

3	Η ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ¹
Διάρκεια: 2 ώρες	<p>Στόχος της άσκησης: Η συσχέτιση της πολικότητας των οργανικών μορίων με τη διαλυτότητά τους σε συγκεκριμένους διαλύτες.</p> <p>Η επιλογή και χρήση κατάλληλων οργανικών διαλυτών (π.χ. αιθέρας), καθώς και υδατικών συστημάτων (ουδέτερου, όξινου και αλκαλικού pH).</p> <p>Ο έλεγχος της διαλυτότητας χημικών ενώσεων (αμινοξέων, σακχάρων, λιπαρών υλών) στα επιλεγμένα συστήματα διαλυτών.</p> <p>Η χρήση της επιλεκτικής διαλυτοποίησης σε οργανικούς ή μη διαλύτες στην συστηματική ταξινόμηση των χημικών ενώσεων που απαρτίζουν τα υλικά.</p>

1. ΓΕΝΙΚΑ

Η ικανότητα ορισμένων ενώσεων να διαλυτοποιούν μεγάλες κατηγορίες ουσιών, είναι ένα φαινόμενο με μεγάλη πρακτική σημασία, που έχει τις ρίζες του στη χημική δομή των μορίων που παίρνουν μέρος. Ως **διάλυμα** της ουσίας Α στον διαλύτη Β, θεωρούμε μια ομοιογενή ανάμιξη δύο ή περισσότερων σωμάτων σε μοριακό επίπεδο, δηλαδή στην περίπτωση που *κάθε* μόριο της ουσίας Α έρχεται σε επαφή με πλήθος μορίων της ουσίας Β. Ως **διαλύτης** ορίζεται η ουσία που διατηρεί τη φάση της στο διάλυμα, ή, εάν όλες απαντούν στην ίδια φάση (π.χ. όλα τα συστατικά είναι υγρά), εκείνη που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία.

Βάσει των δυο πιο πάνω εννοιών, ορίζουμε ως **διαλυτότητα** μιας ουσίας *την μέγιστη ποσότητα αυτής που μπορεί να διαλυθεί σε κάποιο διαλύτη μέχρι να δημιουργηθεί κορεσμένο διάλυμα, σε δεδομένη θερμοκρασία και εξωτερική πίεση*. Η διαλυτότητα των στερεών με τη θερμοκρασία αυξάνει, ενώ των αερίων σε κάποιο υγρό διαλύτη γενικώς μειώνεται. Η εξωτερική πίεση επηρεάζει περισσότερο τη διαλυτότητα των αερίων. Κατά σύμβαση, μια ουσία θεωρούμε ότι είναι διαλυτή σε κάποιο υγρό διαλύτη *όταν μπορούν να διαλυθούν 30 mg αυτής σε 1 ml διαλύτη*.

2. ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΑΠΟΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

Η διαλυτότητα είναι ένα σύνθετο φυσικοχημικό φαινόμενο που στηρίζεται στις δυνάμεις που ασκούνται *μεταξύ των μορίων* του υγρού που θεωρούμε ως *διαλύτη* και των μορίων που θέλουμε να *διαλυτοποιήσουμε*. Οι δυνάμεις αυτές γενικά καλούνται δυνάμεις Van der Waals και περιλαμβάνουν (α) τις δυνάμεις **διασποράς** (λέγονται και δυνάμεις London, είναι οι ασθενέστερες όλων και οφείλονται σε πρόσκαιρα δίπολα εξ επαγωγής μεταξύ των μορίων), (β) τις δυνάμεις μεταξύ **μονίμων διπόλων** (ή δυνάμεις Keesom), (γ) τις δυνάμεις **δεσμών υδρογόνου** (οι οποίες είναι μια ιδιαίτερη και πολύ σημαντική κατηγορία δυνάμεων μεταξύ μονίμων διπόλων). Η ισχύς ενός διπόλου εκφράζεται μέσω της διπολικής ροπής (μ) ενός δεσμού, η οποία είναι διανυσματικό μέγεθος με διεύθυνση εκείνη του δεσμού, κατεύθυνση (φορά) προς το αρνητικό φορτίο και μέτρο που δίνεται από τον τύπο:

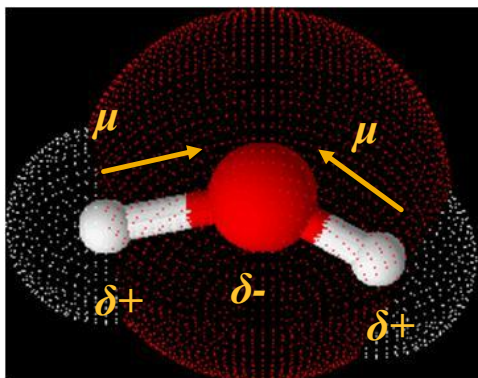
$$\mu = |q| r$$

q : το φορτίο που εμφανίζεται σε κάθε άτομο που συμμετέχει στο δεσμό

r : το μήκος του δεσμού

¹ Συγγραφή άσκησης: Στ. Μπογιατζής

Οι δυνάμεις που ασκούνται στα μόρια έχουν αθροιστικό χαρακτήρα. Δηλαδή, σε ένα μόριο είναι δυνατόν να υπάρχουν οι προϋποθέσεις για να ασκηθούν και τα τρία είδη δυνάμεων, είτε επάνω σε ένα *όμοιο* μόριο, είτε επάνω σε ένα *διαφορετικό*. Η δεύτερη περίπτωση είναι εκείνη που αφορά τη διαλυτότητα.



Εικόνα 1: Οι διπολικές ροπές που ασκούνται σε κάθε δεσμό του μορίου του **νερού**.

