametry strukturalne, łącznie z długościami i kątami wiązań, a nawet masę cząsteczkową, która wynika z pomiaru objętości komórki elementarnej i gęstości substancji. Jeżeli się weźmie pod uwagę, że Urotropina nie jest bardzo skomplikowanym związkiem organicznym, nie dziwi fakt, że od czasu ustalenia poprawnego wzoru sumarycznego strychniny $C_{21}H_{22}O_2N_2$ (1884) do czasu poprawnego udowodnienia jej struktury (1946) użyczyło się na ten temat ponad 200 prac naukowych i zajęło to 55 lat pracy wielu grup uczonych, a dopiero w 1951 roku określono rentgenograficznie dokładną budowę strychniny łącznie z jej konfiguracją absolutną.

Współczesna identyfikacja związków organicznych różni się w sposób istotny od dawniej stosowanych (jeszcze przed 1945 rokiem, a nawet przed 1950) metod rozwiązywania tego zagadnienia, z tym że wiele z nich zachowało w dalszym ciągu swoją aktualność. Najważniejsze różnice wynikają z szerokiego stosowania metod fizycznych (nowoczesne metody podziałowe, metody spektroskopowe, metody dyfrakcyjne itp), co umożliwiło częściową, a nawet całkowitą rezygnację z metod chemicznych, których istotną wadą jest duże zużycie badanej substancji przy bardzo niepewnych i trudnych do interpretacji wynikach. Na przykład do pełnej identyfikacji substancji organicznej metodami klasycznej analizy jakościowej konieczne było dysponowanie próbką kilku- czy kilkudziesięciu gramów, a często i więcej, a współcześnie stosowane metody umożliwiają rozwiązanie tego zagadnienia gdy się dysponuje nawet kilkamiligramową próbką czystej substancji.

W zasadzie pełny cykl badań strukturalnych obejmuje następujące etapy, wykonywane niekoniecznie według przedstawionej poniżej kolejności:

1. Obserwacje ogólne;

- stan fizyczny substancji (np. ciecz gęsta, amorficzny proszek, kryształy w postaci igieł, słupków itd.);

- barwa substancji (wskazuje na obecność chromoforów, takich jak grupa nitrowa, nitrozowa, azometinowa, dwuasowa, azowa, ohinoidowa, sprzężone dieny, polieny itd.). Należy przy tym pamiętać o tym, że zabarwienie może pochodzić od niewielkiej ilości zanieczyszczeń barwnych, co łatwo sprawdzić po dokładnym oczyszczeniu substancji;

- zapach substancji. Osoby obdarzone przez naturę tzw. "chemicznym nosem" mogą na tej podstawie z dużą precyzją określić przynależność związku do określonej grupy (np. aminy, tiole, izonitryle, węglowodory aromatyczne, terpenowe, estry, nitrozwiazki itd.);

- próby prażenia i spalania. Jeżeli substancja jest palna to na tej podstawie można wyciągnąć wiele wniosków z barwy płomienia, wytwarzania sadzy (kopcenia). Podobnie substancje niepalne mogą zawierać różne heteroatomy lub jony metali. Jeżeli w pozostałości po prażeniu stwierdza się nieorganiczne związki, to może świadczyć o obecności heteroatomów (fosfor, arsen itp.) lub metali.

2. Oznaczenie czystości i jednorodności związku organicznego;

- pomiary stałych fizycznych (temperatura topnienia i wrzenia, gęstość, współczynnik załamania światła, skręcalność właściwa);

- chromatografia próbki (najlepiej szybka chromatografia cieczowa, chromatografia cienkowarstwowa, chromatografia gazowa itp.);

- metody spektroskopowe (IR, NMR, UV/Vis, MS, Raman itp.). Wprawdzie za pomocą metod spektroskopowych trudno jest określić w sposób dokładny czystość próbki, to jednak wygląd widma daje na ten temat jakieś informacje, a ponieważ niewielkie ilości zanieczyszczeń zwykle tylko w nieznacznym stopniu wpływają na wygląd widma, jak najszybsze uzyskanie kompletu widm, nawet jeszcze przed starannym oczyszczeniem próbki, znacznie ułatwia dalszą pracę (można np. uzyskać oprócz wstępnych informacji o charakterze strukturalnym również informacje o charakterze zanieczyszczeń).

<p>Substancje rozpuszczalne w wodzie i eterze: Monofunkcyjne alkohole, aldehydy, ketony, kwasy, estry, amidy, aminy i nityle (wszystkie zawierające do pięciu atomów węgla w cząsteczce.</p>
<p>Substancje rozpuszczalne w wodzie i nierozpuszczalne w eterze: Sole amin, sole kwasów, związki polifunkcyjne takie jak alkohole wielowodorotlenowe, węglowodany, kwasy wielozasadowe, aminokwasy itp.</p>
<p>Nierozpuszczalne w wodzie, a rozpuszczalne w NaOH i NaHCO_3: Wysokomolekularne kwasy i elektronjemnie podstawione fenole.</p>
<p>Nierozpuszczalne w wodzie i NaHCO_3, a rozpuszczalne w NaOH: Fenole pierwszo- i drugorzędowe sulfonamidy, pierwszo- i drugorzędowe nitrozwiązki alifatyczne, imidy, tiofenole.</p>
<p>Nierozpuszczalne w wodzie, a rozpuszczalne w rozcieńczonym HCl: Aminy (za wyjątkiem dwuarylo i trójaryloamin), hydrazyny oraz niektóre trzeciorzędowe amidy.</p>
<p>Nierozpuszczalne w wodzie, NaOH i HCl, ale zawierające S lub N: Trzeciorzędowe nitrozwiązki, trzeciorzędowe sulfonamidy, amidy, azozwiązki, nityle, azotany, siarczany, sulfony, siarczki itp.</p>
<p>Nierozpuszczalne w wodzie, NaOH i HCl, rozpuszczalne w H_2SO_4: Alkohole, aldehydy, ketony, estry, etery, alkeny, alkiny i polialki- lobenzeny.</p>
<p>Nierozpuszczalne w wodzie, NaOH, HCl i H_2SO_4: Aromatyczne i alifatyczne węglowodory i ich chlorowoopochodne, etery dwuarylowe i związki perfluorowane takie jak: perfluoroalkohole, -estry, -ketony itd.</p>

3. Analiza grup funkcyjnych;

- badanie własności kwasowo-zasadowych próbki (najlepiej jest wykonać od razu miareczkowanie potencjometryczne, które oprócz wartości równoważnika neutralizacji - NE, daje również dosyć dokładne wartości pK);

- badanie rozpuszczalności w wybranych układach rozpuszczalników (woda, eter, wodny roztwór NaOH, wodny roztwór NaHCO_3 , rozcieńczony kwas solny, stężony kwas siarkowy). Stwierdzenie rozpuszczalności bądź nierozpuszczalności w tych rozpuszczalnikach pozwala na wstępną klasyfikację substancji. W tabeli 6.1/I przedstawiono zależność rozpuszczalności substancji organicznych od ich przynależności do określonych grup funkcyjnych;

- pomiary spektroskopowe;
- reakcje charakterystyczne (typowe reakcje dla określonych grup funkcyjnych przedstawiono w rozdziale 4);
- ilościowa i jakościowa analiza elementarna (metodami mikroanalizy elementarnej lub z masowej spektrometrii);
- oznaczenie masy cząsteczkowej wybraną metodą (jedną lub kilkoma).

Oznaczenie to nie jest konieczne, jeżeli otrzymujemy masę cząsteczkową z widma masowego, lub jeżeli budowa związku może być ustalona tylko przy zastosowaniu innych metod.

4. Końcowa identyfikacja badanej substancji;

- wyciągnięcie logicznych wniosków z wszystkich wykonanych prób,
- porównanie substancji badanej z substancją wzorcową (np. oznaczenie temperatury topnienia mieszaniny, porównanie widma w podczerwieni, porównanie widma masowego, porównanie własności chromatograficznych w różnych układach faza stała - faza ruchowa itp.),
- wykonanie odpowiednich pochodnych i porównanie ich własności fizycznych z danymi literaturowymi (temperatura topnienia). Sposób ten stosuje się obecnie niezwykle rzadko i przeważnie tylko w laboratoriach nie posiadających aparatury do pomiarów spektroskopowych,
- wykonanie niezależnej syntezy związku organicznego o strukturze takiej, jaką znaleziono dla substancji badanej i porównanie ich własności fizykochemicznych. Sposób ten jest stosowany czasami do potwierdzenia struktury badanej substancji, jeżeli jest ona związkiem dotychczas w literaturze nieopisanym.

Z powyższego zestawienia można odnieść ogólne wrażenie, że wykonanie identyfikacji nieznannej substancji organicznej wymaga od eksperymentatora wykonania prawie nieskończonej ilości prób. Na szczęście tak nie

