

## Zajęcia nr 5

### Destylacja II. Stereoizomeria.

#### Zakres materiału:

- parowanie, wrzenie, przegrzanie cieczy, metody zapobiegania przegrzaniu cieczy, mieszaniny azeotropowe: definicja, rodzaje
- zestawy do destylacji azeotropowej i z parą wodną,
- izomeria optyczna, konfiguracja względna i bezwzględna

#### 2. Literatura:

- John McMurry, *Chemia organiczna*, (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005).
- Piotr Kowalski „Laboratorium chemii organicznej, Techniki pracy i przepisy BHP” (Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2004).
- Harold Hart, *Chemia organiczna. Krótki kurs*, (Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2008).

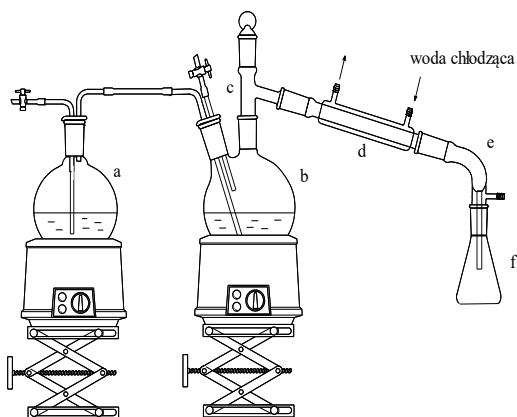
#### 3. Teoria

##### Destylacja z parą wodną

Tą drogą można oczyścić substancje stałe lub ciekłe pod warunkiem, że substancja destylowana nie miesza się i nie reaguje z wodą oraz jest lotna z parą wodną, tzn. wykazuje w temperaturze bliskiej 100°C dość znaczną prężność par.

W destylacji z parą wodną wykorzystuje się fakt, że całkowite ciśnienie pary nasyconej nad układem nie mieszających się składników jest równe sumie ciśnień cząstkowych poszczególnych składników. Taka mieszanina osiągnie temperaturę wrzenia wtedy, gdy suma ciśnień cząstkowych poszczególnych składników zrównoważy ciśnienie atmosferyczne (ciśnienie zewnętrzne stosowane przy tej destylacji). Zatem temperatura wrzenia mieszaniny będzie zawsze niższa od temperatury wrzenia składnika najbardziej lotnego.

Aparatura do destylacji z parą wodną składa się: z kociołka blaszanego lub kolby kulistej do wytwarzania pary wodnej, kolby kulistej, w której umieszcza się ciecz do destylacji oraz chłodnicy i odbieralnika.



Ryc.6. Aparatura do destylacji z parą wodną przy użyciu kociołka:

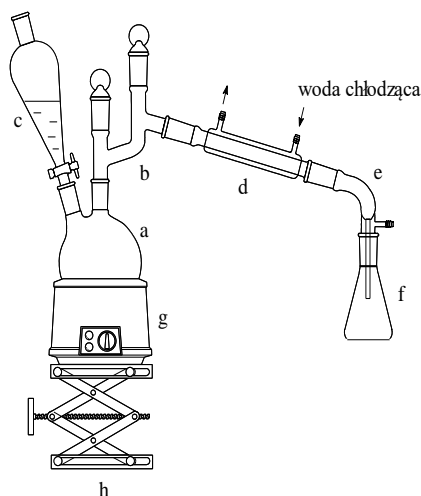
a – kociołek, b – kolba destylacyjna, c – nasadka destylacyjna, d – chłodnica, e – przedłużacz, f – odbieralnik.

Kociołek napełnia się wodą do 2/3 pojemności, natomiast kolbę destylacyjną mieszaniną destylowanej substancji i wody, której objętość nie powinna przekraczać 1/3 pojemności kolby. Wodę w kociołku doprowadza się do wrzenia, a para wodna, która przedostaje się do kolby porywa cząsteczki substancji do chłodnicy, gdzie następuje skroplenie. W celu niedopuszczenia do kondensowania się dużej ilości pary wodnej w kolbie, należy ją lekko ogrzewać. W odbieralniku gromadzi się mieszanina substancji lotnej z parą wodną i wodą. Destylację prowadzi się do momentu, gdy skrapla się tylko czysta woda (destylat klarowny). Kolbę destylacyjną montuje się ukośnie, zapobiega to przerzuceniu cieczy z kolby do chłodnicy. Przewód gumowy łączący kociołek z nasadką powinien być jak najkrótszy, aby przechodząca para nie ulegała po drodze kondensacji.