Η διπολική ροπή του μορίου είναι η συνισταμένη των δυο διανυσμάτων

i Ουδέτερο μόριο, χωρίς πολικότητα (απουσία μόνιμου διπόλου). Το ηλεκτρονικό νέφος είναι συμμετρικό.

ii Τα ηλεκτρόνια είναι πολύ ευκίνητα γύρω από το μόριο. Σχηματίζουν ένα παροδικό (πρόσκαιρο) δίπολο. Το ηλεκτρονικό νέφος παραμορφώνεται

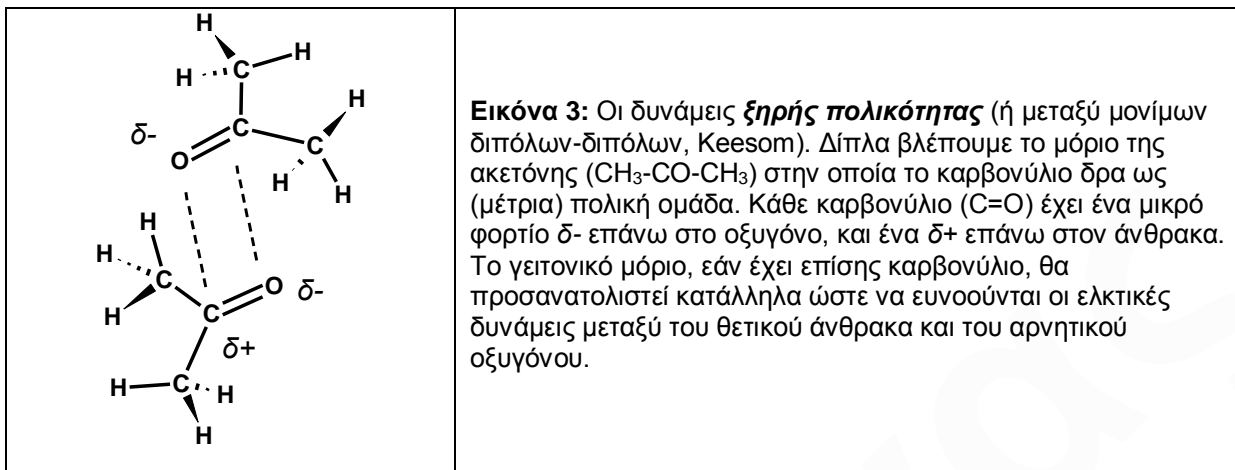
iii Αρχικό πρόσκαιρο δίπολο Δίπολο εξ επαγωγής

Το γειτονικό μόριο επηρεάζεται και αυτό εξ επαγωγής. Το ηλεκτρονικό του νέφος ομοίως παραμορφώνεται

Εικόνα 2: Οι δυνάμεις **διασποράς** (ή δυνάμεις London) δημιουργούνται μεταξύ πρόσκαιρων διπόλων. Οι υδρογονάνθρακες είναι μια κατηγορία οργανικών ενώσεων οι οποίοι χαρακτηρίζονται αποκλειστικά από αυτές τις δυνάμεις.

Μπορούμε να κατανοήσουμε τη διαλυτότητα ως μια αλληλουχία των σταδίων *i*, *ii* και *iii*.

Πρέπει να λάβουμε υπ' όψη ότι οι δυνάμεις αυτές ασκούνται προς όλες τις κατευθύνσεις, άρα και μεταξύ των *ομοειδών μορίων*. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι η διαλυτότητα είναι ένας ανταγωνισμός μεταξύ των δυνάμεων που ασκούνται ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη, ανάμεσα στα μόρια της ουσίας που θέλουμε να διαλυτοποιήσουμε και ανάμεσα στις δυνάμεις που θα αναπτυχθούν όταν αναμιχθούν τα μεν με τα δε. Για παράδειγμα, για να διαλυτοποιηθεί ένα στερεό σε ένα (υγρό) διαλύτη πρέπει πρώτα τα μόρια του δεύτερου να υπερνικήσουν τις δυνάμεις μεταξύ τους έτσι ώστε να βρουν το δρόμο τους γύρω από κάθε μόριο του στερεού προς διάλυση. Αυτό επιτυγχάνεται καλύτερα όταν οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη και εκείνες μεταξύ της προς διάλυση ουσίας είναι *παρόμοιες*.



3. Η ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ

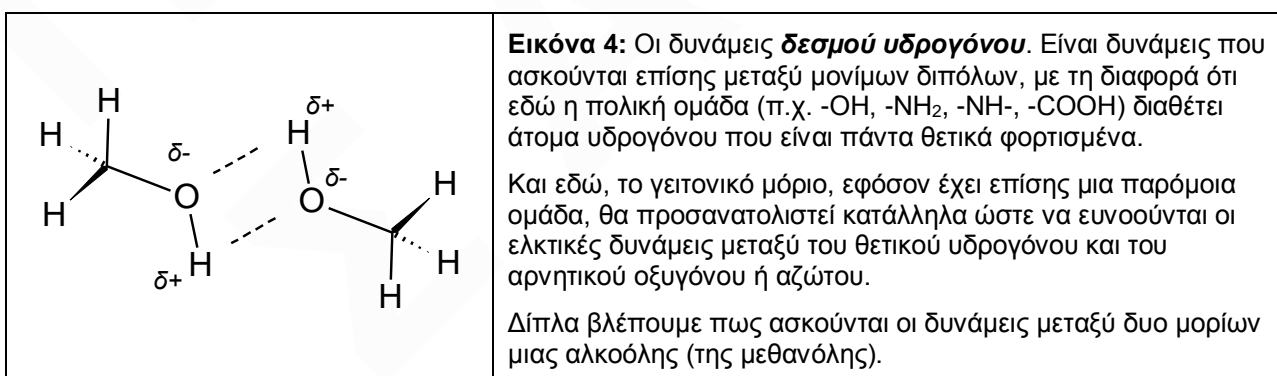
Κάποιες χημικές ενώσεις παίρνουν την επωνυμία ‘καλοί’ διαλύτες και άρα χρησιμοποιούνται ευρέως για πρακτικούς σκοπούς, εάν

- (α) έχουν κατάλληλο εύρος θερμοκρασιών της υγρής περιοχής τους
- (β) είναι χημικά σταθερές,
- (γ) δεν αλληλεπιδρούν χημικά με τις ουσίες προς διαλυτοποίηση,
- (δ) έχουν κατάλληλη τάση ατμών (όχι υπερβολικά πτητικοί) και
- (ε) χαμηλή τοξικότητα (σημαντικό ζήτημα ασφάλειας).