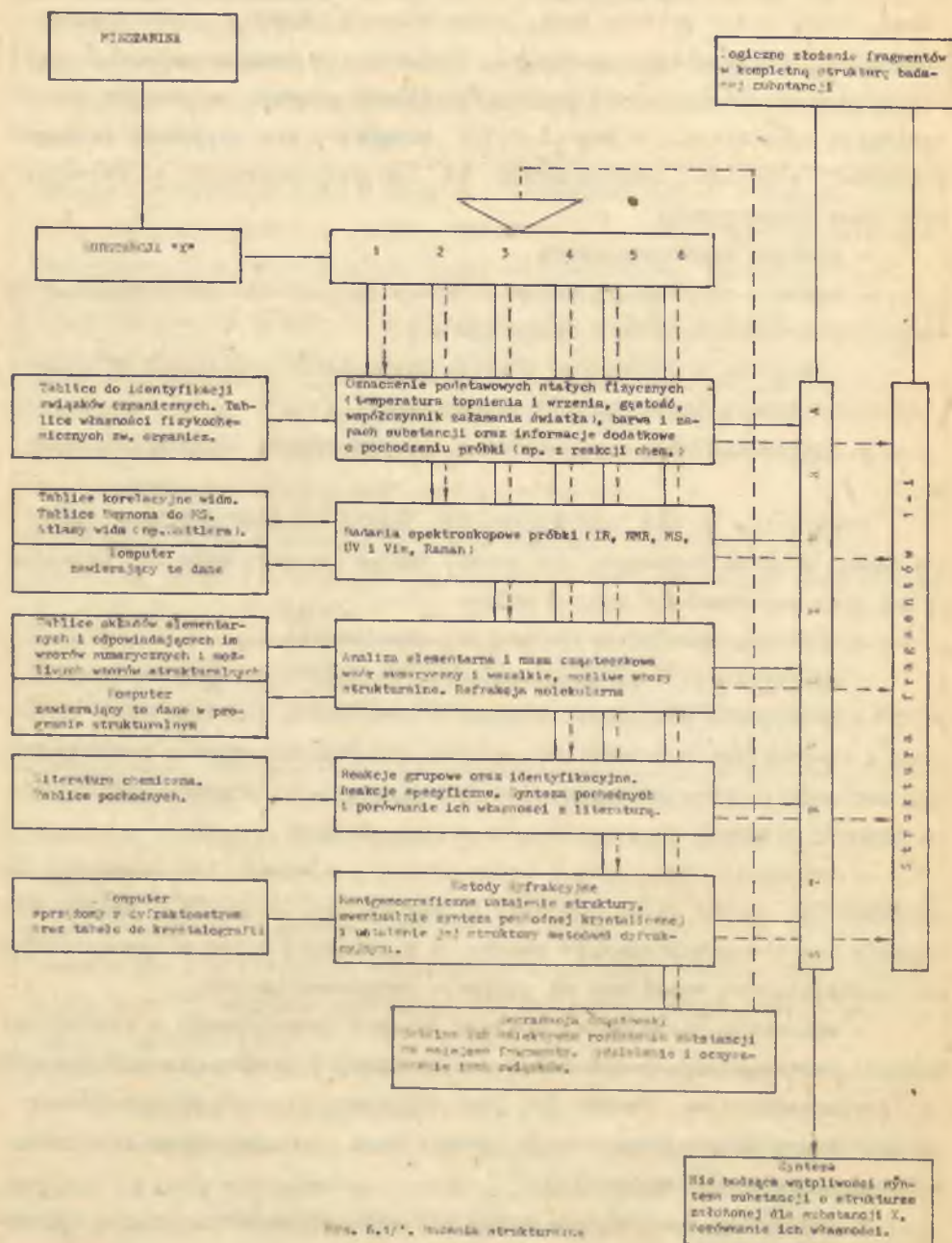


Fig. 5.1/1. Metoda strukturalna

jest. Jeżeli bowiem za N uznamy ilość dowodów przemawiających za określoną strukturą badanego związku organicznego, to do jego identyfikacji jest konieczne i wystarczające przedstawienie $N+1$ dowodów strukturalnych. Jest to o tyle ważne, że pozwala zawsze na rezygnację ze znacznej części przeprowadzanych lub planowanych badań, o ile nie jest to konieczne z innych względów (np. do szerszego opisu interesujących własności fizykochemicznych badanej substancji). Odstępstwem od tej reguły jest rentgenografia strukturalna, która umożliwia wyznaczenie dokładnej struktury badanego związku bez żadnych dodatkowych pomiarów pod warunkiem, że dysponuje się dobrze ukształtowanym kryształem. Jednak i w tym przypadku posiadanie wstępnej struktury, a nawet tylko jej fragmentów (uzyskanych w wyniku zastosowania innych metod badawczych) może znakomicie ułatwić pracę rentgenografowi.

Jak już o tym wspomniano, strukturę można przyjąć za udowodnioną, jeżeli dysponuje się minimalną ilością dowodów popartych jednym dodatkowym dowodem. To nie wyjaśnia jeszcze, którym pomiarom i badaniom dać pierwszeństwo, aby rozwiązanie problemu strukturalnego zajęło jak najmniej czasu i było optymalne pod względem zastosowanych środków, a jak się można domyślić w każdym przypadku można takie optimum określić. Naszym zdaniem najbardziej optymalne rozwiązanie tego przedsięwzięcia przedstawia rys. 6.1/1.

Oczywiście przy rozwiązywaniu problemów strukturalnych nie można się kierować tego typu schematem w sposób bezwzględnie ścisły, a wręcz przeciwnie - należy zachować dużą elastyczność postępowania i wnioskowania. Bardzo często warunki brzegowe z góry określają kolejność wykonywanych oznaczeń. Na przykład, jeżeli dysponuje się miligramową próbką badanej substancji, zawsze należy dać pierwszeństwo metodom, które nie wymagają dużych ilości związku, a więc metodom spektroskopowym, submikroanalizie elementarnej, czy metodom dyfrakcyjnym, a całkowicie zrezygnować z metod chemicznych oraz oznaczania innych stałych fizycznych. Podobnie w przypadku posiadania jakichkolwiek przesłanek o badanej strukturze (znajomość reakcji organicznej i znana struktura substratów, znajomość pochodzenia próbki, np. związek wydzielony z hydrolyzatu białkowego prawdopodobnie jest aminokwasem itp.) znacznie lepiej jest zacząć badania od metod dających duży ładunek informacji, a

więc od metod spektroskopowych. Dopiero w miarę kolejnych niepowodzeń rozszerza się krąg poszukiwań na inne metody badawcze, pamiętając o tym, aby w każdym etapie dokonywać wyczerpującej analizy uzyskanych wyników. Należy również zaznaczyć, że wbrew powszechnemu mniemaniu wykonanie pełnego cyklu badań strukturalnych niekoniecznie musi się kończyć poprawnym ustaleniem struktury. Zdarza się to szczególnie często podczas badania związków o dużych cząsteczkach. W takim przypadku stosuje się zwykle degradację cząsteczki metodami chemicznymi z użyciem odczynników, których działanie jest dobrze poznane, a następnie bada się poszczególne fragmenty i po ustaleniu ich struktur próbuje się złożyć z nich kompletną budowę całej cząsteczki, kierując się przy tym logicznym wnioskowaniem. W takich przypadkach bardzo ładnym ukoronowaniem tych badań jest wykonanie syntezy badanego związku w reakcjach, których przebieg nie budzi żadnych wątpliwości.

Jeżeli laboratorium nie dysponuje aparaturą do badań spektroskopowych, to konieczne jest zastępowanie wyłącznie metod chemicznych partych prostymi oznaczeniami stałych fizycznych, takich jak temperatura topnienia, temperatura wrzenia, współczynnik załamania światła, gęstość i skręcalność (dla substancji ciekłych i stałych). W tych przypadkach konieczna jest również ilościowa analiza elementarna i oznaczenie masy cząsteczkowej. Za pomocą tych danych udaje się najczęściej wybrać od kilku do kilkunastu struktur, z których można wybrać najbardziej prawdopodobną. Ostatecznego potwierdzenia dokonyuje się przez wykonanie niezależnej syntezy i porównanie własności związku badanego i otrzymanego w drodze syntezy, bądź przez odnalezienie takiej struktury w literaturze chemicznej i porównanie własności zmierzonych z literaturowymi. Ponieważ sposób ten był dawniej często stosowany, jest wiele bardzo obszernych tablic związków organicznych uszeregowanych według wzrastającej temperatury topnienia lub wrzenia. W tabelach tych zebrane są także informacje dodatkowe, takie jak barwa, zapach, współczynnik załamania światła, gęstość, skręcalność oraz temperatury topnienia odpowiednich pochodnych. Celowość stosowania temperatury topnienia pochodnych w analizie jakościowej polega na tym, że jest mało prawdopodobne, aby dwa związki o tej samej temperaturze topnienia, miały takie same pochodne również o identycznych temperaturach

topnienia. Na przykład aldehydy o-jodobenzoesowy i e-metoksybenzoesowy oraz piperonal mają temperatury topnienia 37-38 °C, a ich semi-karbazony (pochodne) mają temperatury topnienia odpowiednio 206, 215 i 234 °C, co umożliwia ich łatwe odróżnienie. W bardzo rzadko występujących przypadkach zgodności temperatur topnienia pochodnych, wykonuje się dodatkowo inne pochodne (np. dla opisanych wyżej związków można jeszcze otrzymać p-nitrofenylohydrazony, 2,4-dwunitrofenylohydrazony, oksymy itd.) co stanowi mocne potwierdzenie struktury.

Obecnie obserwuje się tendencję do rozwiązywania problemów strukturalnych za pomocą komputerów, co jak się wydaje znajduje niebawem duże zastosowanie w codziennej praktyce laboratoryjnej. W najprostszym przypadku polega to na zebraniu w pamięci komputera wszystkich widm poznanych związków organicznych (największe znaczenie będą tu miały widma w podczerwieni i widma masowe, które są bogato ustrukturyzowane i prawdopodobnie zawierają wszystkie informacje potrzebne do określenia budowy związku organicznego, ale nie potrafimy tych informacji odczytać). Wykonanie widma badanej substancji w spektrometrze sprzężonym z komputerem pozwala na szybkie odszukanie substancji o identycznym widmie, a więc i znalezienie poszukiwanej struktury. Oczywiście w przypadku braku takiego widma w pamięci komputera nie będzie to możliwe, ale za to można przez porównanie podobnych fragmentów z widm różnych związków organicznych wyszukać co najmniej kilka prawdopodobnych struktur. Biorąc pod uwagę czas uzyskania informacji można spodziewać się prawdziwej rewolucji w analizie organicznej. Wymaga to jednak gigantycznej pracy chemików i programistów. Już obecnie są opracowane programy umożliwiające identyfikację substancji organicznej, jeżeli należy ona do zbioru kilku tysięcy związków, których widma są zapisane w pamięci komputera.

6.1.1. Ilościowa i jakościowa analiza elementarna

Większość metod niezbędnych do wykonania analizy organicznej została już omówiona w poprzednich rozdziałach. Wprawdzie z niektórych z nich (szczególnie spektrometria masowa) można określić skład elementarny (zawartość pierwiastków) związku organicznego, to jednak metody

te nie mogą całkowicie zastąpić konieczności wykonania ilościowej i jakościowej analizy elementarnej. Analiza elementarna np. daje dość dokładną informację o zanieczyszczeniu związku organicznego związkami zawierającymi heteroatomy, co niekoniecznie musi wynikać z pomiaru widna masowego. Analiza elementarna jest również niezastąpiona w przypadku, gdy w widmie masowym nie występuje jon macierzysty, a do ustalenia struktury konieczne jest wyznaczenie wzoru sumarycznego.

Ponieważ w każdym laboratorium chemii organicznej jest na ogół pracownia ilościowej analizy elementarnej, bardzo rzadko chemik musi wykonywać to oznaczenie samodzielnie. Jest to ważne choćby z tego względu, że do poprawnego oznaczenia ilościowego zawartości pierwiastków organicznych jest potrzebna znaczna wprawa oraz posiadanie standardowej aparatury i wielokrotnie sprawdzonej metodyki postępowania. Z drugiej strony obecny postęp w metodach ilościowej analizy elementarnej umożliwia oznaczenie z dużą dokładnością (poniżej 0,2% błędu) zawartości procentowej poszczególnych pierwiastków przy miligramowym zużyciu badanej substancji, co stawia pod znakiem zapytania konieczność i celowość stosowania jakościowej analizy elementarnej, do wykonania której potrzeba zwykle około 1 g substancji, a której wyniki nie są wcale zbyt pewne. Zwykle po oznaczeniu zawartości węgla i wodoru (co wykonuje się w jednej aparaturze) można się łatwo zorientować czy badany związek zawiera heteroatomy. W takim przypadku próby ilościowego oznaczenia heteroatomów Cl, Br, S, P wymagają zwykle takiej samej ilości czasu, co jakościowe oznaczenie tych pierwiastków, a z pewnością wymagają znacznie mniejszych ilości substancji i uzyskane wyniki są bardziej przekonujące i komunikatywne. Z tych względów poświęcimy metodom analizy jakościowej bardzo niewiele miejsca, ograniczając się wyłącznie do najprostszych oznaczeń.

A. Jakościowa analiza elementarna

Istotą jakościowej analizy elementarnej jest destrukcja związku organicznego z użyciem energetycznych odczynników i w drastycznych warunkach. Powoduje to przekształcenie się większości heteroatomów w odpowiednie aniony, które wykrywa się metodami znanymi z jakościowej analizy nieorganicznej. Najprostszą i najbardziej godną polecenia jest

tu reakcja stapiania z sodem. Stapianie z sodem powoduje, że związek organiczny rozkłada się według schematu reakcji:



Wykonanie oznaczenia

Około 50 mg substancji umieszcza się w niewielkiej próbówce, po czym dodaje kawałek sodu (wielkości ziarnka grochu) i ogrzewa początkowo łagodnie, a w końcu bardzo energicznie, doprowadzając do całkowitego rozkładu substancji (najlepiej jest ogrzać próbkę aż do czerwoności). Gorącą jeszcze próbkę wkłada się szybko do zlewki zawierającej około 15 ml wody destylowanej, co powoduje jej pęknięcie, któremu towarzyszy zwykle niewielka eksplozja spowodowana reakcją nieprzereagowanego sodu z wodą (okulary ochronne!). Następnie miesza się zawartość zlewki tą samą próbką, co prowadzi do starannego wypłukania soli nieorganicznych, po czym zawiesinę poddaje się sączeniu i jeżeli przesącz jest bezbarwny lub lekko żółtawy, pozostawia się go do dalszych badań. W przypadku, gdy roztwór jest zabarwiony na brązowo, należy stapianie powtórzyć, ponieważ nie zaszła całkowicie reakcja rozkładu.

