

芴和芴酮最低共熔点的测定

谢 鹤 于丽梅* 高占先*

(大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用 X-4 数字显示显微熔点测定仪测定了不同组成的芴与芴酮混合物试样的熔点, 用最小二乘法近似处理组成与熔点数据, 得到芴和芴酮的最低共熔点为 57.4 °C, 其摩尔分数为芴 39% 和芴酮 61%。该测定芴与芴酮最低共熔点的简单方法, 可用于本科生的基础化学实验教学。

关键词: 芴酮; 芴; 最低共熔点; 实验教学

中图分类号: G64; O6

The Measurement on the Eutectic Point of Fluorene-Fluorenone Binary Mixtures

XIE He YU Li-Mei* GAO Zhan-Xian*

(School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: We discover the eutectic state in binary mixtures of fluorene-fluorenone. The melting temperatures of the solid mixtures with different fluorene/fluorenone ratios (mol percentage) are measured by the X-4 digital display micro melting point apparatus. The least-squares method is used to analyze the relations between the melting points and the mol percentage of fluorenone in binary mixtures. The temperature and the mol percentage of fluorenone at the intersection of two fitting straight lines are the eutectic point and eutectic composition of fluorene-fluorenone binary system, respectively. The eutectic point is found to be 57.4 °C, and the mol percentage of fluorenone is 61%. This test method to determine the eutectic point of solid mixtures is suitable for undergraduate chemistry laboratory teaching.

Key Words: Fluorenone; Fluorene; The eutectic point; Laboratory teaching

1 引言

芴酮是芴的重要衍生物, 是医药、染料、感光材料、农药中间体的合成原料。由芴氧化制备芴酮采用相转移催化技术, 以空气为氧化剂, 反应本身符合原子经济性反应的标准, 是一种绿色合成方法。

相转移法催化氧化芴合成芴酮的反应式如图 1 所示。

在本课题组的前期研究中, 发现芴与芴酮可形成共熔体, 开发了以产物芴酮作为溶剂的相转移催

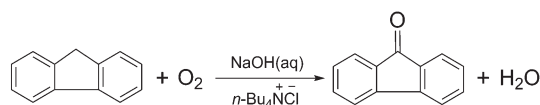


图 1 芴催化氧化合成芴酮的反应式

*通讯作者, Email: ochem@dlut.edu.cn; zygao001@sina.com

化氧化茛制备茛酮的新方法^[1]。为寻找新方法的理论支持,笔者设计了近似测定茛与茛酮的最低共熔点及其组成的实验方法。该实验方法简单、快速、易于操作,适合作为基础化学的教学实验。

2 实 验

2.1 实验材料和试剂

茛,工业级,纯度96.87%,河南宝舜化工科技有限公司;茛酮,课题组由茛催化氧化制备得到;无水乙醇,分析纯试剂,沈阳市联邦试剂厂;环己烷,分析纯试剂,天津市科密欧化学试剂有限公司;二甲苯,分析纯试剂,天津市科密欧化学试剂有限公司。

2.2 实验仪器

气相色谱仪:Agilent 6890型气相色谱仪;电子天平:FA 1004B,量程100.0000 g,上海佑科电子天平公司;熔点测定仪:X-4数字显示显微熔点测定仪,精度1℃。

2.3 试剂的精制

将纯度为96.87%的工业茛用无水乙醇进行重结晶,直到气相色谱检测其纯度为100.00%。

将由工业茛催化氧化制备的茛酮用环己烷进行重结晶,直到气相色谱检测其纯度为100.00%。

2.4 试样的配制

称量重结晶精制的纯茛和纯茛酮固体各1.0000 g备用。按照表1前两列给出的质量,使用电子天平分别准确称量茛和茛酮进行充分混合,配制出不同茛/茛酮(摩尔比)组成的标准试样待用。在配制各种组成的标准试样过程中,需要在玛瑙研钵中依次研磨配制,尽量使其成为均匀的细粉状混合物,可以使用X-4数字显示显微熔点测定仪的显微镜观察试样的混合情况。