Ένας διαλύτης συχνά χαρακτηρίζεται ‘**ισχυρός**’ όταν διαλυτοποιεί μεγάλο εύρος και σημαντικές ποσότητες οργανικών ουσιών

Συχνά, στην επιλογή του κατάλληλου διαλύτη, ένα επί πλέον ζητούμενο είναι ο **έλεγχος στην διαλυτοποίηση**, δηλαδή να διαλύει **επιλεκτικά** ορισμένα στρώματα ή συστατικά ενός σύνθετου υλικού. Για αυτό το σκοπό, συχνά **θυσιάζεται** η μεγάλη ισχύς διαλυτοποίησης.

Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες τέλος, πρέπει να είναι **καθαροί** για να αποφεύγονται ανεπιθύμητες χημικές δράσεις των όποιων προσμίξεων.



Η **πολικότητα** του μορίου των διαλυτών είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας, που σχετίζεται άμεσα με τη χημική δομή τους και καθορίζει το είδος των σωμάτων που θα διαλυτοποιηθούν ευκολότερα. Ο βασικότερος νόμος που διέπει το φαινόμενο της διαλυτότητας είναι **τα όμοια διαλύουν τα όμοια**. Αυτό, σύμφωνα με τις πιο εξελιγμένες απόψεις σημαίνει ότι εάν το άθροισμα

των ασκούμενων δυνάμεων (διασποράς/London, ξηρής πολικότητας και δεσμού υδρογόνου) στο μόριο του διαλύτη είναι παρόμοιας συγκρότησης και συνολικού μεγέθους με εκείνες ενός διαφορετικού μορίου με το οποίο έρχεται σε «επαφή», τότε θα έχουμε επιτυχή διαλυτοποίηση. Δηλαδή εάν σε ένα διαλύτη η συγκρότηση των διαμοριακών δυνάμεων είναι 30% δυνάμεις διασποράς, 45% δυνάμεις ξηρής πολικότητας και 25% δυνάμεις δεσμού υδρογόνου, τότε θα διαλυτοποιεί ευκολότερα υλικά των οποία τα μόρια έχουν παρόμοια συγκρότηση δυνάμεων.

Συχνά, για την απλουστευση των συλλογισμών χωρίζουμε τις δυνάμεις σε πολικές (δυνάμεις ξηρής πολικότητας + δυνάμεις δεσμού υδρογόνου) και μη πολικές (δυνάμεις διασποράς. Συνεπώς ο «κανόνας» *τα όμοια διαλύουν τα όμοια* σημαίνει ότι ένας πολικός διαλύτης θα προτιμήσει να διαλυτοποιήσει καλά μια πολική ουσία, ενώ ένας μη πολικός διαλύτης θα διαλυτοποιήσει μια μη πολική ουσία. Για παράδειγμα, τα πιο γνωστά ανόργανα οξέα που είναι πολικά μόρια (π.χ. το υδροχλωρίο, που περιέχει τον ομοιοπολικό πολικό δεσμό $H^{\delta+} Cl^{\delta-}$) και ιονίζονται σε μεγάλο βαθμό είναι πολύ διαλυτά στο νερό (πολικός διαλύτης) αλλά καθόλου στον αέρα (διαλύτης χαμηλής πολικότητας) ή στο εξάνιο (πολύ χαμηλής πολικότητας). Ο μηχανισμός διαλυτοποίησης μεταξύ πολικών μορίων αφορά τη μετάδοση δυνάμεων μέσω διπόλων, ενώ μεταξύ μη πολικών μορίων, αφορά τη μετάδοση υδρόφοβων δυνάμεων.

Η πολικότητα, και συνεπώς η διαλυτική ικανότητα ορισμένων μορίων μπορεί ποσοτικά να περιγραφεί με μεγέθη όπως η *διηλεκτρική σταθερά* (ϵ) και η *διπολική ροπή* (μ), εκφράζει δε την ικανότητα να κατανέμονται τα ηλεκτρικά φορτία με τρόπο ασύμμετρο επάνω στα μόρια. Όσο μεγαλύτερα είναι τα μεγέθη αυτά, τόσο αυξάνεται γενικώς η πολικότητα του διαλύτη. Πιο συγκεκριμένα, η διηλεκτρική σταθερά σχετίζεται με την ικανότητα του διαλύτη να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου, ενώ η διπολική ροπή αποτελεί ένα πιο γενικό μέτρο της εμφάνισης φορτίων στο μόριο του, και άρα της ικανότητας να έλκει γειτονικά δίπολα.

Η πολικότητα των οργανικών μορίων εξαρτάται από το είδος των ομάδων που περιέχουν. Οι *υδρογονάνθρακες* έχουν την χαμηλότερη γενικά πολικότητα επειδή δεν περιέχουν καμία πολική ομάδα. Οι *αλκοόλες*, όμως επειδή περιέχουν τα πολικά υδροξύλια (OH) αποκτούν σημαντική διπολική ροπή στο μόριό τους. Η ιδιότητα αυτή μάλιστα αυξάνεται περισσότερο εάν συνυπάρχουν περισσότερες πολικές ομάδες, όπως π.χ. συμβαίνει με τη *γλυκερίνη* (3 υδροξύλια σε κάθε μόριο) ή τους *υδατάνθρακες* ή *σάκχαρα* (όπως η α-D-γλυκόζη με 6 υδροξύλια). Όλες οι πιο πάνω ουσίες διαλύονται εύκολα στο νερό και λιγότερο στην αιθανόλη. Άλλες συνήθεις πολικές ομάδες που μπορούν να υπάρχουν στα μόρια είναι τα καρβοξύλια (COOH) οι αμινομάδες (NH₂) και οι σουλφυδρυλομάδες (SH).