1. Wykrywanie siarki

Próbkę roztworu zadaje się kilkoma kroplami octanu ołowiowego i ogrzewa do wrzenia przez kilka minut. W razie obecności siarki początkowo biały osad wodorotlenku ołowiu przechodzi w czarny osad siarczku ołowiowego.

2. Wykrywanie chlorowca

Próbkę roztworu ogrzewa się kilka minut do wrzenia, zakwaszając ją uprzednio kilkoma kroplami stężonego kwasu azotowego (jeżeli w roztworze są jony CN^- , SCN^- i S^{2-} , to ta operacja powoduje ich usunięcie), a następnie zadaje kilkoma kroplami roztworu azotanu srebra. Wytrącony biały lub lekko żółtawy osad świadczy o obecności chlorowca. Rodzaj chlorowca można stwierdzić badając rozpuszczalność osadu w rozcieńczonym i stężonym NH_4OH (chlorek srebra łatwo rozpuszczalny, bromek trudno w rozcieńczonym i łatwo w stężonym, a jodek trudno rozpuszczalny w stężonym NH_4OH), lub lepiej wykonując oddzielną próbę z wodą chlorową (dodanie do próbki roztworu kilku kropli chloroformu, po czym po kropli wodę chlorową). Zabarwienie warstwy chloroformowej na fioletowo świadczy o obecności jodu, na czerwono-brązowo - bromu, a brak zabarwienia świadczy o obecności chloru. Jeżeli można przypuszczać, że związek organiczny zawiera różne chlorowce, to należy zastosować odpowiednią metodę ich identyfikacji, która powinna być znana z chemii nieorganicznej.

Obecność fluoru można stwierdzić za pomocą reakcji z nasyconym roztworem chlorku wapniowego. W tym celu próbkę roztworu po stopieniu z sodem zakwasza się kilkoma kroplami kwasu octowego, po czym odparowuje do połowy jej pierwotnej objętości i po ochłodzeniu zadaje kilkoma kroplami nasyconego roztworu chlorku wapniowego. Wydzielenie się natychmiastowe (lub po kilku godzinach) galaretowatego osadu chlorku wapnia świadczy o obecności fluoru.

3. Wykrywanie azotu

Próbkę alkalicznego przesącza po stopieniu z sodem zadaje się kilkoma kroplami nasyconego roztworu siarczanu żelazawego, po czym ogrzewa kilkanaście sekund, a następnie zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym lub siarkowym. Błękitne zabarwienie i wydzielający się po pewnym czasie osad błękitu pruskiego, świadczy o obecności azotu. Jeżeli zabarwienie nie wystąpi natychmiast, należy dodać do tego roztworu jeszcze kilka kropli 5-proc. chlorku żelazowego. Jeżeli i w tym przypadku nie wystąpi niebieskie lub niebieskozielone zabarwienie, to próbka prawdopodobnie nie zawiera azotu.

4. Wykrywanie fosforu

1 ml roztworu po stopieniu z sodem zakwasza się bardzo ostrożnie 3 ml kwasu azotowego o gęstości 1,5 (dymiący), a następnie ogrzewa pod wyciągiem kilka minut. Po ochłodzeniu dodaje się ostrożnie 1 ml roztworu molibdenianu amonowego i pozostawia w statywie. Wytrącający się natychmiast lub po pewnym czasie żółty, krystaliczny osad fosforomolibdenianu świadczy o obecności fosforu.

Należy przy omawianiu elementarnej analizy jakościowej starannie analizować wyciągane wnioski (bardzo łatwo jest tu popełnić zasadniczy błąd), na podstawie których dokonuje się przecież wykluczenia z grona związków poszukiwanych wszystkich substancji, nie odpowiadających wynikom analizy elementarnej. Jako zasadę przyjmuje się, że wynik pozytywny jakiegokolwiek oznaczenia jest dowodem wystarczającym, wynik negatywny natomiast jest zaledwie przypuszczeniem nieobecności wykrywanego pierwiastka w związku organicznym.

W przypadku stapiania z sodem substancji łatwo lotnych lub silnie (np. wybuchowo) reagujących, stosuje się specjalną procedurę, która polega na wymieszaniu 50-100 mg badanej substancji z 200-400 mg glukozy (czada), po czym dodaje się kilka drobnych ziarenek sodu i stapia analogicznie, jak to zostało opisane wyżej.

B. Ilościowa analiza elementarna

W zasadzie są dwa powody, dla których chemik organiczny jest zmuszony korzystać z wyników analizy elementarnej. Po pierwsze: tradycyjnie wyniki analizy elementarnej stanowią potwierdzenie struktury związku otrzymanego w laboratorium w wyniku reakcji, której przebieg i substraty są znane, wobec czego można oczekiwać ściśle określonej struktury. W wyniku np. acetylowania aniliny uzyskuje się acetanilid, czego można być prawie pewnym, nawet przy założeniu, że anilina nie jest związkiem dotychczas znanym, wystarczy bowiem zastosować analogię

w stosunku do podobnej reakcji innych amin pierwszorzędowych. W tym przypadku wyniki analizy elementarnej przedstawia się zwykle w sposób następujący:

Dla C_8H_9NO (135,16) - obliczono: 71,10% C, 6,71% H, 10,37% N
znaleziono: 71,2% C, 6,7% H, 10,4% N

Jak to widać z przykładu, wyniki analizy elementarnej potwierdzają oczekiwaną strukturę związku.

W innym przypadku od wyników analizy elementarnej oczekujemy odpowiedzi na pytanie jaka jest struktura (wzór sumaryczny) nieznanego związku organicznego.

Dla zilustrowania tego zagadnienia posłużymy się tymi samymi (przedstawionymi wcześniej) wynikami analizy elementarnej, zakładając że nie wiemy, iż badaną substancją jest acetanilid. Wykonane obliczenia i sposób rozumowania przedstawiono dalej.

Pierwiastek	%	masa atom.	Ilość gat.	Liczba atomów		
C	71,2 :	12,01 =	5,93	} : 0,735	8	
H	6,7 :	1,008 =	6,65			8,06
N	10,4 :	14,008 =	0,74			9,05
O	11,7 :	16,00 =	0,735			0,99
						1,00

Ponieważ dokładne oznaczenie zawartości procentowej tlenu w związkach organicznych sprawia znaczne trudności, określa się jego zawartość z różnicy 100% - zawartość procentowa pozostałych pierwiastków. Otrzymany wynik oznacza, że wzór sumaryczny badanej substancji należy do szeregu $(C_8H_9NO)_x$. Jeżeli teraz oznaczymy masę cząsteczkową na przykład metodą krioskopową i powiedzmy wyniesie ona 140, to wynika z tego, że wzór sumaryczny badanej substancji wynosi C_8H_9NO . Dla tego wzoru można znaleźć w tablicach zawierających wszystkie możliwe wzory strukturalne w zależności od wzoru sumarycznego i analizy elementarnej, odpowiadające mu struktury. Inna metoda postępowania przy interpretacji wyników analizy elementarnej polega na obliczeniu ilości tzw. miejsc nienasyceń (podwójne wiązanie C=C, pierścień, potrójne wiązanie itd.). Ilość miejsc nienasyceń oblicza się z następującego wzoru:

$$U = \frac{2 + \sum n_i (w_i - 2)}{2}$$

gdzie U - ilość miejsc nienasyceń,
 n_i - ilość atomów pierwiastka i,
 w_i - wartościowość pierwiastka i.

Dla opisanego przykładu C_8H_9NO ilość miejsc nienasyceńia będzie wynosiła:

$$U = \frac{2 + 8(4-2) + 9(1-2) + 1(3-2) + 1(2-2)}{2} = 5$$

Znając wzór acetanilidu nietrudno zauważyć, że odpowiada to rzeczywistości (formalnie 3 podwójne wiązania w pierścieniu benzencowym, 1 miejsce nienasyceńia związane z obecnością pierścienia i miejsce nienasyceńia pochodzące od grupy $C=O$). Nie należy chyba dodawać, że wiązania $C\equiv C$ czy $C\equiv N$ mają po dwa miejsca nienasyceńia.

Przy wyciąganiu wniosków strukturalnych na podstawie analizy elementarnej należy zawsze pamiętać o tym, że nawet najdoskonalsze metody oznaczania zawartości procentowej pierwiastków w związku organicznym są obciążone pewnym błędem. Można łatwo udowodnić, że dla cząsteczek o niewielkich masach cząsteczkowych oznaczenie zawartości procentowej pierwiastków nie wymaga takiej dokładności, jak dla związków o dużych masach cząsteczkowych. Na przykład dla alkanów o wzorze ogólnym C_nH_{2n+2} różnica między zawartością procentową poszczególnych członów szeregu homologicznego szybko maleje (metan 75% C, etan 80% C, propan 81,8% C, butan 82,8% C itd.), aby dla nieskończonego (węglowodór $n \rightarrow \infty$) osiągnąć 85,7% C.

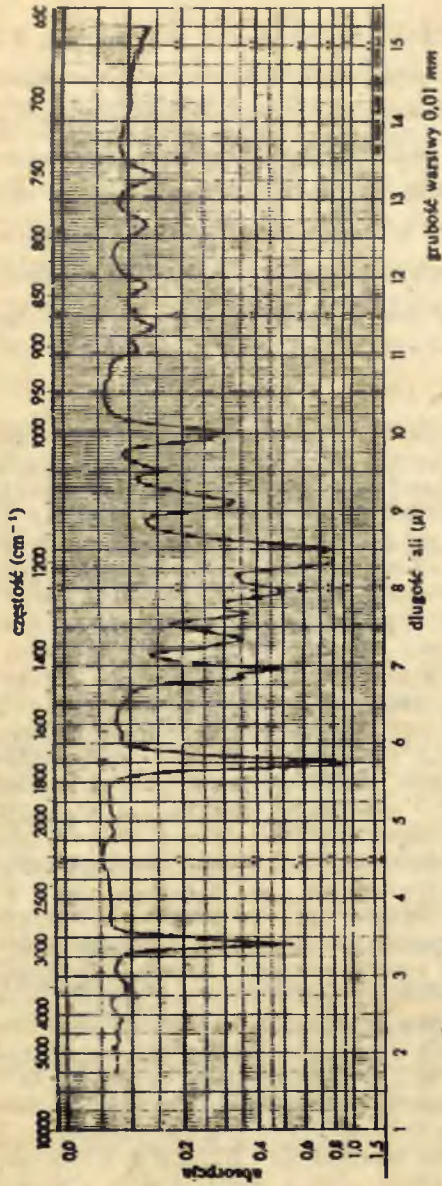
Jak już o tym wspomniano, chemik nie wykonuje na ogół ilościowej analizy elementarnej i korzysta z usług wyspecjalizowanej pracowni wykonującej tego typu oznaczenia. W większych ośrodkach badawczych pracownie analizy elementarnej wykonują zwykle wiele różnorodnych oznaczeń, takich jak: oznaczenie procentowej zawartości węgla i wodoru, azotu, fosforu, siarki, fluoru, chloru, bromu, jodu, niektórych metali, a nawet tlenu. Niektóre z tych pracowni wykonują również wiele innych oznaczeń ilościowych, takich jak: oznaczenie grup acetylowych, alkoksylowych, C-metylowych, N-metylowych, I-rz. aminowych, hydroksylowych, oznaczenie liczby bromowej i jodowej, aktywnego wodoru, mikrowodornienia ilościowego itp. Z tych powodów żadna ze stosowanych metod ilościowej analizy elementarnej i ilościowej analizy grup funkcyjnych nie będzie w tym skrypcie omówiona.