Gdy wodę w kociołku nagrzewamy, wentyl jest otwarty, a gdy woda wrze, wentyl zamykamy przy pomocy zaciskacza, wprowadzając w ten sposób parę do kolby destylacyjnej. Po ukończeniu destylacji należy najpierw zdjąć zaciskacz z wentyla, a następnie dopiero

odłączyć grzanie. Po zakończeniu destylacji należy najpierw wyłączyć ogrzewanie kociołka i natychmiast odłączyć go od kolby, przez ściągnięcie węża gumowego z rurki doprowadzającej parę do kolby destylacyjnej. Zapobiega to wessaniu cieczy z kolby do kociołka.

W destylacji wodnej uproszczonej (bez kociołków), woda spływając kroplami z wkraplacza wytwarza parę wodną bezpośrednio w kolbie destylacyjnej.



Ryc. 7. Aparatura do destylacji z parą wodną (zestaw uproszczony):

a – kolba destylacyjna, b – nasadka Claisena, c – wkraplacz, d – chłodnica, e – przedłużacz, f – odbieralnik, g – elektryczny płaszcz grzejny, h – podnośnik.

### Destylacja azeotropowa

Nie wszystkie jednak mieszaniny związków, nawet różniące się dość znacznie temperaturą wrzenia, mogą być rozdzielone na składniki za pomocą destylacji. Są to tzw. **mieszaniny azeotropowe**, których skład fazy parowej nie różni się od składu fazy ciekłej i wraz ze zmianą ciśnienia zmienia się jednak nie tylko temperatura wrzenia, lecz i skład destylatu, co dowodzi, że mamy do czynienia z mieszaniną, a nie ze związkiem jednorodnym.

W związku z tym rozróżniamy dwa zasadnicze typy mieszanin dwuskładnikowych, zależnie od zachowania się ich podczas destylacji:

1. Mieszaniny wrzące w temp. niższej od obu składników (t. wrz. osiąga minimum, np. mieszanina dwusiarczku węgla i acetonu lub etanolu i wody).
2. Mieszaniny wrzące w temp. wyższej od obu składników (t. wrz. osiąga maksimum, np. mieszanina chloroformu i acetonu).

Typ 1 i 2 stanowią mieszaniny azeotropowe, które nie dają się rozdzielić na poszczególne składniki za pomocą destylacji prostej, ani też frakcyjnej.

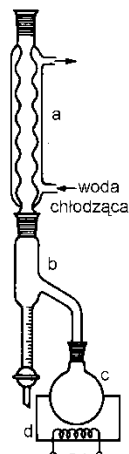
W dowolnej mieszaninie dwóch związków A i B, które w pewnym stosunku tworzą azeotrop M, można wyróżnić zawsze mieszaninę azeotropową i składnik A lub B, będący w nadmiarze. W wyniku destylacji takiej mieszaniny o dowolnym stosunku związków A i B nie otrzymuje się czystych związków A i B, lecz tylko rozdzielenie na mieszaninę azeotropową (M) i składnik, który był w nadmiarze (A lub B)

Tabela 1. Częściej spotykane mieszaniny azeotropowe.

Mieszanina azeotropowa	Temperatura wrzenia składników (°C)			Skład mieszaniny azeotropowej (% wag)			Temperatura wrzenia mieszaniny azeotropowej (°C)
woda – etanol	100	78.3		5	95		78.15
woda – octan etylu	100	78		9	91		70
woda – benzen	100	80.6		9	91		69.2
woda – toluen	100	110.6		20	80		84.1
etanol – octan etylu	78.3	78		30	70		72
etanol – benzen	78.3	80.6		32	68		68.2
etanol – chloroform	78.3	61.2		7	93		59.4
metanol – benzen	64.7	80.6		39	61		48.3
chloroform – aceton	61.2	56.4		80	20		64.7
toluen – kwas octowy	110.6	118.5		72	28		105.4
etanol – benzen – woda	78.3	80.6	100	19	74	7	64.9

Rozdzielenie dwu składników azeotropów można dokonać tylko drogą pośrednią, np. przez destylację z substancją trzecią, która zmienia stosunki prężności par. Przykładem może być 95.5% handlowy etanol (o t.w. 78.15°C) do którego dodaje się benzen, co powoduje powstanie nowej trójskładnikowej mieszaniny azeotropowej (o t.w. 64.8°C) o składzie 7.4% wody, 18.5% etanolu i 74.1% benzenu. Mieszanina taka jako niżej wrząca destylować będzie tak długo, aż zabraknie wody. Następnie będzie destylować frakcja o t.w. 68.2°C stanowiąca nowy azeotrop (32.4% benzenu i 67.6% etanolu). W tej frakcji usuwa się resztki benzenu. Pozostałość najwyżej wrząca stanowi 100% etanol.