Οι *μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες*, όταν υπάρχουν, προσδίδουν στις ενώσεις *μη πολικό* χαρακτήρα, και όταν συνυπάρχουν με πολικές ομάδες, τότε υπάρχει μια λεπτή εξισορρόπηση των τάσεων ανάλογα με το είδος της πολικής ομάδας και το μήκος της αλυσίδας. Για παράδειγμα, το οξικό οξύ (CH₃COOH) είναι υδατοδιαλυτό, το βουτυρικό οξύ που έχει τέσσερις άνθρακες (CH₃CH₂CH₂COOH) όμως είναι αισθητά λιγότερο. Τέλος, το παλμιτικό οξύ, με 16 άνθρακες είναι διαλυτό μόνο σε χαμηλής πολικότητας διαλύτες όπως ο αιθέρας. Ομοίως, η βιταμίνη Α έχει μια υδροξυλομάδα αλλά και μια αλυσίδα 15 ανθράκων, και συνεπώς δεν είναι διαλυτή στο νερό, ενώ αντίθετα διαλύεται στους ιστούς του σώματος που περιέχουν λίπη. Αντίθετα, η βιταμίνη C που περιέχει 4 υδροξύλια στο μόριό της διαλύεται εύκολα στο νερό.

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$ <p>γλυκερίνη</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>α-D-γλυκόζη</p>	<p>Εικόνα 5: Οι αλκοόλες διαθέτουν τα πολικά υδροξύλια στο μόριό τους. Η ισορροπία του αριθμού των υδροξυλίων με τον αριθμό των ανθράκων καθορίζει τον τελικό χαρακτήρα του μορίου (πολικό, ή μη πολικό). Τόσο η γλυκερίνη όσο και γλυκόζη έχουν συσσώρευση ομάδων -OH και άρα δομή που ευνοεί την άσκηση πολικών δυνάμεων (δυνάμεων κυρίως δεσμών υδρογόνου). Ο καλύτερος διαλύτης για αυτές θα είναι το νερό.</p>
---	--	--

Συχνά, μια κατηγορία ενώσεων που είναι αδιάλυτες στο νερό, μετατρέπεται με μικρή αλλαγή σε άλλη που είναι πολύ περισσότερο διαλυτή. Τα οργανικά οξέα παρουσία βάσεων μετατρέπονται στο ανιόν τους (*συζυγή βάση*, σύμφωνα με τη θεωρία Bronsted-Lowry) που είναι αρκετά πολικότερο. Σε αυτή την περίπτωση πρόκειται για χημική αντίδραση εξουδετέρωσης και άρα φεύγει από τα φυσικοχημικά όρια της διαλυτότητας. Το βουτυρικό οξύ που αναφέραμε πιο πάνω, με βάση (NaOH) σχηματίζει το ευδιάλυτο βουτυρικό ανιόν, συνεπώς, ενώ ως οξύ είναι αδιάλυτο στο νερό, η διαλυτοποίηση βοηθείται εάν προστεθεί σε υδ. διάλυμα βάσης.



Ανάλογη διαλυτοποίηση συμβαίνει και με τις φαινόλες σε αλκαλικό υδ. διάλυμα. Επειδή μεταβολές όπως η πιο πάνω τις περισσότερες φορές είναι *αντιστρεπτές*, συχνά διαλυτοποιούμε ένα οργανικό οξύ ή βάση σε αλκαλικό ή όξινο, αντίστοιχα, υδατικό διάλυμα.

Πίνακας I: Σχέση της διηλεκτρικής σταθεράς και της διπολικής ροπής των μορίων των διαλυτών με τον πολικό ή μη πολικό χαρακτήρα τους.

κατηγορία διαλυτών	διηλ. σταθερά (ε)	διπολική ροπή (μ)	παραδείγματα	παρατηρήσεις
πολικοί πρωτικοί	25 - 80	1.7 - 2.9	νερό, μεθανόλη, αιθανόλη	Διαλυτοποιούν ανιόντα, κατιόντα και πολικές πρωτικές οργανικές ουσίες
πολικοί απρωτικοί	20 - 46	2.7 - 3.6	ακετονιτρίλιο, διμεθυλο-σουλφοξειδίο (DMSO)	Διαλυτοποιούν τα κατιόντα.
μη πολικοί πρωτικοί	6 - 15	1.4 - 1.9	οξικό οξύ, κυκλοεξανόλη	
μη πολικοί απρωτικοί	1.9 - 12	0 - 2.4	αιθέρας, βενζόλιο, εξάνιο, white spirit	Διαλυτοποιούν άπολες ενώσεις (υδρογονάνθρακες λίπη, κεριά)

Υπάρχουν πολλές κατηγορίες διαλυτών ανάλογα με την πολικότητά τους. Πολικοί διαλύτες όπως το νερό και η αιθανόλη, ονομάζονται *πρωτικοί* επειδή έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια των διαλυτοποιημένων ουσιών. Σε αυτό οφείλεται η διαλυτική τους ικανότητα. Οι πολικοί διαλύτες που δεν μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου και