表1 不同茛和茛酮组成标准试样的组成与熔点

$m_{\text{茛酮}}/\text{g}$	$m_{\text{茛}}/\text{g}$	$n_{\text{茛酮}}:n_{\text{茛}}$ (摩尔比)	初熔温度/℃	终熔温度/℃	平均熔点/℃
0.1800	0.0000	100% 茛酮	83.0	83.0	83.0
0.1624	0.0166	0.9:0.1	77.0	78.0	77.5
0.1443	0.0334	0.8:0.2	66.0	67.0	66.5
0.1081	0.0667	0.6:0.4	58.0	58.0	58.0
0.0723	0.0998	0.4:0.6	79.0	80.0	79.5
0.0543	0.1165	0.3:0.7	81.0	82.0	81.5
0.0360	0.1331	0.2:0.8	98.0	99.0	98.5
0.0185	0.1496	0.1:0.9	105.0	106.0	105.5
0.0000	0.1665	100% 茛	114.0	114.0	114.0

用气相色谱仪检测配制的不同组成标准试样中茛和茛酮的含量,以确保配制的标准试样茛/茛酮(摩尔比)组成符合要求。

3 用X-4数字显示显微熔点测定仪测定不同组成标准试样的熔点

3.1 操作步骤

用X-4数字显示显微熔点测定仪测定不同组成试样的熔点,在显微镜下观察晶体粉末受热变化的过程和熔程^[2]。其操作步骤如下:

1) 戴好手套,取两片洁净干燥的载玻片,用取样勺量取适量($\leq 1\text{ mg}$)的待测试样放到载玻片上,将试样分布成均匀薄层后盖上另一片载玻片,轻轻压实,然后放置在加热台中心。盖上隔热玻片。

2) 参考显微镜的工作距离(33–88 mm),上下调节调焦手轮,直至能清晰地看到待测试样为止。

3) 打开电源开关,调节测温仪显示出加热台的即时温度。根据被测试样熔点的温度,控制调温

手扭1或2(注:手扭1为升温电压宽量调整,手扭2为升温电压窄量调整)。在测定过程中,遵循前段升温迅速、中段升温渐慢、后段升温平缓的操作原则。当温度距待测样品的熔点约 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,使升温速度减慢;在距被测试样熔点值约 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,调整升温速率为每 3 min 升温 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4) 对未知熔点的试样进行测定时,先用较高电压快速粗测一次,找到其熔点范围,然后精细调整升温速度,准确测量熔点。

5) 观察被测试样的熔化过程,记录初熔和全熔时的温度,即记录初熔温度和终熔温度。用镊子取下隔热玻片和盖玻片,即完成一次熔点测定。重复测试时,需将散热器放在加热台上,电压调为零或切断电源,使温度降至熔点值以下 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,重复1)–3)步骤的操作。

6) 同一组成的标准试样3次取样,测定熔点3次。将测定的初熔和终熔温度取3次测量的平均值,列入表1中。表1中的平均熔点则为初熔温度和终熔温度的平均值。

3.2 数据处理

按照3.1的操作步骤,将不同茈/茈酮组成标准试样的组成和初熔温度、终熔温度、平均熔点等实验数据,列于表1中。

用最小二乘法对表1中的数据进行处理。以茈酮的摩尔分数($x_{\text{茈酮}}$)为横坐标,平均熔点($T/^{\circ}\text{C}$)为纵坐标作图,得到图2;拟合图2中两条不同斜率的直线,其交点对应的温度即为茈与茈酮的最低共熔点,相应的组成为共熔组成。