6.2. Przykłady identyfikacji związków organicznych

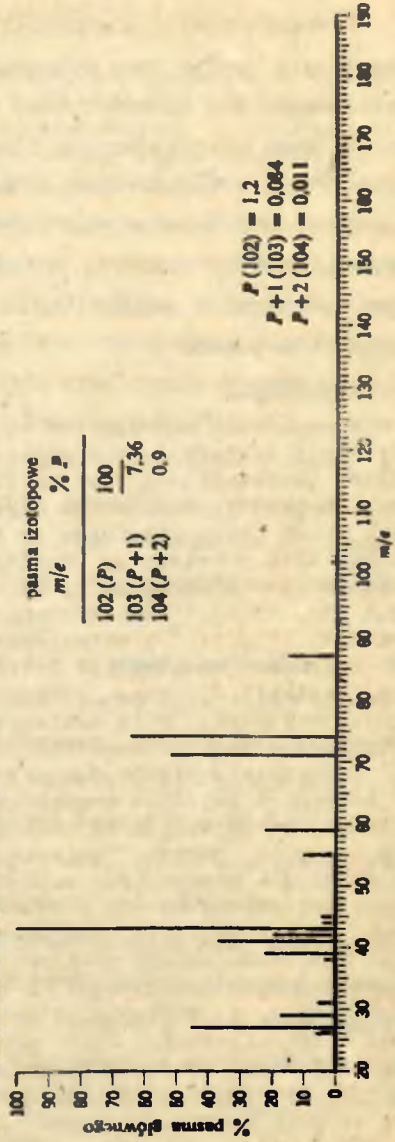
Ponieważ nie sposób omówić wszystkich możliwych przypadków, które występują zwykle przy wykonywaniu identyfikacji nieznanego związku organicznego, dla zilustrowania tego zagadnienia posłużymy się dodatkowo kilkoma przykładami o różnej skali trudności. Przykłady te zawierają również błędne sposoby rozumowania, częste występujące w rozwiązywaniu zagadnień strukturalnych w codziennej praktyce laboratoryjnej, a które wynikają z ograniczonej zawsze wiedzy eksperymentatora lub wskutek zasugerowania się jakąś prawdopodobną strukturą przyjętą "a priori".

Przykład 1

W magazynie cdczynników chemicznych uległa zniszczeniu etykieta na słoju zawierającym białą substancję krystaliczną. Oznaczona temperatura topnienia tej substancji wynosiła 113-113,5 °C, co wskazuje na to, że jest to substancja czysta. Załóżmy, że jest to preparat handlowy, wobec tego powinien to być związek dobrze znany i opisany w literaturze chemicznej. Dlatego też przejrzyliśmy tabelę temperatur topnienia do identyfikacji związków organicznych (Kalendarz Chemika t.I str. 1386), skąd wybraliśmy następujące związki o temperaturze topnienia 113,114 °C: antypiryna, amid benzilooctowy, 1-bcnylen, kwas c-fenoksybenzoowy, 2-bromo-p-nitrofenol, dwubenzoilu jednooksym, acetanilid, kwas o-benzylobenzoowy, czterometylpirrol, 2,7-dwuchloronaftalen, kwas dwufenylc-2-karboksylowy, 2,4-dwunitrofenol, 2-fenylbenzotiazol, m-nitroanilina, p-nitrodwufenyl i p-nitrofenol. Następnie wypisano dla wszystkich związków ich własności (z tabeli własności związków organicznych - Kalendarz Chemika t.I str. 792 i dalsze), co pozwoliło na wyeliminowanie większości z nich ze względu na barwę i zapach. Ponieważ na denku słoika zauważono znak firmowy POCh, dla pozostałych związków sprawdziliśmy czy figurują one w katalogu tej firmy. Na tej podstawie okazało się, że może to być antypiryna lub acetanilid, ponieważ inne związki nie były wymienione w tym katalogu. Po tym stwierdzeniu oznaczone temperatury topnienia mieszanin badanej substancji z domieszką oryginalnej antypiryny w jednym przypadku, a w drugim z domieszką oryginalnego acetanilidu. Ponieważ druga mieszanina nie wykazała depresji temperatury topnienia można stwierdzić, że badanym związkiem jest acetanilid. Dowodem na to może być stwierdzenie słabej rozpuszczalności badanej próbki w wodzie, co jest zgodne z danymi literaturowymi (Kalendarz Chemika t.I str. 797 i 833), gdzie dla acetanilidu znaleźliśmy 0,55 g w 100 g wody (25 °C), a dla antypiryny odpowiednio 134 g w 100 g wody (20 °C). Dalszych dowodów może dostarczyć porównanie widm spektroskopowych badanej próbki i wzorca, co jednak w tym przypadku nie jest bezwzględnie konieczne.

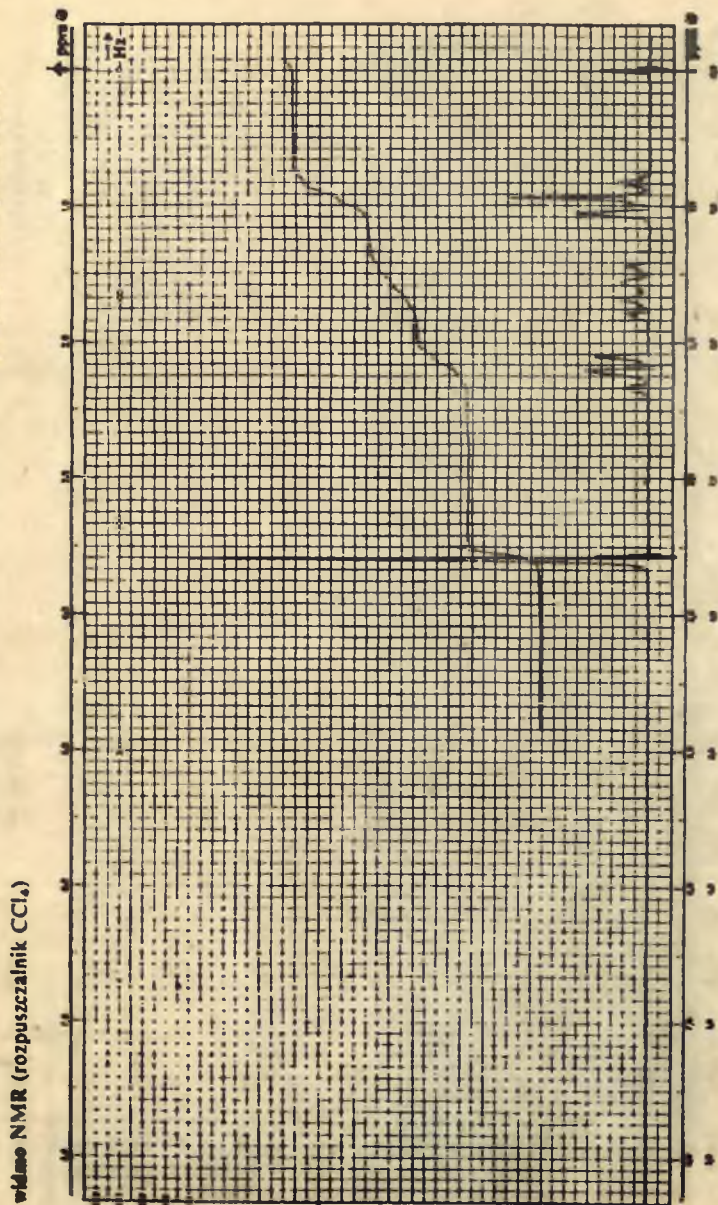


widmo masowe (następia względne)

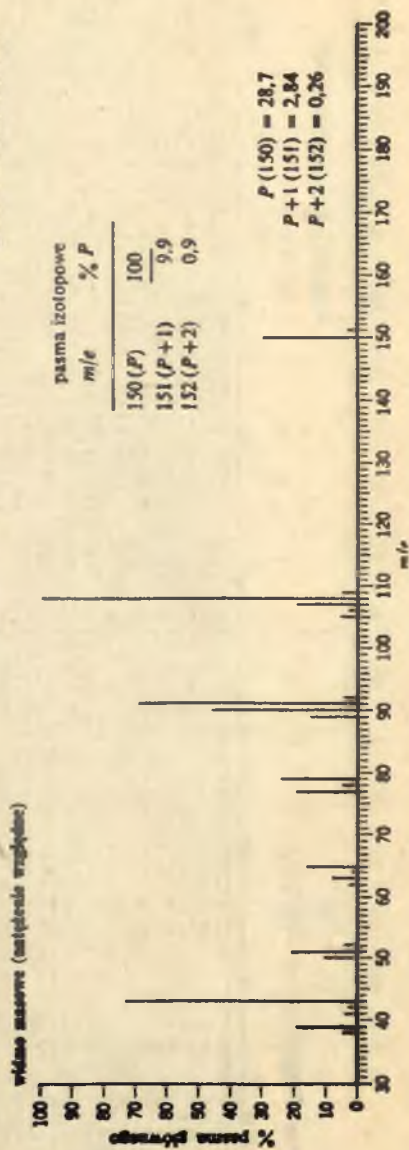
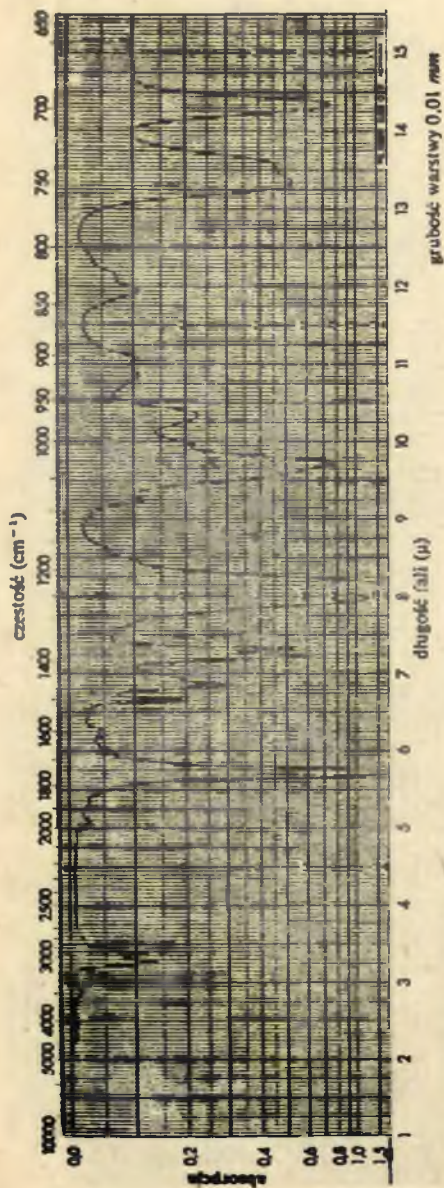


widmo w modifolacie

widmo NMR (rozpuszczalnik CCl_4)



