

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №3

Тема. МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН І ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ФІЗИЧНИХ КОНСТАНТ

1. Актуальність теми.

Дослідження будь-якої речовини починається з одержання її в чистому (індивідуальному) вигляді. Тим часом одержати чисту органічну речовину зовсім не просто. У багатьох випадках легше провести саму реакцію, чим виділити в чистому вигляді синтезований продукт.

Правильний аналіз, точна температура плавлення, правильна спектральна чи інша характеристика можливі тільки при роботі з ідеально чистою речовиною. Дані дослідження забрудненої речовини можуть з'явитися причиною серйозних помилок. Тому проблема очищення речовин залишається, як і раніше, дуже актуальною.

При ідентифікації невідомої органічної сполуки, зазвичай дотримуються наступної схеми дій: очищують досліджувану речовину; визначають фізичні константи; елементний склад сполуки; функціональні групи (хімічними та спектральними методами), зіставляють результати з літературними даними. У якості попередніх найчастіше проводять проби на нагрівання і спалювання, розкладання і розчинність.

2. Конкретні цілі:

Сформувати вміння виділення та очистки продуктів органічного синтезу сполук у кожному конкретному випадку, з урахуванням індивідуальних особливостей сумішей.

Одержати практичні навички очищення органічних речовин шляхом перекристалізації, перегонки, сублімації, екстракції.

Вміти визначати необхідні фізичні константи.

Чиста органічна речовина характеризується наступними константами. Вміти їх точно визначати.

3. Базові знання, вміння, навички, необхідні для вивчення теми (міждисциплінарна інтеграція)

Назви попередніх дисциплін	Отримані навички
Хімія та фізика (шкільний курс)	Знати основні положення теорії хімічної будови органічних сполук О.М.Бутлерова. Знати класифікацію органічних сполук за функціональними групами. Знати структурну ізомерію, її види. (Матеріал шкільної програми по хімії).
Українська мова за професійним спрямуванням	Мати досконалі знання рідної мови. Використовувати при фаховому та діловому спілкуванні та при підготовці документів рідну мову.

4. Завдання для самостійної роботи під час підготовки до заняття та на занятті.

4.1. Перелік основних термінів, параметрів, характеристик, які повинен засвоїти студент при підготовці до заняття:

Термін	Визначення
Перекристалізація	речовину, яку необхідно очистити, розчиняють у малій кількості гарячої води. Одержаний розчин одразу фільтрують для відокремлення домішок, після фільтрат швидко охолоджують.

Дистиляція (проста перегонка)	спосіб розділення суміші рідких речовин, заснований на різній температурі кипіння компонентів суміші.
Сублімація	ефективний спосіб очищення речовини, при якому використовують здатність ряду речовин переходити з твердого стану у пароподібне, минаючи рідке.
Екстракція	заснована на поділі речовин шляхом розподілу її між розчинниками, що не змішуються.
Центрифугування	процес розділення суспензій і емульсій в полі відцентрових сил. Метод розділення гетерогенних систем.
Температура плавлення.	значення температури, при якій відбувається процес переходу кристалічного твердого тіла в рідину.
Температура кипіння	при постійному зовнішньому тиску кипіння відбувається при цілком визначеній температурі, названою <i>температурою кипіння</i> .
Відносна густина	виражається відношенням маси речовини при визначеній температурі (звичайно 20°C) до маси води, узятої в тому же обсязі при 4°C.
Показник заломлення (n)	постійна величина для даної речовини, рівна відношенню синусів кута падіння α світла на поверхню розділу двох середовищ і кута заломлення світла β : $n = \sin \alpha / \sin \beta.$ Докладніше вивчають у курсі «Фізична хімія»

4.2. Теоретичні питання до заняття:

1. Ідентифікації невідомої органічної сполуки.
2. Фізичне та хімічне розділення та очищення твердих та рідких компонентів сумішей.
3. Фільтрування: фільтруючі матеріали; способи фільтрування; правила фільтрування.
4. Перекристалізація. Екстракція.
5. Центрифугування: методика використання та правила роботи з центрифугою.