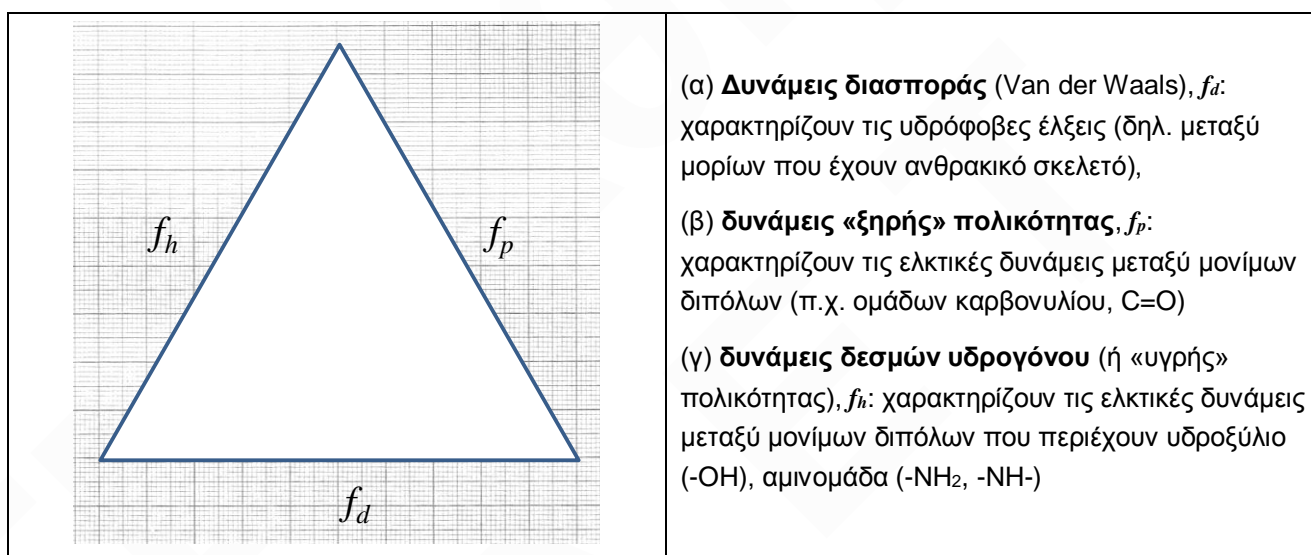
διαλυτοποιούν με ηλεκτροστατικές δυνάμεις άλλης φύσεως χαρακτηρίζονται ως *μη πρωτικοί*. Τοποθετούμε συνεπώς, τους διαλύτες στις κατηγορίες που φαίνονται στον Πίνακα I.

4. ΤΟ ΤΡΙΓΩΝΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

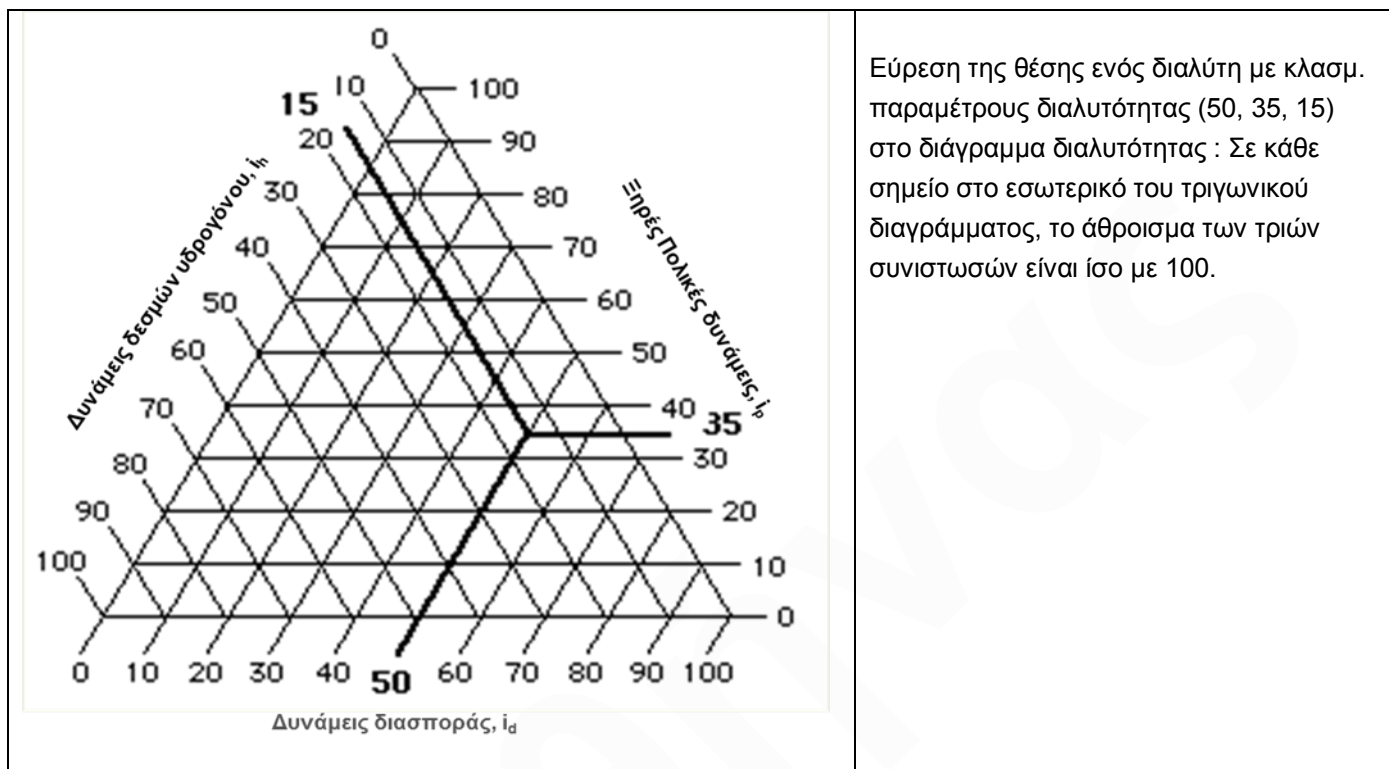
Όπως εξηγήθηκε παραπάνω, η διαλυτική ικανότητα ενός διαλύτη έναντι μιας χημικής ένωσης εξαρτάται από το είδος και την ένταση των διαμοριακών δυνάμεων που θα ασκηθούν όταν τα δυο σώματα έρθουν αρκετά κοντά. Η παραπάνω ταξινόμηση (Πίνακας I) των διαλυτών προσφέρει μια γενική προ-ιδέαση για την διαλυτική τους ικανότητα.