Rys. 6.2/1. Zestaw widm do przykładu 2



widmo w podskalażeniu

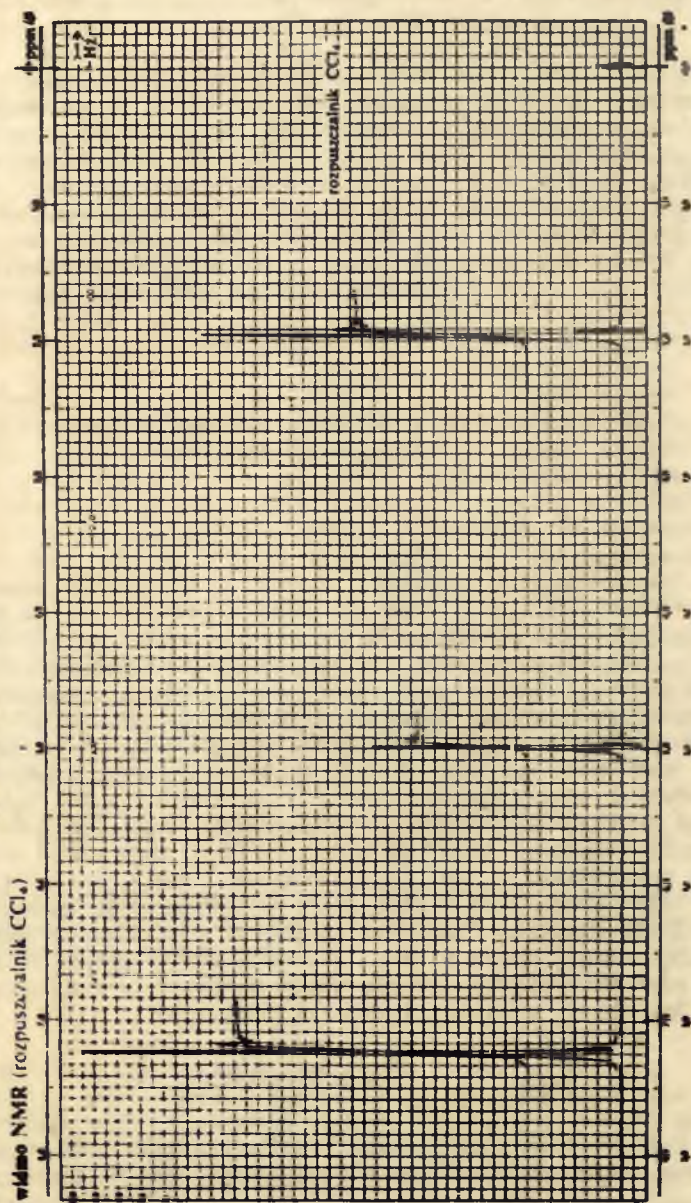
$\lambda_{\text{ROH}}^{\text{max}}$	ϵ_{max}
268	101
264	158
262	147
257	194

252 153

248 (s) 109

243 (s) 78

(s) = garb



Rys. 6.2/2. Zestaw widm do przykładu 3

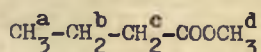
Należy zwrócić uwagę na fakt, że w tym konkretnym przypadku wykonanie tylko jednego widma masowego (co trwa zwykle kilka minut) rozwiązuje problem natychmiast, ponieważ uzyskaną w ten sposób taką masę cząsteczkową i wzór sumaryczny ma tylko acetylanilid.

Przykład 2

W butelce pozbawionej etykiety znajdowała się bezbarwna ciecz o przyjemnym owocowym zapachu. Próbkę 5 g cieczy przedestylowano pod normalnym ciśnieniem i okazało się, że ponad 90% cieczy przedestylowało w temperaturze wrzenia 102-102,5 °C. Zmierzony współczynnik załamania światła dla przedestylowanej cieczy wyniósł 1,3875 (n_D^{20}). Z tabeli temperatur wrzenia częściowej spotykanych związków organicznych (np. Kalendarz Chemika t.I str 1414) wybrano następujące związki o tej temperaturze wrzenia i jednocześnie z tabeli własności związków organicznych wypisano wartości n_D^{20} oraz niektóre własności charakterystyczne (zapach):

allilu jodek	-	
2-metylobutanol-2	1,4052	
dwuetyloketon	1,3122	
aldehyd krotonowy	1,4362	Ostra, owocowa woń.
maślan metylu	1,3879	Woń renet.
metylopropyloketon	1,3902	
propylu jodek	1,5055	
pinakolinowy alkohol	1,4148	
acetal	1,3819	

Z wynotowanych własności wynika, że tylko dwa związki mają zbliżoną wartość n_D^{20} , przy czym dla maślanu metylu oprócz dobrej zgodności współczynnika załamania światła, jakościowo zgodny jest również zapach. Wobec tego tytułem próby założono, że badaną substancją jest maślan metylu. Ponieważ nie dysponowano próbką oryginalnego maślanu metylu, nie można było dokonać ostatecznego potwierdzenia tego przypuszczenia przez porównanie widm w podczerwieni próbki i wzorca. Wobec tego wykonano komplet widm spektroskopowych (IR, NMR, MS), których analiza przedstawiona poniżej, potwierdziła założoną strukturę badanej substancji. Widmo w podczerwieni wykazywało bardzo charakterystyczną absorpcję przy 2950 cm^{-1} (CH alifatyczne) oraz 1740 cm^{-1} (grupa karbonylowa). Dwa najsilniejsze pasma w pozostałej części widma, leżące przy 1175 i 1195 cm^{-1} przypisano na podstawie tabeli korelacyjnej, drganiom fragmentu C-O-C w estrach. Pozostałych pasm nie interpretowano. Widmo ^1H NMR składało się z czterech grup sygnałów o integracji 3:2:2:3, co odpowiada dokładnie cząsteczce maślanu metylu. Sygnały te zinterpretowano następująco:



i dla δ 0,93 (triplet trzech protonów grupy CH_3^a pochodzący od rozczepienia sygnału grupy metylowej przez dwa sąsiednie protony b), dla δ 1,65 (multiplet dwóch protonów grupy CH_2^b powstały w wyniku sprzężenia tych protonów z sąsiednimi protonami a i c), dla δ 2,25 (triplet dwóch protonów grupy CH_2^c powstały w wyniku sprzężenia tych

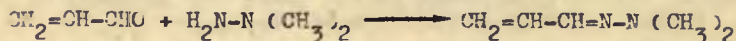
protonów z sąsiednimi protonami b). Wszystkie stałe sprzężenia są do siebie zbliżone i wynoszą $J = 7$ Hz. Przy δ 3,60 leży sygnał najbardziej odsłoniętych protonów grupy CH_3 leżącej przy grupie karbonylowej. Wprawdzie podobnego widma można by oczekiwać dla metylopropyloketonu, ale przesunięcia chemiczne poszczególnych protonów leżałyby w innym polu (porównać z danymi literaturowymi). W widmie masowym słabe pasmo macierzyste przy 102 potwierdza masę cząsteczkową założonej struktury. Niestety z powodu słabej intensywności nie udało się odczytać z wystarczającą dokładnością natężeń P+1 i P+2, co uniemożliwiło znalezienie wzoru sumarycznego. Jednak po przeglądnięciu reguł rozpadu estrów w spektrometrii masowej z widma masowego znajdujemy z łatwością dalsze informacje potwierdzające założoną strukturę. Silne pasmo 71 ($102 - 71 = 31$) pochodzi najprawdopodobniej od fragmentu CH_3O (31), który wskazuje na ester metylowy. Najsilniejsze pasmo przy 43 może stanowić pasmo pochodzące od grupy propylowej (lub izopropylowej), a pasmo 59 może pochodzić od fragmentu CH_3OCO . Wszystkie widma przedstawiono na rys. 6.2/1.

Przykład 3

W wyniku syntezy wykonanej ściśle według przepisu preparatywnego otrzymano octan benzylu. Preparat wykazywał takie same stałe fizyczne, jak znalezione w literaturze (temp. wrzenia, n_D^{20} i d_4^{20}), jednak dla upewnienia się wykonano dodatkowo widma IR i ^1H NMR, które przedstawiono na rys. 6.2/2. Widma te potwierdziły w sposób jednoznaczny budowę produktu. Ich interpretację pozostawiamy czytelnikowi.

Przykład 4

W wyniku nie opisanej dotychczas w literaturze chemicznej reakcji akroleiny z N,N-dwumetylohydrazyną otrzymano jednorodną ciecz dla której $n_D^{20} = 1,4269$ i $d_4^{20} = 0,8696$. Znając przebieg reakcji pochodnych hydrazyny z aldehydami i ketonami, można było oczekiwać następującej reakcji:



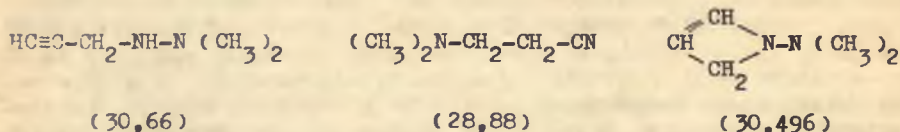
Ponieważ w takich przypadkach konieczne jest wykonanie analizy elementarnej (wymaga tego większość czasopism chemicznych), wobec tego oznaczono zawartość węgla, wodoru i azotu:

Dla wzoru $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$ ($M = 98,15$) oblicz. 61,22% C, 28,53% N, 10,25% H
znal. 61,2% C, 28,5% N, 10,3% H

Jak widać wyniki analizy elementarnej potwierdziły strukturę.

Korzystając z oznaczonych wartości n_D^{20} i d_4^{20} , obliczono wartość refrakcji molekularnej i okazało się, że wynosi ona 28,97 zamiast 31,12 (co wynikało z sumy refrakcji wiązań). Ponieważ różnica wyliczonej i oznaczonej refrakcji molekularnej była zbyt duża, założono, że reakcja nie przebiega jak to opisuje wyżej przedstawione równanie i w wyniku nie powstaje odpowiedni hydrazon akroleiny, a związek o zupełnie innej strukturze. Ponieważ jednak wyniki analizy elementarnej były dokładnie zgodne dla wzoru $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$, przyjęto, że jest to popraw-

ny wzór sumaryczny i wypisano dla niego wszystkie możliwe struktury, z których sens chemiczny miały tylko przedstawione dalej:



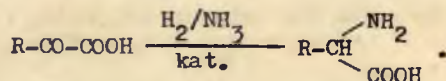
Dla wszystkich struktur obliczono refrakcje molekularne (wyniki w nawiasach), z których wynikało, że najbardziej prawdopodobną strukturą jest związek drugi (3-dwumetyloaminopropionitryl).

Opisany sposób dowodzenia poprawności struktury jest oczywistym błędem metodologicznym. Wprawdzie wyznaczanie refrakcji molekularnej dla wszystkich założonych struktur nie wymagało już żadnych dodatkowych pomiarów, ale za to wielu obliczeń, które w efekcie nie prowadzą do pewnego potwierdzenia struktury. Również przyjęcie "a priori" wzoru sumarycznego, który przypadkowo okazał się zgodny z rzeczywistością, jest poważnym błędem. Należało koniecznie zmierzyć masę cząsteczkową związku. W dodatku dla tak prostej cząsteczki można było oczekiwać jednoznacznego potwierdzenia struktury metodami spektroskopowymi, co w sumie zajęłoby tyle samo czasu. Dla ilustracji tego zagadnienia omówimy krótko wnioski z widm IR i H^1 NMR. W widmie IR występuje pasmo 2225 cm^{-1} o średniej intensywności, które przy braku pasma około 3300 cm^{-1} (CH alkinów), świadczy jednoznacznie o obecności grupy nitrylowej C≡N. Jednocześnie brak pasma absorpcji przy około 1650 cm^{-1} , prawie na pewno wyklucza wszystkie pozostałe struktury, ponieważ zawierają one niesymetryczny chromofor etylenowy, który powinien dać w tym zakresie przynajmniej słabe pasmo absorpcji. Widmo NMR potwierdza jednoznacznie tę samą strukturę. W widmie tym występują trzy grupy sygnałów o intensywności jak 6:2:2. Dwa dwuprotonowe triplety wskazują na układ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, a sześcioprotonowy singlet znajduje się w położeniu charakterystycznym dla grupy dwumetyloaminowej.