Зміст теми:

При дослідженні речовини дотримуються наступної схеми дій: проводять попередні проби; визначають фізичні константи; елементи в сполуці; функціональні групи (хімічними та спектральними методами), зіставляють результати з літературними даними. У якості попередніх найчастіше проводять проби на нагрівання і спалювання, розкладання і розчинність.

Дослідження будь-якої речовини починається з одержання її в чистому (індивідуальному) виді. Тим часом одержати чисту органічну речовину зовсім не просто. У багатьох випадках легше провести саму реакцію, чим виділити в чистому вигляді синтезований продукт.

Для очищення речовин застосовуються різні методи, але у кожному конкретному дослідженні вирішення цієї задачі йде з урахуванням індивідуальних особливостей сумішей. Так, у випадку твердих рідин використовують такі методи, що засновані на різній розчинності органічних сполук, а також здатності до перегонки з водяною парою чи сублімацію. Рідкі суміші розділяють, як правило, за допомогою перегонки. Деякі способи поділу застосовні для будь-яких сумішей, наприклад екстракція. Але особливо універсальними методами є методи хроматографії, що дозволяють розділяти суміші газів, рідин і твердих речовин.

Перекристалізація. Цей метод широко використовується для очистки кристалічних речовин. Сутність перекристалізації полягає у тому, що речовину, яку необхідно

очистити, розчиняють у малій кількості гарячої води. Одержаний розчин одразу фільтрують для відокремлення домішок, після фільтрат швидко охолоджують. При охолодженні розчинність речовин зазвичай зменшується і деяка його частина випадає у осад у вигляді кристалів. Домішки, що забруднюють досліджувану речовину, наявні в значно менших кількостях, за цих умов не викристалізуються і залишаються у маточному розчині. Одержанні кристали відфільтровують. Доказом чистоти кристалічної речовини може слугувати сталість її температури плавлення при повторних кристалізаціях («перекристалізація до постійної температури плавлення»). Для доказу ідентичності очищеної речовини з наявним зразком проводять визначення температури плавлення. Відсутність депресії температури плавлення (тобто зниження її в порівнянні з температурою плавлення стандартної речовини) вкаже на ідентичність цих речовин.

Перегонка. Цей метод у різних його видах особливо часто застосовується для очищення органічних речовин. Це і проста перегонка, і перегонка у вакуумі, що дозволяє знизити температуру кипіння у порівнянні з перегонкою при атмосферному тиску приблизно на 100°C (звичайний вакуум – залишковий тиск 1-10 мм рт. ст.) чи 200°C (високий вакуум – залишковий тиск 0,1-0,01 мм рт. ст.). Гарний спосіб очищення – перегонка з водяною парою.

Сучасні пристрої для перегонки – ректифікаційні колонки – дозволяють розділяти речовини, температури кипіння яких відрізняються усього на кілька градусів.

Сублимація – відносно рідко застосований, але дуже ефективний спосіб очищення речовини, при якому використовують здатність ряду речовин переходити з твердого стану у пароподібне, минаючи рідке.

Екстракція – заснована на поділі речовин шляхом розподілу її між розчинниками, що не змішуються. Якщо у двошарову систему, що складається з двох практично нерозчинних рідин, ввести невелику кількість третьої речовини, то через якийсь час вона може розподілитися в обох шарах. Наприклад, якщо в систему вода – чотирихлористий вуглець (практично нерозчинні одна в одній рідині) ввести йод і суміш ретельно перемішати, то йод можна знайти й у водяному, й в чотирихлористовому вуглецевому шарах. Однак концентрація йоду в чотирихлористому вуглецеві буде значно вище, ніж у воді. При введенні в систему додаткової кількості йоду змінюється концентрація його в кожному шарі, але відношення концентрації при даній температурі зберігається постійним. Це відношення також не зміниться, якщо додати до отриманої трьохкомпонентної системи воду чи чотирихлористий вуглець.