W laboratorium chemii organicznej destylację azeotropową stosuje się często do przesuwania stanu równowagi reakcji (np. estyfikacji) na skutek usuwania ze środowiska reakcji jednego ze składników (najczęściej wody) w postaci azeotropu z dodaną substancją – benzenem, toluenem, chloroformem. Benzen i toluen tworzą z wodą tzw. heteroazeotrop (w temperaturze pokojowej następuje rozdzielanie się warstw).

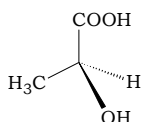


Ryc. 8. Aparatura do destylacji azeotropowej:  
a – chłodnica zwrotna, b – nasadka azeotropowa,  
c – kolba okrągłodenna, d – płaszcz grzejny.

Kolbę okrągłodenną z mieszaniną azeotropową ustawia się w płaszczu grzejnym, dołącza nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną i rozpoczyna ogrzewanie. Pary azeotropu po skropleniu w chłodnicy są kierowane do nasadki, w której następuje rozdzielanie się warstw. Po wypełnieniu się całej nasadki lżejszy składnik jest kierowany z powrotem do kolby, natomiast cięższy – np. woda – można oddzielić po otwarciu kranu znajdującego się na spodzie ramienia nasadki.

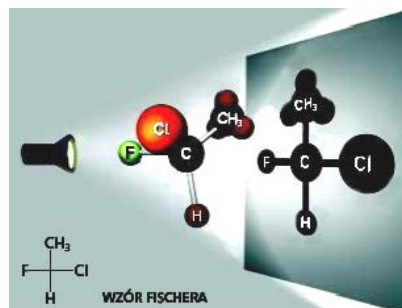
### Izomeria optyczna

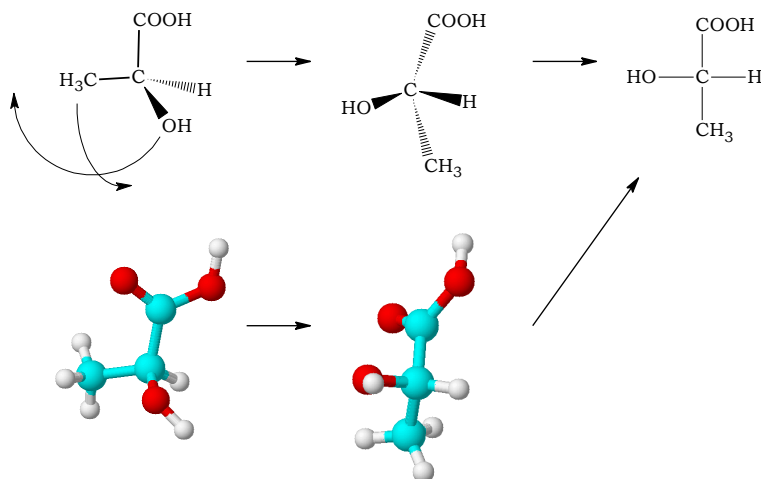
- wzór stereochemiczny



wiązania rysowane **zwykłą kreską** leżą w płaszczyźnie kartki, **pogrubiony klin** oznacza wiązanie wychodzące przed płaszczyznę, **klin kreskowany** – za płaszczyznę

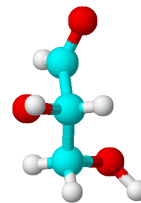
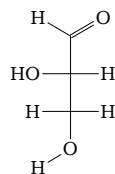
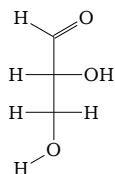
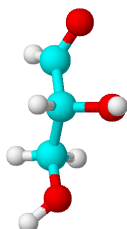
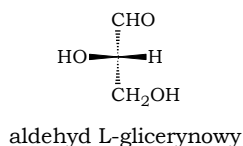
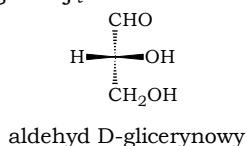
- wzór Fischera – rzut wzoru stereochemicznego, cząsteczkę ustawia się tak, żeby najdłuższy łańcuch węglowy znalazł się w jednej płaszczyźnie, następnie robi się jej pionowy rzut, np. na kartkę papieru; wzór ten jest wzorem projekcji, w której wiązania rysowane w **poziomie** oznaczają wiązania wychodzące **przed** płaszczyznę kartki natomiast wiązania rysowane w **pionie** – **za** płaszczyznę kartki
- wzorów Fischera **nie** wolno obracać, może nastąpić zmiana konfiguracji