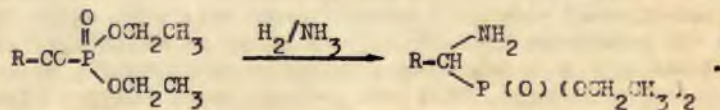
Jak widać z rozważania, należy zawsze wykonać widma spektroskopowe badanego związku, ponieważ zwykle dają one znacznie więcej informacji i to w dodatku o większej wadze dowodowej.

Przykład 5

Jak wiadomo w reakcji hydroamoniolizy ketokwasów można otrzymać odpowiednie aminokwasy:



Ponieważ metoda ta ma charakter ogólny postanowiono wykorzystać ją do syntezy trudno dostępnych na innych drogach estrów kwasów 1-aminoalkanofosfonowych:



W tym celu poddano łatwo dostępne ketofosfoniany reakcji uwodornienia w obecności amoniaku. Okazało się jednak, że w reakcji tej nie zachodzi absorpcja wodoru (wskazania manometru w autoklawie były niezmiennie w czasie reakcji). Autoklaw rozładowano, po czym usunięto nadmiar amoniaku przez odparowanie na wyparce rotacyjnej, otrzymując w wyniku dosyć gęstą oleistą ciecz, zawierającą azot i fosfor. Założono wobec tego, że w reakcji tej otrzymano odpowiedni imincfosfonian (dla

$R = \text{CH}_3$ odpowiednio: $\text{CH}_3\text{-C}^{\text{NH}}\text{-P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$). Próbkę cieczy poddano destylacji (błąd!. Najpierw trzeba było sprawdzić jej jednorodność metodą chromatograficzną, np. cienkwarstwową chromatografią płytkową) i stwierdzono, że podczas destylacji część cieczy krzepnie w chłodnicy w postaci białej, krystalicznej substancji. Otrzymane kryształy starannie zebrano i odsączono od resztek cieczy, po czym przemyto cykloheksanem (zakładając, że związek ten nie rozpuści osadu, który powinien mieć polarny charakter), a następnie oznaczono temperaturę topnienia (80-82 °C) i wykonano widmo w podczerwieni. Obecność w widmie IR pasm około 3300 i 3500 cm^{-1} oraz pasma 1685 cm^{-1} wskazywały na to, że substancją tą może być amid, a temperatura topnienia wskazywała na acetamid (literaturowa t.t. 82 °C). Wobec tego wykonano widmo wzorcowego acetamidu, które okazało się zgodne w najdrobniejszych szczegółach z widmem badanych kryształów. Ponieważ acetamid bardzo słabo rozpuszcza się w benzenie, świeżą próbkę mieszaniny poreakcyjnej potraktowano tym rozpuszczalnikiem i pozostawiono do krystalizacji. Po godzinie odsączono białe kryształy, dla których udowodniono przez porównanie widm IR, że stanowią one czysty acetamid. Przesącz benzenowy poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując w wyniku ciecz o temperaturze wrzenia 72-74 °C/10 mm Hg, dla której wykonano widma IR i H^1 NMR. Analiza tych widm doprowadziła do wniosku, że cieczą tą jest ester dwuetylowy kwasu fosforowego o wzorze $\text{H-P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$. Bilans wydajności produktów uzyskanych w wyniku tych operacji doprowadził do wniosku, że stanowią one łącznie ponad 85% masy całej mieszaniny poreakcyjnej. Dla sprawdzenia tego przypuszczenia wykonano chromatografię cienkwarstwową na płytkach z silikażelem (eluent octan etylu, wywoływacz jod), nаноsząc jednocześnie wzorce: acetamid i fosforyn dwuetylowy. Okazało się, że surowa mieszanina poreakcyjna zawierała wyłącznie acetamid i fosforyn dwuetylowy, dla których uzyskano zgodności R_f z odpowiednimi wzorcami. W ten sposób udowodniono, że opisana reakcja prowadzi do rozpadu P-C w ketofosfoninach, zgodnie z równaniem:



w wyniku tej reakcji powstaje odpowiedni amid kwasu karboksylowego i fosforyn dwuetylowy.

Przykład 6

Z surowca roślinnego wydzielono przez destylację z parą wodną ciecz, którą poddano następnie starannemu oczyszczeniu metodami chromatograficznymi. Dla czystej jednorodnej substancji oznaczono skład elementarny i masę cząsteczkową (dwoma metodami).

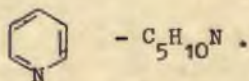
Analiza ilościowa: 74,60% C, 8,68% H, 17,36% N = 100,64%

Masa cząsteczkowa: średnia z pomiarów: 165

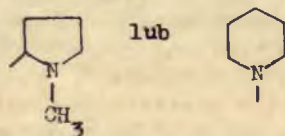
Z tych danych wyliczono prawdopodobny wzór sumaryczny związku:

$$\begin{array}{rcl} 74,60/12,01 = 6,21 & & 5,01 \rightarrow C_5 \\ 8,68/1,008 = 8,62 & \times 1/1,24 & 6,97 \rightarrow H_7 \\ 17,36/14,01 = 1,24 & & 1 \rightarrow N_1 \end{array}$$

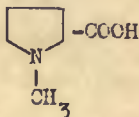
Ponieważ dla wzoru C_5H_7N masa cząsteczkowa (obliczona) wynosiła 81,1, a zmierzona 165 - wynika z tego, że poprawnym wzorem sumarycznym jest $C_{10}H_{14}N_2$. Z widm IR, NMR i UV wynika, że cząsteczka zawiera protony o charakterze aromatycznym i alifatycznym, oraz że nie zawiera z pewnością wiązania N-H. Ponadto widma są mało czytelne i dosyć trudne do interpretacji. Z widma UV można sugerować obecność pierścienia pirydynowego, co również potwierdzają widma IR i NMR. Z układu widma NMR można wnioskować, że jest to monopodstawiona pochodna pirydyny i to w pozycji 3. Wobec tego przyjmijmy na próbę, że mamy ustalony fragment struktury:



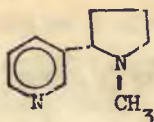
Po odjęciu od wzoru sumarycznego C_5H_7N , pozostanie nam do dyspozycji fragment $C_5H_{10}N$. Obliczona ilość miejsc nienasyceń (patrz rozdz. (6.1.1)) wskazuje, że fragment $C_5H_{10}N$ jest związkiem cyklicznym lub pochodną etylenu. Ponieważ nie stwierdzono obecności wiązania N-H, jest to najprawdopodobniej amina trzeciorzędowa. Związek odznacza się stosunkowo dużą trwałością, można więc założyć na próbę, że fragment ten może być pięcio lub sześcioczłonową aminą trzeciorzędową, czyli wobec tego powinien mieć struktury:



Związek ten poddano reakcji destruktywnego utleniania pierścienia pirydynowego i otrzymano w wyniku tej reakcji kwas, który zidentyfikowano jako znaną już N-metyloprolinę:

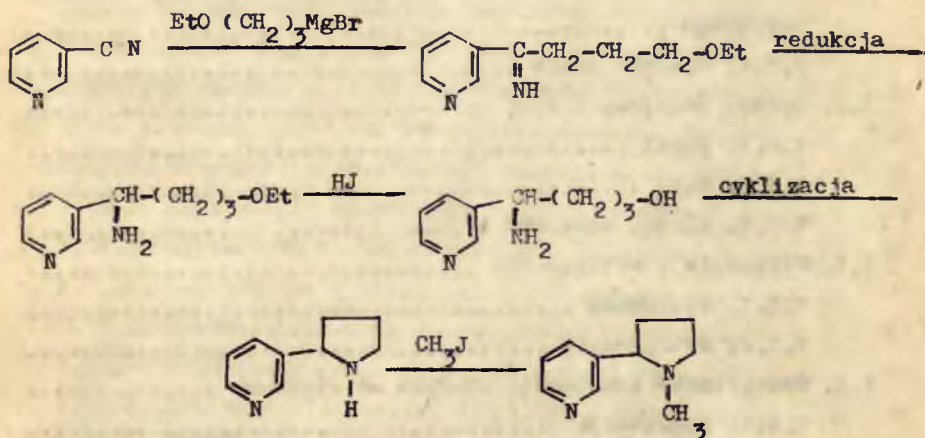


Złożenie tych fragmentów jest już nieomal oczywiste i prowadzi do struktury:



W ten sposób (niejako ubocznie) ustalono również konfigurację absolutną przy węglu asymetrycznym, która jest zgodna z konfiguracją w prolinie (badana substancja jest optycznie czynna).

Dla definitywnego potwierdzenia tak określonej budowy tego związku, dokonano jego syntezy w reakcjach nie budzących żadnych wątpliwości:



Jak więc widać z przytoczonego przykładu, wykonanie identyfikacji substancji organicznej nie musi być zawsze proste i oczywiste. Należy przy tym dodać, że dla prostoty opisu zrezygnowano w nim z wielu szczegółów eksperymentalnych, a także z opisywania tych eksperymentów, które nie pozwalały na wyciągnięcie jakichkolwiek wniosków, a z pewnością pełny opis tych badań w jeszcze większym stopniu ilustrowałby złożoność zagadnienia.

Nie jest więc rzeczą dziwną, że w literaturze chemicznej spotyka się mnóstwo błędów w oznaczeniach strukturalnych, a wynikają one przede wszystkim z pochopnie wyciąganych wniosków po wykonaniu badań strukturalnych. Wydaje się, że największym błędem w badaniach strukturalnych jest oparcie się na pierwszym wzorze strukturalnym, który wynika z wykonanych analiz i rozważań i niepotwierdzenie go jeszcze jakąkolwiek inną metodą.