Розподіл речовини між двома розчинниками, що не змішуються, описується співвідношенням:

$$C_1/C_2 = K,$$

де, C_1 , C_2 – концентрація розчиненої речовини у першому та у другому розчинниках відповідно; K — коефіцієнт розподілу.

Це співвідношення справедливе тільки для молекулярних розчинів не дуже високих концентрацій.

Для системи, у якій розчинена речовина в одному з розчинників знаходиться в дисоційованому чи асоційованому стані, застосуємо закон розподілу Нернста – Шилова:

$$C_1^n/C_2 = K,$$

де, n – постійна, яка враховує дисоціацію (асоціацію) розчиненої речовини в одному з розчинників.

На різній розчинності однієї і тієї ж самої речовини у рідинах, що не змішуються, заснований метод її добування з розбавленого розчину. За цим методом до розведеного вихідного розчину додають інший розчинник, що не змішується з розчинником вихідного розчину, але у якому добре розчиняється речовина, яку одержують. З розведеного розчину розчинена речовина переходить у шар розчинника і концентрується в ньому. Цей процес називається *екстракцією*. Екстракцію з розчинів застосовують для поділу близькокиплячих рідин, рідин з відносно малою летючістю парів і високою температурою

кипіння, речовин, що розкладаються при нагріванні, тобто в тих випадках, коли поділ перегонкою малоефективний чи взагалі неможливий. Наприклад, дуже важко і не економічно виділяти перегонкою оцтову кислоту з розведених водних розчинів, тому для її виділення застосовують екстракцію. Для цього до водного розчину оцтової кислоти додають невелику кількість етилацетату, який у воді розчиняється обмежено, але дуже добре розчиняє оцтову кислоту. Після перемішування і відстоювання суміш розділяється на два шари, один із яких складається з води з дуже невеликим вмістом оцтової кислоти, інший являє собою концентрований розчин оцтової кислоти в етилацетаті.

Пеніцилін і ряд інших антибіотиків не можна концентрувати випарюванням з розведених розчинів, тому що ці сполуки при нагріванні руйнуються. Для одержання концентрованих розчинів антибіотиків проводять екстракцію бутил- чи етилацетатом. Зі збільшенням температури екстракція звичайно погіршується.

У найпростішому випадку екстракція здійснюється шляхом струшування в ділильній лійці водного розчину органічної речовини з такими розчинниками, як ефір, бензен і ін. При цьому органічна речовина переходить з водяного шару у шар органічного розчинника. У такий спосіб відокремлюють органічні речовини від неорганічних солей, а також різні органічні речовини одну від одної. Існують прилади для автоматичного проведення багаторазової екстракції.

Виділення з твердої суміші й очищення твердих речовин. При виділенні з твердих сумішей дуже часто користуються різною розчинністю речовин. Суміш обробляють тим чи іншим розчинником, який добре розчиняє речовину, що нас цікавить і по можливості мало розчиняє домішки – спиртом, ефіром, хлороформом, звичайно при нагріванні. Щоб розчинник не звітрювався, а це пов'язано з небезпекою та із втратою розчинника, нагрівають суміш з розчинником у колбі, оснащену зворотним холодильником. Розчин речовини зливають чи відфільтровують. Відгоном чи випарюванням розчинника одержують тверду досліджувану речовину.

Іноді замість розчинення твердої речовини її переганяють з водяною парою чи сублімують(возгоняють).

Чиста органічна речовина характеризується наступними константами.