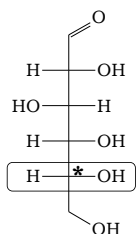


### Oznaczanie konfiguracji względnej (D/L)

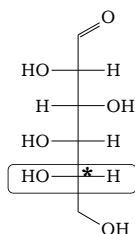
- sposób określania i nazywania izomerów optycznych związków chemicznych poprzez analizę korelacyjną względem **aldehydu glicerynowego**
- zasady: ustawić łańcuch węglowy cząsteczki wzdłuż kartki, tak aby najbardziej utleniony atom węgla znajdował się u góry, podstawnik ważniejszy znajdujący się po prawej czy lewej w odniesieniu do grupy hydroksylowej we wzorcu (aldehydzie glicerynowym) wskażą właściwą konfigurację



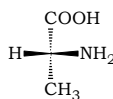
- konfiguracja względna znalazła zastosowanie w oznaczaniu konfiguracji cukrów i aminokwasów, w przypadku cukrów chiralnym centrum odniesienia jest ostatnie centrum chiralne cząsteczki (zgodnie z numeracją łańcucha głównego), w przypadku aminokwasów –aminokwasem odniesienia jest L-alanina



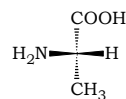
D-Glukoza



L-glukoza



D-alanina

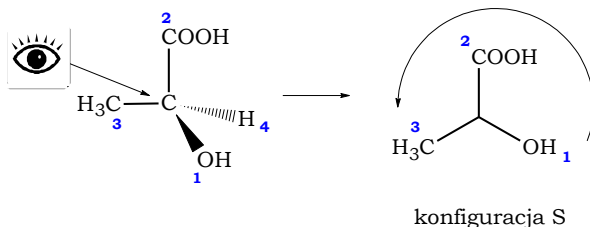


L-alanina

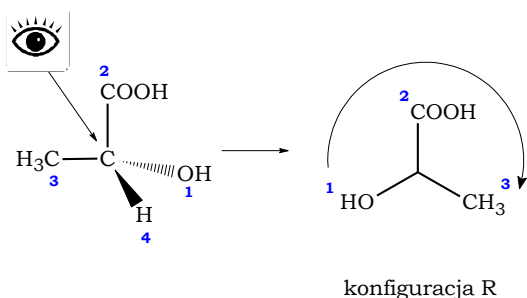


## Oznaczanie konfiguracji absolutnej (R/S)

- oznaczyć kolejność podstawników zgodnie z konwencją CIP
- ustawić oko obserwatora tak, aby patrzeć wzdłuż wiązania: węgiel asymetryczny- podstawnik 4 (najmniej ważny)
- jeżeli pozostałe podstawniki są uszeregowane, idąc od 1 przez 2 do 3 zgodnie z ruchem wskazówek zegara – konfiguracja R, jeśli przeciwnie – konfiguracja S



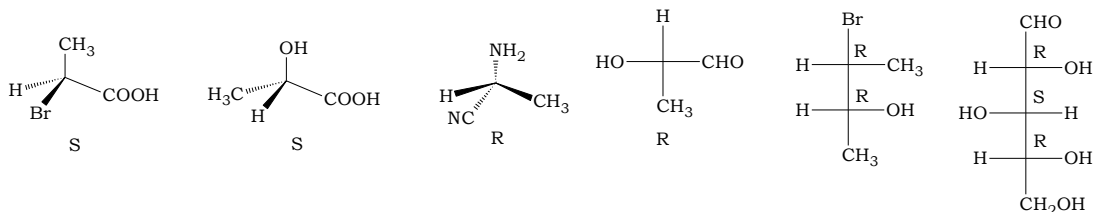
Atom wodoru znajduje się za kartką. Patrzymy na wzór z przodu lekko z lewej i ustawiamy oko tak, aby węgiel asymetryczny zakrywał wodór. Prowadzimy krzywą w kolejności od podstawnika najważniejszego, przez drugi do trzeciego. Prowadzimy linię odwrotnie do wskazówek zegara, mamy więc konfigurację S.