SPIS RZECZY

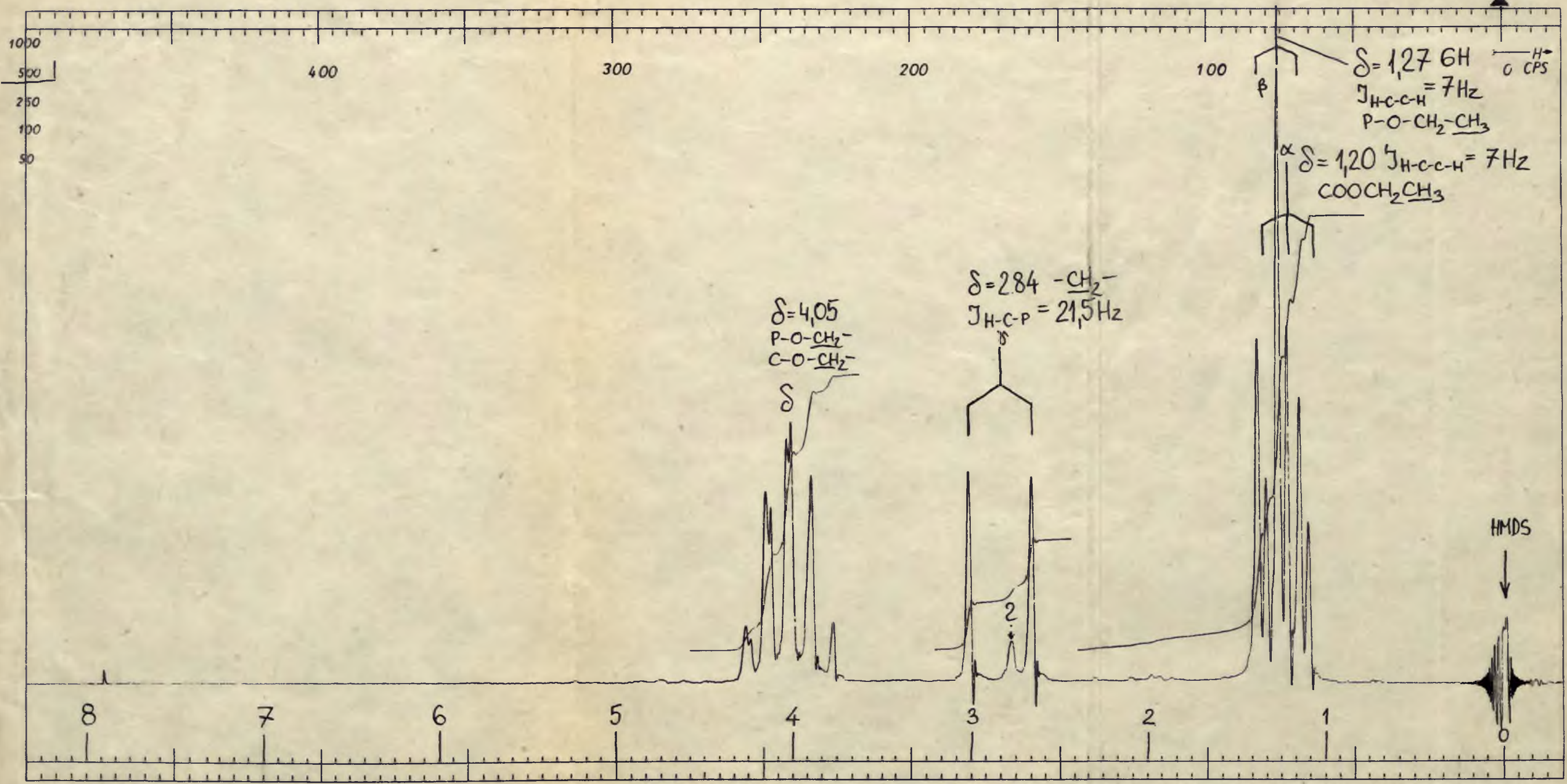
1. SPRZĘT I PODSTAWOWE CZYNNOŚCI LABORATORYJNE	3
1.1. Szkło laboratoryjne	3
1.1.1. Najczęściej stosowany sprzęt szklany	4
1.1.2. Mycie i suszenie szkła laboratoryjnego	9
1.1.3. Ogólne wskazówki dotyczące używania szkła labora- toryjnego	11
1.1.4. Obróbka szkła	14
1.2. Sprzęt metalowy i inny	16
1.2.1. Korki	16
1.2.2. Węże	18
1.2.3. Sprzęt metalowy	18
1.3. Mieszanie i wytrząsanie	20
1.3.1. Mieszanie	20
1.3.2. Wytrząsanie	25
1.4. Oddzielanie substancji stałych od ciekłych	26
1.4.1. Dekantacja	26
1.4.2. Sączenie	27
1.4.3. Odwirowywanie	33
1.5. Ogrzewanie i chłodzenie	35
1.5.1. Ogrzewanie bezpośrednie	36
1.5.2. Łaźnie ogrzewające	37
1.5.3. Chłodzenie	41
1.6. Praca z gazami	42
1.6.1. Gazy w butlach	42
1.6.2. Otrzymywanie substancji gazowych w laboratorium ..	45
1.6.3. Manipulacje z gazami	47
1.6.4. Urządzenie do absorpcji gazów	50
1.7. Praca pod zmniejszonym ciśnieniem	50
1.7.1. Wytwarzanie próżni	51
1.7.2. Mierzenie próżni	55
1.8. Praca pod zwiększonym ciśnieniem	57

1.8.1. Praca pod ciśnieniem w naczyniach szklanych	58
1.8.2. Praca pod ciśnieniem w autoklawach metalowych	60
1.9. Suszenie	65
1.9.1. Suszenie ciał stałych	66
1.9.2. Suszenie cieczy lub roztworów związków organicz- nych w rozpuszczalnikach organicznych	70
1.9.3. Suszenie gazów	72
1.9.4. Najczęściej stosowane środki suszące	73
1.9.5. Liofilizacja	76
1.10. Pomiar temperatury	77
1.11. Przykłady aparatury do wykonywania reakcji organicznych .	80
1.12. Praca z małymi ilościami substancji	82
1.12.1. Mieszanie i wytrząsanie	85
1.12.2. Oddzielanie substancji stałych od cieczy	85
1.12.3. Ogrzewanie i chłodzenie	86
1.12.4. Krystalizacja	86
1.12.5. Suszenie	87
1.12.6. Ekstrakcja	88
1.12.7. Destylacja	88
1.12.8. Sublimacja	91
1.12.9. Próżniowa synteza liniowa	91
2. METODY FIZYCZNE W CHEMII ORGANICZNEJ	96
2.1. Kryteria czystości związków organicznych, stałe fizyczne	97
2.1.1. Temperatura topnienia i krzepnięcia	98
2.1.2. Temperatura wrzenia	104
2.1.3. Współczynnik załamania światła	110
2.1.4. Gęstość	110
2.1.5. Masa cząsteczkowa	112
2.1.6. Inne stałe fizyczne	118
2.2. Metody rozdzielania i oczyszczania związków organicznych	118
2.2.1. Krystalizacja	119
2.2.2. Sublimacja	127
2.2.3. Destylacja	130
2.2.4. Ekstrakcja	155
2.2.5. Chromatografia i metody pokrewne	164

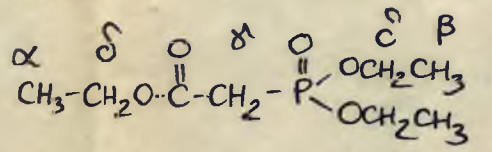
2.3. Metody spektroskopowe i optyczne	188
2.3.1. Refraktometria	191
2.3.2. Polarymetria, spektropolarymetria i dichroizm ko- łowy	194
2.3.3. Spektroskopia w podczerwieni	199
2.3.4. Spektroskopia ramanowska	210
2.3.5. Spektroskopia elektronowa (UV/Vis)	212
2.3.6. Spektroskopia rezonansu jądrowego	218
2.3.7. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagne- tycznego	236
2.3.8. Spektrometria masowa	240
2.4. Metody dyfrakcyjne	247
2.5. Metody elektrochemiczne	250
2.5.1. Potencjometria	251
2.5.2. Wybrane zagadnienia syntezy elektrochemicznej	255
3. ORGANIZACJA I ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY W LABORATORIUM CHEMII ORGANICZNEJ	259
3.1. Organizacja pracy	259
3.1.1. Miejsce pracy	259
3.1.2. Planowanie pracy	262
3.1.3. Prace przygotowawcze	264
3.1.4. Wykonanie reakcji	265
3.2. Zasady bezpiecznej pracy w laboratorium	266
3.2.1. Wskazówki ogólne	266
3.2.2. Unikanie skaleczeń i zranień	267
3.2.3. Zapobieganie pożarom	267
3.2.4. Zapobieganie wybuchom	268
3.2.5. Zapobieganie oparzeniom	269
3.2.6. Zapobieganie zatruciom	270
3.3. Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach	271
3.3.1. Zachowanie się podczas pożaru	271
3.3.2. Oparzenia ciepłe	271
3.3.3. Oparzenia środkami chemicznymi	273
3.3.4. Skaleczenia i zranienia	274
3.3.5. Zatrucie	274

3.3.6. Omdlenie	275
4. LITERATURA CHEMICZNA I PROWADZENIE NOTATEK LABORATORYJNYCH ..	277
4.1. Literatura źródłowa	277
4.2. Literatura pomocnicza	278
4.2.1. Wykazy tytułów prac	280
4.2.2. Czasopisma referujące	283
4.2.3. Wydawnictwa encyklopedyczne i tablice informacyj- ne	285
4.2.4. Wydawnictwa monograficzne i podręczniki	286
4.3. Posługiwanie się literaturą chemiczną	287
4.4. Prowadzenie notatek laboratoryjnych	293
5. ĆWICZENIA LABORATORYJNE Z CHEMII ORGANICZNEJ	298
5.1. Alkany	301
5.2. Alkeny	306
5.3. Alkiny	309
5.4. Węglowodory aromatyczne	311
5.5. Cykloalkany	312
5.6. Reakcje identyfikacyjne węglowodorów	315
5.7. Chlorowcopochodne	316
5.7.1. Reakcje identyfikacyjne chlorowcopochodnych	322
5.8. Alkohole i fenole	324
5.8.1. Reakcje identyfikacyjne alkoholi i fenoli	337
5.9. Etery, acetale, tlenki	339
5.9.1. Etery	339
5.9.2. Acetale	344
5.9.3. Tlenki (oksydany)	347
5.9.4. Reakcje identyfikacyjne eterów, acetalu i tlenków	349
5.10. Aldehydy, ketony, chinony	351
5.10.1. Aldehydy	351
5.10.2. Ketony	362
5.10.3. Chinony	370
5.10.4. Reakcje identyfikacyjne aldehydów, ketonów i chi- nonów	372
5.11. Kwasy karboksylowe i ich funkcjonalne pochodne	377

5.11.1. Kwasy karboksylowe	377
5.11.2. Chlorki kwasowe	388
5.11.3. Bezwodniki kwasowe	389
5.11.4. Estry	391
5.11.5. Amidy i imidy	396
5.11.6. Reakcje identyfikacyjne kwasów karboksylowych i ich funkcyjnych pochodnych	399
5.12. Aminy i ich pochodne	408
5.12.1. Reakcje identyfikacyjne amin	416
5.13. Nitro i nitrozwiązki, estry kwasu azotawego i azotowego	421
5.13.1. Nitrozwiązki	421
5.13.2. Nitrozwiązki	426
5.13.3. Estry kwasu azotawego i azotowego	427
5.13.4. Reakcje identyfikacyjne nitro i nitrozwiązków ..	428
5.14. Nityle (cyjanki)	430
5.14.1. Reakcje identyfikacyjne nityli	436
5.15. Aminokwasy	436
5.16. Związki metaloorganiczne	439
5.17. Sole dwuazoniowe, związki dwuazowe i azowe	443
5.18. Organiczne pochodne siarki i fosforu	451
5.19. Związki heterocykliczne	458
6. ANALIZA ORGANICZNA	462
6.1. Identyfikacja związków organicznych	464
6.1.1. Ilościowa i jakościowa analiza elementarna	473
6.2. Przykłady identyfikacji związków organicznych	479