Μια ακριβέστερη αποτύπωση της ικανότητας κάθε διαλύτη να διαλύει την κατάλληλο υλικό (ή πιο σωστά, τα κατάλληλα μόρια σε κάθε υλικό) προσφέρεται μέσω του Τριγώνου Διαλυτότητας (ή του **Τριγωνικού διαγράμματος Teas**).

Το διάγραμμα αυτό αποτελείται από ένα **ισόπλευρο τρίγωνο**, στο οποίο κάθε πλευρά είναι βαθμονομημένος άξονας 0 – 100, που εκφράζει αντίστοιχα, τις τρεις **κλασματικές παραμέτρους διαλυτότητας** f_d , f_p , και f_h . Οι κλασματικές παράμετροι διαλυτότητας εκφράζουν με τη σειρά τους, τους εξής τύπους διαμοριακών δυνάμεων:



Η αρχή της χρήσης του τριγωνικού διαγράμματος διαλυτότητας στηρίζεται στο ότι όλα ανεξαιρέτως τα οργανικά μόρια (τόσο οι διαλύτες, όσο και οι ουσίες προς διαλυτοποίηση) μπορούν να καταλάβουν τη μοναδική τους θέση εντός αυτού, βάσει των τιμών των παραμέτρων f_d , f_p , και f_h που σχετίζονται με τα τρία βασικά είδη διαμοριακών δυνάμεων. Εάν ένας διαλύτης και μια χημική ένωση σε ένα υλικό κατέχουν την ίδια, ή πολύ παραπλήσια θέση στο εσωτερικό του διαγράμματος, τότε η πρώτη είναι καλός διαλύτης της δεύτερης.



Εύρεση της θέσης ενός διαλύτη με κλασμ. παραμέτρους διαλυτότητας (50, 35, 15) στο διάγραμμα διαλυτότητας : Σε κάθε σημείο στο εσωτερικό του τριγωνικού διαγράμματος, το άθροισμα των τριών συνιστωσών είναι ίσο με 100.

Πίνακας II: Οι τιμές των f_d , f_p , και f_h για ορισμένους διαλύτες. (Τιμές από Gardon and Teas Treatise on Coatings, Vol.2, Characterization of Coatings: Physical Techniques, Part II, Meyers and Long, Eds., Marcel Dekker, NY, 1976. Οι τιμές σε παρένθεση, από παραμέτρους του Hansen (1971), Handbook of Solubility Parameters, A. Barton. CRC Press. 1983)

	Διαλύτης	100 f_d	100 f_p	100 f_h
Αλκάνια				
1	n-πεντάνιο	100	0	0
1	n-εξάνιο	100	0	0
2	κυκλοεξάνιο	94	2	4
4	Ορυκτοί υδρογ/κες	90	4	
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες				
5	Βενζόλιο	78	8	14
6	Τολουόλιο	80	7	13
7	ο-Ξυλένιο	83	5	12
Αλογονούχες ενώσεις				
12	Διχλωρομεθάνιο	59	21	20
14	Χλωροφόρμιο	67	12	21
16	Τετραχλωράνθρακας	85	2	13
17	1,1,1 τριχλωροαιθάνιο	70	19	11
Αιθέρες				
20	Διαιθυλαιθέρας	64	13	23
21	Τετραϋδροφουράνιο (THF)	55	19	26
23	Methyl Cellosolve	39	22	39
24	Cellosolve 8	42	20	38
Κετόνες				
28	Ακετόνη	47	32	21
29	Μεθυλ-αιθυλ-κετόνη	[53]	[30]	[17]
30	Κυκλοεξανόνη	55	28	17
31	Μεθυλ-ισοβουτυλο-κετόνη	58	22	20
Εστέρες				
36	Οξικός Αιθυλεστέρας	51	18	31

40	Cellosolve® acetate	51	5	34
	Γαλακτικός αιθυλεστέρας	44	21	35
Αζωτούχες ενώσεις				
41	Ακετονιτρίλιο	39	45	16
50	N-Methyl-2-pyrrolidone	48	32	20
52	N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)	41	32	27
Ενώσεις του θείου				
54	Διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)	41	36	23
Αλκοόλες				
55	Μεθανόλη	30	22	48
56	Αιθανόλη	36	18	46
57	1-Προπανόλη	40	16	44
58	2-Προπανόλη	[41]	[16]	[43]
60	Κυκλοεξανόλη	50	12	38
61	n-αμυλική αλκοόλη	46	13	41
63	Αιθυλενογλυκόλη	30	18	52
64	Γλυκερόλη	25	23	52
65	Προπυλενογλυκόλη	34	16	50
67	Νερό	28	54	

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

διάρκεια 2 ώρες

Η διαλυτότητα, πέρα από την προφανώς μεγάλη πρακτική της σημασία, βοηθά και στην ταξινόμηση των οργανικών ενώσεων. Στην προσπάθεια να ταυτοποιηθεί μια οργανική ουσία, το πρώτο συνήθως βήμα που κάνουμε, είναι να αποκτήσουμε μια ιδέα για την συμπεριφορά της αναφορικά με ορισμένους διαλύτες. Για το σκοπό αυτό, ακολουθούμε μια σειρά από κατάλληλα επιλεγμένα τεστ διαλυτότητας τα οποία μας οδηγούν σε συγκεκριμένες κατηγορίες διαλυτότητας.