Температура плавлення. Плавлення – процес переходу кристалічного твердого тіла в рідину – відбувається при постійній температурі, названою *температурою плавлення*. Температура плавлення визначається природою тіла і залежить від зовнішнього тиску. Температурні межі плавлення невідомої речовини служать безцінною вказівкою на ступінь чистоти сполуки. Велика частина чистих сполук, що мають кристалічну структуру, плавиться в межах 0,5-1,0°C. Якщо температура плавлення, лежить у великих межах, то речовину необхідно перекристалізувати з відповідного розчинника і знову визначити температуру плавлення. Чим чистіше речовина, тим вужче інтервал плавлення. Варто мати на увазі, що ряд органічних сполук, таких, як амінокислоти, солі кислот чи амінів і т.п., плавляться з розкладанням і мають значні температурні межі плавлення. Природно, що в таких випадках величиною температури плавлення не можна охарактеризувати ступінь чистоти органічної сполуки.

Температура кипіння. Кипіння це процес пароутворення в рідині (перехід речовини з рідкого в газоподібний стан), з виникненням межі поділу фаз. Кипіння, перехід рідини в пару, проходить не тільки шляхом випару з вільної поверхні, але і в усьому обсязі внаслідок безупинного утворення і росту в рідкій фазі пухирців насиченої пари, усередині яких відбувається випарювання рідини. При постійному зовнішньому тиску кипіння відбувається при цілком визначеній температурі, названою *температурою кипіння*. Температура кипіння – найважливіша фізико-хімічна характеристика речовини. Вона зростає зі збільшенням зовнішнього тиску і досягає найвищого значення в критичній точці T_k , що визначає найвищу можливу температуру кипіння при критичному тиску .

Температура кипіння – найважливіша характеристика чистоти органічної рідини. Звичайне визначення температури кипіння проводять у ході очищення чи поділу речовин

методом дистиляції. Існує визначений зв'язок між будовою сполуки і його температурою кипіння: 1) температура кипіння членів будь-якого гомологічного ряду підвищується у висхідному напрямку ряду, але вплив кожної наступної CH_2 -групи менше; 2) при введенні в молекулу заступника, що сприяє асоціації рідини, спостерігається дуже помітне підвищення температури кипіння; 3) на температуру кипіння впливають також розгалуження ланцюга і положення функціональної групи: чим більш розгалужений вуглецевий ланцюг, тим нижче температура кипіння (оскільки менше асоціація). Але у наш час для визначення чистоти все більшого значення набувають методи спектрального аналізу.

Відносна густина. Виражається відношенням маси речовини при визначеній температурі (звичайно 20°C) до маси води, узятій в тому же обсязі при 4°C .

Ця фізична величина, обумовлена для однорідної речовини її масою в одиниці об'єму (у кг/м^3). Густина, як правило, зменшується з ростом температури (унаслідок теплового розширення тіл) і незначно збільшується з підвищенням тиску. При агрегатних перетвореннях речовини густина змінюється стрибком, причому при переході з рідкого стану у твердий вона звичайно росте.

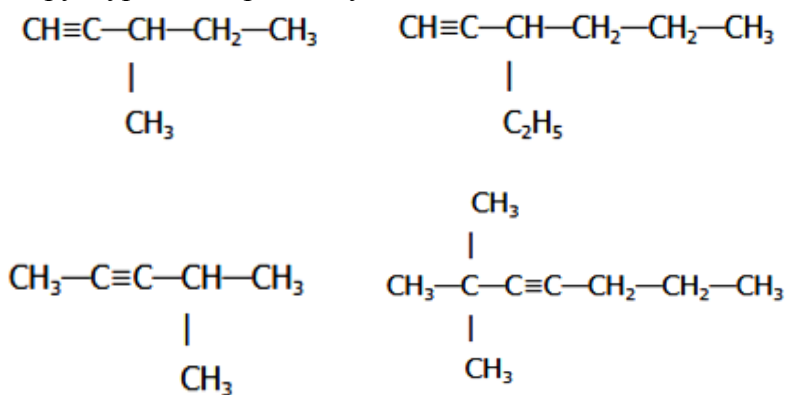
Оскільки густина залежить від складу та будови речовини, то її визначення потрібно як при оцінці чистоти органічної сполуки, так і при якісній ідентифікації речовини.