60 MHz NMR
 WIDMO Nr *foraly*
 WYKONAŁ *foraly* DATA 12.03.78
 SUBSTANCJA MS 1007 B

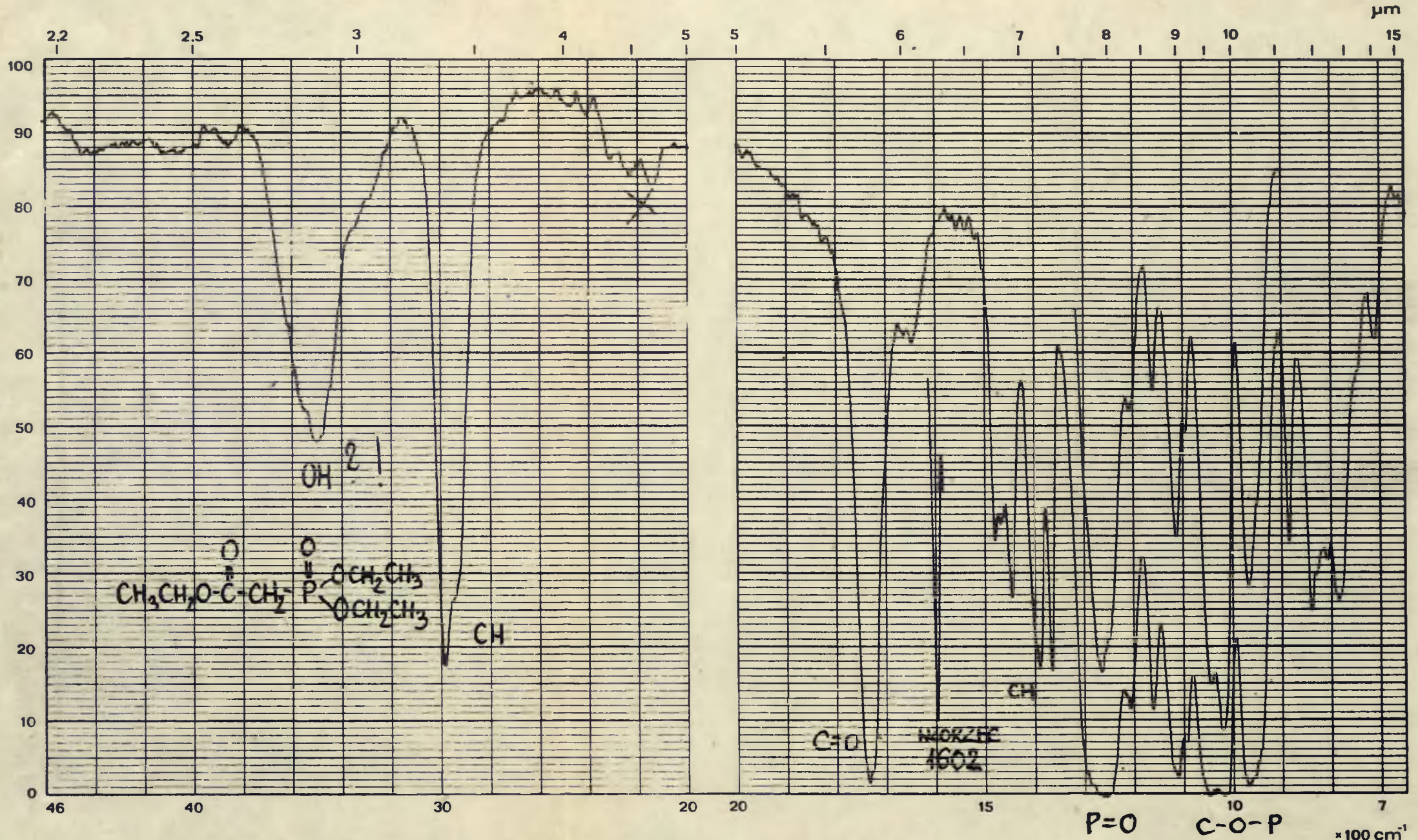


WZÓRZEC	HMDS	wewn.
ROZPUSCZALNIK	CCl ₄	
STĘŻENIE	50%	~
TEMPERATURA	22°	
STAŁA CZASOWA	2	
HF WZMOCNIENIE	11	
AF WZMOCNIENIE	—	
HF WZBUDZENIE	—	
ZAMIATANIE	250	sec
SZYBKOŚĆ	500	Hz
SKALA	—	
OFFSET	—	
ΔPP SYGNAŁU	11	
GENERATOR	—	
NISKIEJ CZESTOT.	6	
2 KHz	—	
2-3 KHz	—	

ZAMIATANIE POLEM ZAMIAT. CZESTOTL

SPECORD

Bestellnummer 3256 55 00228



Probe MS 1007 B

Nr. —

Datum, Name 12.03.78

Konzentration 100%

Schichtdicke FILM

Vergleichsprobe

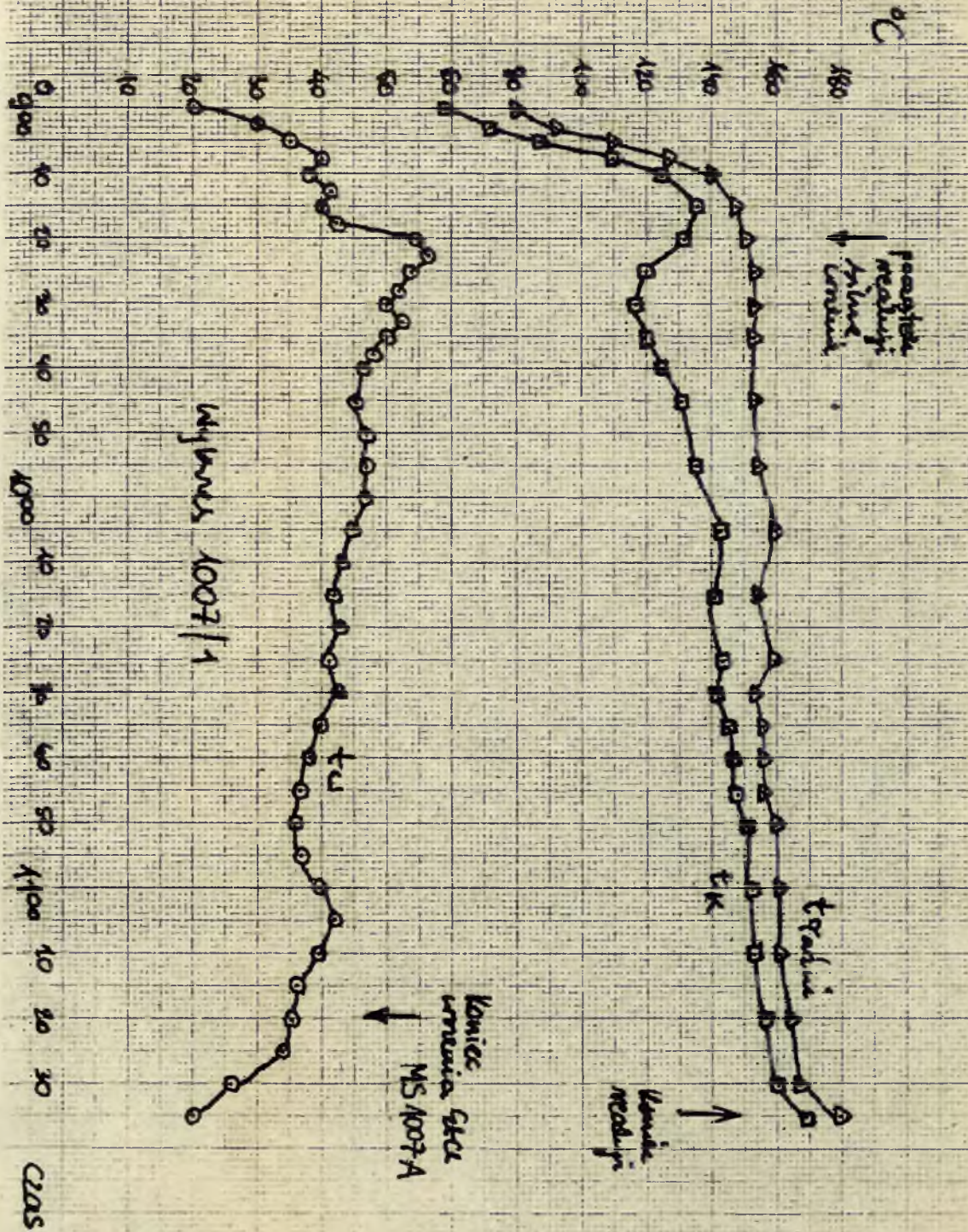
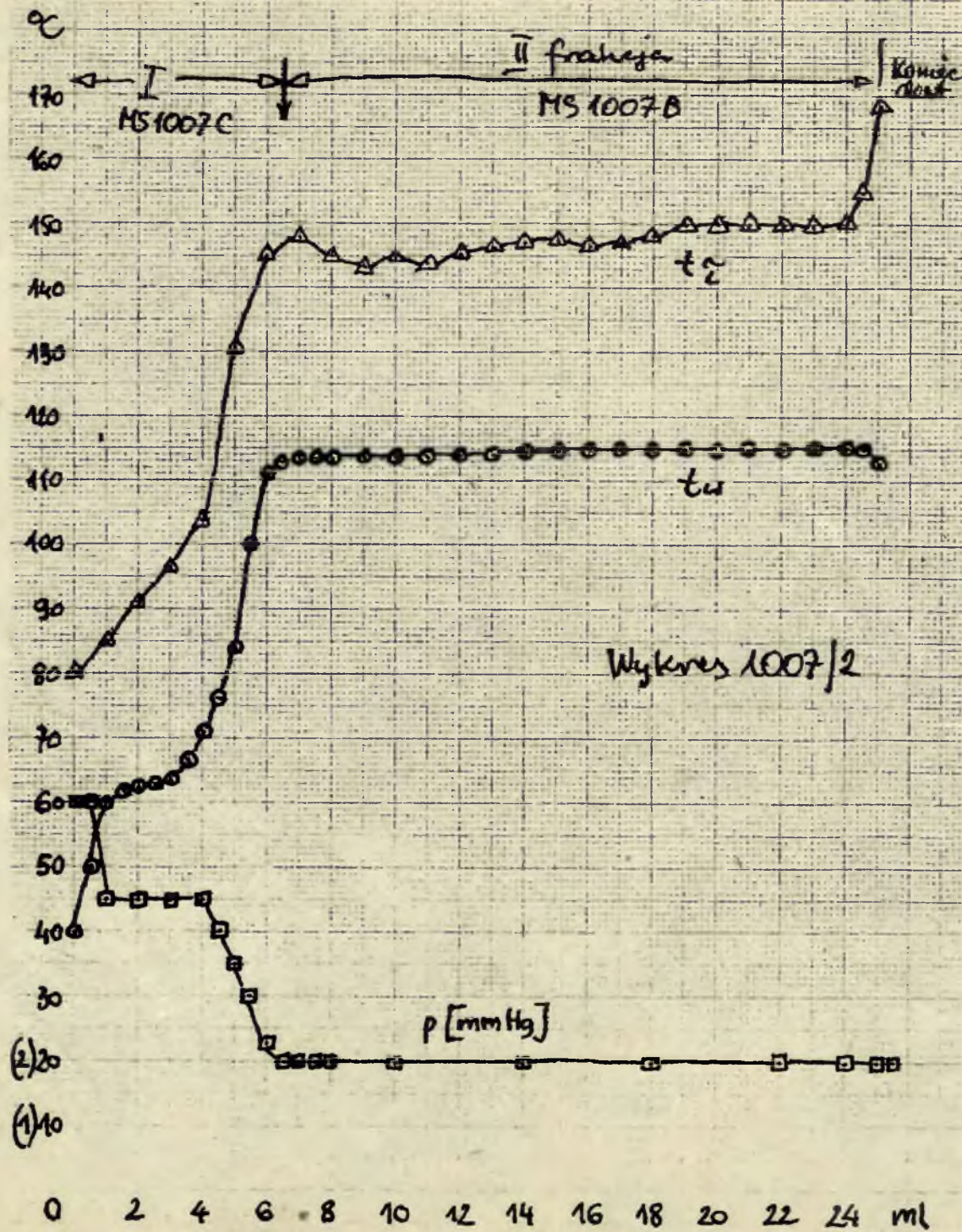
Maßstab

Spalt

Registrierzeit

Verstärkung

Zeitkonstante



Cena zł 59,—

**Skrypty Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w:
P.P. „Dom Książki”
Księgarni Wr 49
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
oraz
Wojewódzkiej Księgarni Technicznej
ul. Świdnicka 8, 50-067 Wrocław**