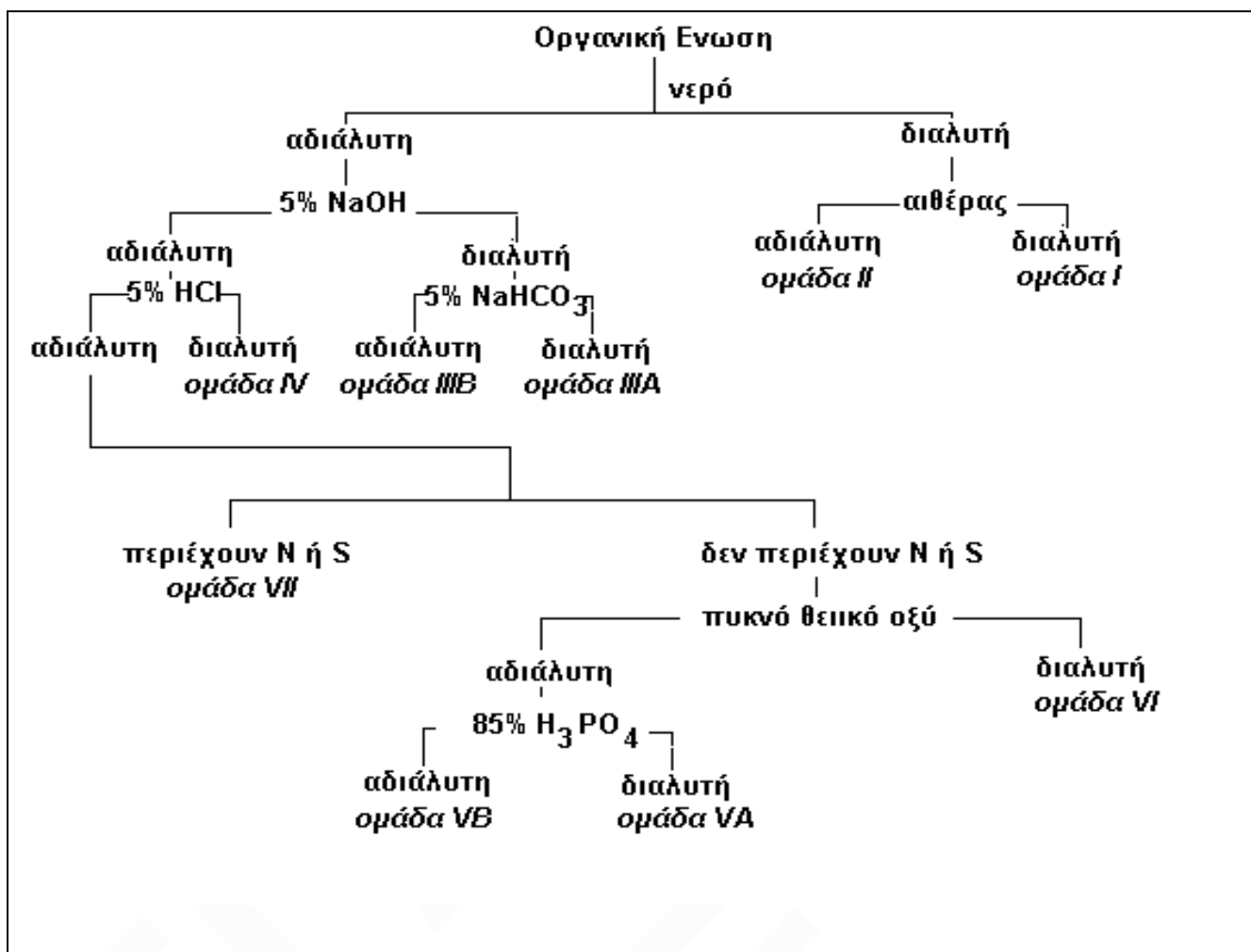
IIα. Σκοπός της άσκησης: Η ταξινόμηση αγνώστων οργανικών ενώσεων σε κατηγορίες ανάλογα με τη διαλυτότητά τους.

IIβ. Απαιτούμενα όργανα και αντιδραστήρια: Αναλυτικός ζυγός, δοκιμαστικοί σωλήνες, σιφώνια (10 και 25 ml). Αιθέρας, διάλυμα NaOH 5%, NaHCO₃ 5%, HCl 5%.

IIγ. Πειραματική διαδικασία: Στο εργαστήριο θα πραγματοποιηθούν τεστ διαλυτότητας μιας σειράς αγνώστων ουσιών, και από την κατηγορία διαλυτότητας στην οποία θα τοποθετηθούν, θα συμπεράνουμε τις πιθανές ομόλογες σειρές στις οποίες ανήκουν.

Τα τεστ διαλυτότητας που ακολουθούνται για μια άγνωστη οργανική ουσία και οι κατηγορίες στις οποίες αυτά οδηγούν, περιγράφονται στο πιο κάτω διάγραμμα ροής:

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΣΤΗΝ ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ



ΥΠΟΜΝΗΜΑ

Ομάδα I: αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, οξέα, εστέρες, φαινόλες, ανυδρίτες οξέων, αμίνες, νιτρίλια, πολυδρόξυ φαινόλες

Ομάδα II: πολυδύναμα οξέα και υδροξυοξέα, πολυ-υδροξυ-ενώσεις, αμίδια, αμινοξέα, πολυαμίνες, αμινοαλκοόλες, σουλφονικά οξέα, άλατα

Ομάδα IIIA: οξέα, σουλφονικά οξέα, υποκατεστημένες φαινόλες (π.χ. νιτροφαινόλες)