Просте спостереження – є рідина яка легше чи важче води – уже дає деяке уявлення про структуру цієї сполуки. Як правило, сполуки, що містять кілька функціональних полярних груп, що сприяють асоціації рідини, мають густину більшу, ніж вода.

Матеріали для самоконтролю:

А. Завдання для самоконтролю:

1. Назвіть структурні ізомери сполук:



2. Складіть структурні ізомери вуглеводнів за їхніми формулами:

Бут – 2 ен;

4-метилгекс-2-ен

2-метилпент-2-ен

2-етил-4-метилпет-1-ен

3-метилпент-1-ен

2,3-диметилпент-2-ен

Література:

Основна:

1. Черних В.П., Зіменковський Б.С., Грищенко І.С. Органічна хімія: у 3 кн. Харків: Основа, 1997. Кн. 1. 145 с.; Кн. 2. 480 с.; Кн. 3. 256 с.

2. Іващенко О.Д., Копанцева Л.М. Органічна хімія : навч.посіб.[для здобувачів I рівня освіти ОПП «Фармація»] – Полтава : ПДМУ, 2023. -192 с.

3. Музиченко В.П., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія : Підручник для мед. ВНЗ I-III р.а. –3-тє вид. випр. Затверджено МОЗ / за ред. Б.С. Зіменковського. – К., 2018. – 496 с., тв. пал.

4. Органічна хімія : Навч. посіб. для мед. ВНЗ I-III р.а. –2-ге вид., випр. Рекомендовано МОЗ / Бойчук І.Д., Зубрицька Л.О. – К., 2013. – 240 с.

5. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія : Підручник. – К.: ВСВ «Медицина», 2012. –384 с.

Інформаційні ресурси:

1. <https://med-chemistry.pdmu.edu.ua/>
2. <https://www.pdmu.edu.ua/>.
3. <https://www.umsa.edu.ua/fakultets/foreign-students/kafedry/med-him/navchalni-materiali-med-him>

(Веб-сторінка Полтавський державний медичний університет).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

Дослід 1. СУБЛІМАЦІЯ (возгонка)

При сублімації тверда речовина, минаючи рідкий стан, переходить у пароподібний стан, а пари при охолодженні переходять у твердий. Не всі речовини можуть піддаватися очищенню цим методом. Цей метод можна використовувати при очищенні хінонів, багаторядних сполук, органічних кислот.

МАТЕРІАЛИ: порцелянова чаша, лійка, забруднені нафталін або хінон.

На дно стакана тонким прошарком помістити 2-3 г забрудненого нафталіну або хінону. Нагріти стакан повільно і невеличким полум'ям, попередньо опустити в стакан скляну лійку. З'являються пари і при охолодженні дають звільнені від домішок кристали, що осідають на охолоджених стінках лійки.

Сублімацію можна проводити в порцеляновій чашці, покритій конічною лійкою. Якщо сублімації піддаються невеличкі кількості речовин, то її проводять на годинному склі, поверх прикритим іншим годинним склом. Часові стекла поміщають у порцелянову чашу, наповнену піском і нагрівають.

Дослід 2. ЕКСТРАКЦІЯ

Екстракцію застосовують для виділення речовини з твердої суміші або розчинів визначеним розчинником. На практиці речовину з водяного розчину частіше усього екстрагують органічним розчинником. Розчинник повинний задовольняти таким вимогам: він не повинен змішуватися з водяною фазою; розчинність речовини, що екстрагується, повинна бути значно вище, ніж у вихідному розчині; різна густина речовин; розчинник повинний мати невисоку температуру кипіння.

МАТЕРІАЛИ: ділильна лійка, розчин йоду, CCl_4 .

Екстрагування рідин частіше усього проводять у ділильній лійці. Для екстрагування органічних сполук із водяних розчинів застосовують бензин, бензен, хлороформ, діетиловий етер й ін.