Atom wodoru znajdują przed kartką. Ustawiamy więc oko za kartką tak, aby węgiel asymetryczny zakrywał wodór i prowadzimy krzywą w kolejności od podstawnika najważniejszego, przez drugi do trzeciego. Prowadzimy linię zgodnie ze wskazówkami zegara, mamy więc konfigurację R.

Ćwicz!!!!

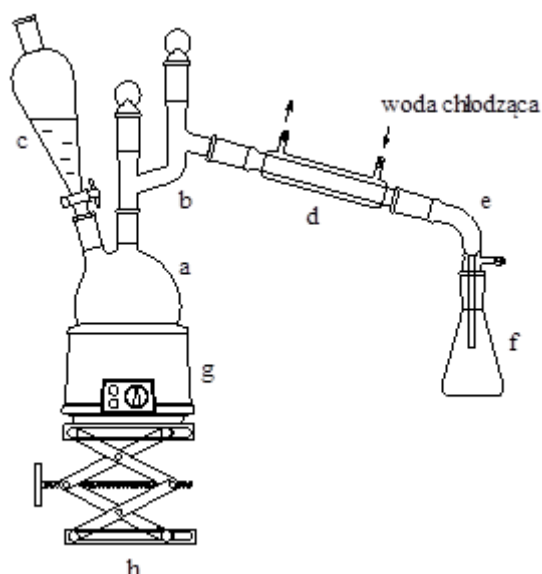
Sprawdź, czy prawidłowo oznaczono konfiguracje R/S.



## DESTYLACJA – część druga

### Instrukcja wykonania ćwiczenia

#### **Zadanie I. DESTYLACJA Z PARĄ WODNĄ**



Ryc. 1. Aparatura do destylacji z parą wodną (zestaw uproszczony):

a – kolba destylacyjna, b – nasadka Claisena, c – wkraplacz, d – chłodnica, e – przedłużacz, f – odbieralnik, g – elektryczny płaszcz grzewczy, h – podnośnik.

#### **A. Wyodrębnianie eugenolu z goździków**

Goździki (10 g) rozetrzeć w moździerzu. Rozgniecione goździki przenieść do dwuszyjnej kolby destylacyjnej o poj. 500 cm<sup>3</sup>. Dodać ok. 200 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Zmontować zestaw do destylacji z parą wodną (wkraplacz-kolba destylacyjna-chłodnica-odbieralnik o poj. 250 cm<sup>3</sup>). Destylować z parą wodną (szybkość wkraplania wody z wkraplacza powinna być zbliżona do szybkości zbierania destylatu) zbierając 150-200 cm<sup>3</sup> destylatu.

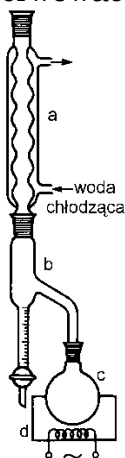
Destylat ekstrahować dwukrotnie porcjami po 20 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu. Połączone ekstrakty suszyć przez ok. 15 minut bezw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Wysuszone ekstrakty (wszystkich grup) przesączyć przez sączone karbowany do suchej kolby kulistej o poj. 500 cm<sup>3</sup>. Oddestylować rozpuszczalnik na wyparce próżniowej. Scharakteryzować wyizolowany produkt: wygląd, zapach, kolor.

#### **B. Wyodrębnienie limonenu z owoców cytrusowych**

Skórkę z 2 pomarańczy lub 1 grapefruita pokroić na drobne kawałki (poniżej 5 mm). Całość przenieść do dwuszyjnej kolby kulistej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> i dodać ok. 200 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Zmontować zestaw do destylacji z parą wodną (wkraplacz-kolba destylacyjna-chłodnica-odbieralnik o poj. 100 cm<sup>3</sup>) i destylować do czasu zebrania 50-60 cm<sup>3</sup> destylatu. Destylat ochłodzić do temperatury pokojowej, przenieść do rozdzielacza i ekstrahować za pomocą 10 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu. Fazę organiczną zlać do suchej kolby stożkowej o poj. 50 cm<sup>3</sup>, a pozostałą w rozdzielaczu fazę wodną ponownie ekstrahować 10 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu. Połączone ekstrakty organiczne suszyć przez ok. 15 minut bezw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Wysuszone ekstrakty (wszystkich grup) przesączyć przez sączone karbowany do suchej kolby kulistej o poj. 500 cm<sup>3</sup>. Oddestylować dichlorometan na wyparce próżniowej. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje około 0.5 cm<sup>3</sup> oleju o charakterystycznym zapachu.