Ομάδα IIIB: φαινόλες, θειοφαινόλες, μερκαπτάνες, β-κετοεστέρες

Ομάδα IV: αμίνες, υδραζίνες

Ομάδα VA: ακορ. υδρ/κες, μερικοί αρωμ. υδρ/κες, αλκυλαλογονίδια, ανυδρίτες, οξυγονούχες ενώσεις (αλκοόλες, κετόνες, εστέρες, αλδεΐδες) με μακριά αλυσίδα (>9 άνθρακες)

Ομάδα VB: αλκοόλες, κετόνες, εστέρες, αλδεΐδες με αλυσίδα <9 ανθράκων

Ομάδα VI: κορεσμένοι αλειφατικοί και κυκλικοί υδρ/κες, αρωματικοί υδρ/κες, αλογονίδια, διαρυλαιθέρες

Ομάδα VIII: νιτρο-ενώσεις, αμίδια, νιτρίλια, ακυλο-παράγωγα, παράγωγα αναγωγής νιτροενώσεων, σουλφόνες και άλλες θειοενώσεις.

Πρέπει να σημειωθεί ότι πολλές φορές, για λόγους ταξινόμησης οργανικών οξέων ή βάσεων, εκμεταλλευόμαστε τη διαφορά διαλυτότητας των **συζυγών μορφών** τους στο νερό. Εξετάζεται δηλαδή η διαλυτότητά της σε αλκαλικό ή όξινο υδατικό διάλυμα. Για παράδειγμα, μια **φαινόλη** (κατηγορία ενώσεων με **όξινες** ιδιότητες) είναι αδιάλυτη στο νερό, αλλά διαλυτή στον αιθέρα. Παρ' όλα αυτά προτιμούμε να εξετάσουμε την συμπεριφορά της σε **αλκαλικό υδατικό** διάλυμα, όπου «**διαλύεται**» σχετικά εύκολα επειδή σχηματίζεται το πιο ευδιάλυτο ανιόν της φαινόλης. Επίσης, οι

ισχυρά όξινες (ή ισχυρά βασικές) οργανικές ουσίες διαλυτοποιούνται εύκολα και σε υδ. διάλυμα ασθενούς βάσης (ή οξέος αντίστοιχα). Στην περίπτωση αυτή, σαν **ισχυρή βάση** χρησιμοποιούμε το NaOH ενώ σαν **ασθενή** το NaHCO₃. Στο διάγραμμα ροής της διαλυτότητας φαίνονται τέτοιες περιπτώσεις.

Η κάθε ομάδα θα έχει στη διάθεσή της δείγματα δύο αγνώστων οργανικών ενώσεων. Για κάθε δείγμα ακολουθείται η σειρά προσθήκης διαλυτών ή αντιδραστηρίων, σύμφωνα με το διάγραμμα ροής. Τελικά, η ομάδα πρέπει να φθάσει σε κάποιο συμπέρασμα σχετικά με την κατηγορία διαλυτότητας και στη συνέχεια για τις πιθανές ομόλογες σειρές.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Vogel's, "Quantitative Chemical Analysis, Fifth Edition"

Burke, J., Solubility Parameters and Application, *The Book and Paper Group, J. American Inst. for Conserv.*, v. 3, 1984; <http://aic.stanford.edu/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>

Bishop, An Introduction to Chemistry, e-book (ελεύθερο), κεφ. 15 , http://preparatorychemistry.com/Bishop_iBook_CF.htm

Moncrieff, A. and; Weaver, G; *Science for Conservators Book 2: Cleaning*. Conservation Unit/Routledge 1987

Torraca, G; Solubility and solvents for conservation problems. *ICCROM*, Rome 1978

Hedley, G; Solubility parameters and varnish removal: a survey. *The Conservator*, No. 4 (1980) 12-18

Horie, V; *Materials for Conservation*. Butterworth-Heinemann 1987

Ruhemann, H; *The Cleaning of Paintings*, Faber and Faber 1968

Feller, R. L, Stolow, N. and Jones E. H; *On picture varnishes and their solvents*. National Gallery of Art, Washington, 1985

Teas J. P., (1968), Graphic Analysis of Resin Solubilities, *Journal of Paint Technology*, Vol. 40, no. 516, pp 19-25.

7. ΦΥΛΛΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.

Άσκηση 3η : ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Όνοματεπώνυμο:

ημερομηνία

Αρ. μητρώου:

Εξάμηνο:

Πορεία εργασίας

Άγνωστη ουσία A		Άγνωστη ουσία B	
δοκιμασία	παρατηρήσεις	δοκιμασία	παρατηρήσεις
1. προσθήκη νερού		1. προσθήκη νερού	
2.		2.	
3.		3.	
4.		4.	
Συμπέρασμα:			

Άγνωστη ουσία A		Άγνωστη ουσία B	
ομάδα		ομάδα	
πιθανή ομόλογη σειρά		πιθανή ομόλογη σειρά	
Παρατηρήσεις:			

4. Ερωτήσεις

1. Η ανιλίνη (μια αρωματική αμίνη) είναι ένωση αδιάλυτη στο νερό. Τι θα συμβεί από πλευράς διαλυτότητας αν στο αδιάλυτο μίγμα προσθέσουμε βάση (NaOH) ή οξύ (HCl);
2. Να τοποθετήσετε στο τρίγωνο διαλυτότητας το n-εξάνιο, τον διαιθυλαιθέρα, την ακετόνη και τη μεθανόλη.
3. Το οξικό οξύ περιέχει μια πολική ομάδα (-COOH) στο μόριό του. Παρ' όλα αυτά έχει πολύ χαμηλή διηλεκτρική σταθερά (6.15) και άρα τοποθετείται στην κατηγορία των μη πολικών διαλυτών. Εξηγήστε το γεγονός αυτό.