Перед початком роботи верхню пробку і нижній край ділильної лійки змащують тонким прошарком вазеліну. Потім у неї наливають розчин, що підлягає екстрагуванню і додають розчинник, з огляду на те, що загальний обсяг рідини в лійці не перевищував $\frac{2}{3}$ її об'єму. Ділильну лійку закривають пробкою й обережно струшують, плавно перевертаючи вниз-вгору протягом 5-10 хвилин, притримуючи пробку і край руками. При струшуванні підвищується тиск усередині лійки. Для його вирівнювання, ділильну лійку повертають пробкою униз і відкривають край. Пари розчинника виходять і тиск зрівнюється з атмосферним. Після цього ділильну лійку закріплюють у штативі і лишають до повного поділу прошарків. Знявши пробку з лійки, випускають нижній прошарок через кран, а верхній прошарок зливають через верхній отвір. Для більш повної екстракції речовини екстрагування повторюють декілька разів підряд, підливаючи щоразу нові порції розчинника.

Щоб визначити закінчення екстрагування, декілька крапель останньої порції екстракту у жарюють на годинному склі досуха. Якщо проба випарується без залишку, то екстрагування закінчене.

У ділильну лійку ємністю до 100 мл помістити приблизно 10 мл розчину йоду та 20 мл CCl_4 . Зробити екстракцію йоду по вище викладеній методиці.

Спостереження. Висновок.

Дослід 3. ПОДІЛ РІДКИХ СУМІШЕЙ

Одним із поширених і зручних засобів поділу й очищення органічних речовин є перегонка. Цей метод застосовується тоді, коли речовина при перегонці не піддається розкладанню. Засоби перегонки поділяють на два типи: 1 – проста перегонка; 2 – ректифікація.

Проста перегонка застосовується для видалення розчинників, поділу декілька продуктів реакції, що мають різну температуру кипіння.

За умовами проведення розрізняють три види перегонки:

- а) перегонка при атмосферному тиску;
- б) перегонка при зменшеному тиску;
- в) перегонка з водяною парою.

ПЕРЕГОНКА ПРИ АТМОСФЕРНОМУ ТИСКУ

Установка для цього виду перегонки складається з перегінної колби. Для цих цілей використовується колба Вюрца. Перегінну колбу з'єднують із прямим водяним або повітряним холодильником, а холодильник з'єднують з алонжем (конструктивний елемент хімічних приладів). Відвідна трубка перегінної колби повинна входити у форштос холодильника на 4-5 см, від пробки, а протилежний кінець форштоса – на таку ж довжину в алонж. Колбу закривають пробкою з термометром. Ртутна кулька термометра повинна знаходитися на 0,5 см нижче отвору відвідної трубки. Пари рідини, що переганяється, повинна весь час омивати кульку термометра.

При перегонці рідин, температура кипіння котрих нижче 120-130⁰С використовують холодильник із водяною сорочкою – холодильник Лібіха. Для перегонки рідин, що мають температуру кипіння понад 120-130⁰С, застосовують повітряний холодильник. Зібрана установка для перегонки повинна мати щільно з'єднані її складові частини. У перегінну колбу через лійку заливають на 2/3 її об'єму рідини, що переганяють; кладуть «кип'ятільні камінці» для створення рівномірного кипіння і закривають колбу пробкою з термометром. Показання термометра повинні добре проглядатися. Вибір нагрівального приладу залежить від температури кипіння рідини, що переганяється.

При перегонці рідини з температурою кипіння до 80⁰С перегінну колбу нагрівають на водяній бані, а речовини з температурою кипіння до 200⁰С – на масляній. При перегонці вогнестійких речовин можна користуватися газовим пальником, піщаною банею, електричними колбонагрівачами з закритою спіраллю.

Якщо перегінну колбу нагрівають на водяній бані, то рівень рідини в колбі повинний бути нижче, чим рівень рідини в бані.

Перегонку ведуть із такою швидкістю, щоб протягом секунди в приймач потрапляло 1-2 крапля дистиляту.