## **Zadanie II. DESTYLACJA AZEOTROPOWA (pokaz)**

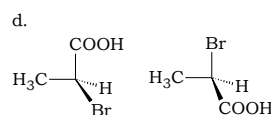
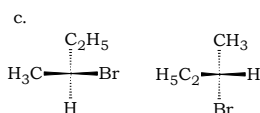
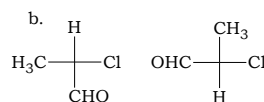
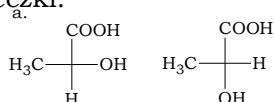
Do kolby o poj. 250 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w nasadkę azeotropową i chłodnicę zwrotną wlać mieszaninę rozpuszczalników: benzen (30 cm<sup>3</sup>), woda destylowana (30 cm<sup>3</sup>), etanol (30 cm<sup>3</sup>). Wrzucić kamyki wrzenne i przeprowadzić destylację. Obserwować zbierające się warstwy w nasadce azeotropowej.



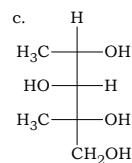
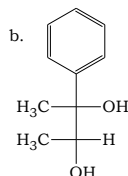
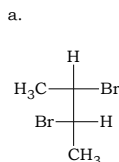
Ryc. 2. Aparatura do destylacji azeotropowej:  
a – chłodnica zwrotna, b – nasadka azeotropowa,  
c – kolba okrągłodenna, d – płaszcz grzeiny.

### **Pytania sprawdzające:**

- Wyjaśnij pojęcia. Tam, gdzie to konieczne podaj przykład.
  - konformacja
  - konfiguracja
  - centrum chiralności
  - enancjomery
  - skręcalność właściwa
  - płaszczyzna symetrii
  - mieszanina racemiczna
  - cząsteczka chiralna
  - światło liniowo spolaryzowane
  - diastereoizomery
  - związek *mezo*
- Określ, czy podane pary są enancjomerami, diastereoizomerami czy może są to identyczne cząsteczki:



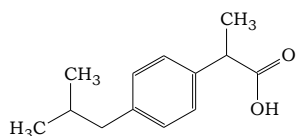
- Określ konfigurację bezwzględną asymetrycznych atomów węgla w następujących związkach:



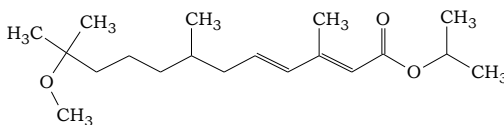
- Ile izomerów optycznych posiadają następujące związki? Narysuj wzory Fischera dowolnego izomeru optycznego i określ konfigurację każdego z asymetrycznych atomów węgla:
  - butan-2-olu
  - 3-fenylbutan-2-olu
  - 1,2-dichloro-2-metylobutanu
  - 2,4-dibromo-3-chloropentanu
- Określ konfigurację bezwzględną (R/S) L-alaniny, D-seryny i D-glukozy.
- Jaką konfigurację względną posiada R-seryna i R-alanina?



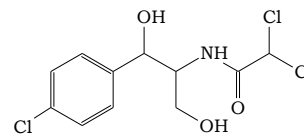
7. Niektóre związki chemiczne wykazują aktywność biologiczną tylko dla jednego enancjomeru: tylko (S)-ibuprofen wykazuje działanie przeciwzapalne, (S)-metopren jest stosowany u zwierząt domowych przeciw pchłom, a (R,R)-chloramfenikol jest antybiotykiem. Podaj wzory stereochemiczne tych związków:



ibuprofen



metopren



chloramfenikol

8. Wyjaśnij następujące pojęcia: a) wrzenie cieczy, b) parowanie cieczy, c) przegrzanie cieczy, d) przedgon, e) pogon, f) destylat, g) krzywa destylacyjna.
9. Od czego zależy rodzaj chłodnicy użytej do destylacji?
10. Metody zapobiegania przegrzaniu cieczy podczas destylacji.
11. Z czego powinien składać się zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem?
12. Na czym polega destylacja frakcyjna?
13. Jakie parametry wpływają na stopień rozdzielczości kolumny rektyfikacyjnej?
14. Jakie właściwości musi posiadać substancja, aby można ją było poddać destylacji z parą wodną?
15. Co to są mieszaniny azeotropowe? Podaj przykłady.
16. Na czym polega istota destylacji azeotropowej?
17. Jakie podstawowe warunki BHP muszą być zachowane podczas każdej destylacji bez względu na jej rodzaj?