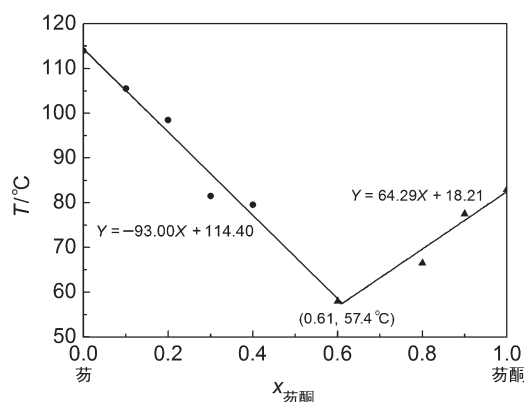


图2 茈酮与茈的组成与平均熔点关系图

4 结果与讨论

4.1 茈与茈酮最低共熔点的发现

在二甲苯溶剂中,通过相转移催化技术,用空气氧化悬浮状的茈制备茈酮。实验中发现:随着原料茈转化为产物茈酮,可以向反应体系中不断补加原料以提高反应器的利用率。在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴温度下,反应进行15小时后,二甲苯溶剂完全被空气夹带、挥发出发反应体系。此时,反应体系的油层中只包含产物茈酮和未反应的茈。我们知道纯茈酮的熔点为 $83\text{ }^{\circ}\text{C}$,纯茈的熔点为 $114\text{ }^{\circ}\text{C}$;而在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下,却观察到了两种固体混合物的反应体系呈现共熔状态。因此,确定茈和茈酮混合物存在共熔现象,基于这一发现,本课题组开发出以产物茈酮为溶剂,通过相转移催化技术实现茈氧化制备茈酮的新技术^[1]。为了进一步研究茈、茈酮共熔反应新技术工艺,笔者希望快速和比较准确地得到茈与茈酮的最低共熔点和共熔组成,因而设计了本文的茈和茈酮最低共熔点测定的实验方案。

4.2 茈与茈酮的最低共熔点的确定

为确定茈与茈酮的最低共熔点,按照第2、3小节中所述的实验操作进行实验:配制不同茈/茈酮组成的标准试样并测定其熔点。将试样组成与平均熔点近似看成直线关系,用最小二乘法拟合表1的

数据, 得到两条不同斜率的直线方程, 分别为: $Y = -93.00 X + 114.40$ 和 $Y = 64.29 X + 18.21$ (图2)。解方程组, 得到茛和茛酮的最低共熔点为 57.4°C , 共熔组成为: 茛39%, 茛酮61% (摩尔分数)。

为验证最小二乘法处理实验数据的可靠性。按解方程组得到的茛与茛酮的最低共熔点及共熔组成, 重新配制茛(39%)和茛酮(61%)组成的标准试样, 3次测定其熔点为 58°C , 与最小二乘法作图求解的结果基本一致。

用X-4数字显示显微熔点测定仪测定不同组成标准试样熔点的同时, 也采用传统的毛细管方法^[1]测定了不同茛/茛酮组成试样的熔点, 作图和最小二乘法处理数据后得到相同的茛和茛酮的最低共熔点及共熔组成。

在测得的茛和茛酮的最低共熔点温度 58°C 下, 笔者设计并实验了以摩尔分数为茛39%、茛酮61%的混合物为起始原料, 无溶剂的相转移催化、空气氧化合成茛酮的反应。在反应过程中, 采用了随着茛转化不断添加茛的连续反应方案, 反应体系始终维持在共熔状态下进行合成反应。连续法茛酮合成实验获得成功后形成的绿色生产工艺, 成果待发表中。无溶剂的茛酮连续法合成工艺的实现, 间接地证明了本文测定茛和茛酮最低共熔点和共熔组成的方法是可靠的。

5 操作注意事项

对于测定茛和茛酮最低共熔点实验, 关键的操作是不同组成标准试样的配制。该过程中研磨粉碎的程度与混合的均匀程度直接影响记录的初熔和终熔温度的准确性。若试样研磨、混合不好, 有小颗粒晶体存在将导致测得的熔程加宽而获得不准确的最低共熔点。

在研磨试样时, 为了防止粉末飞溅, 应屏住呼吸、轻轻研磨; 在载玻片上放置试样时, 应使固体试样薄而均匀地聚集在载玻片中心点; 在熔化过程中, 当四分之一的晶体开始出现油珠状时记录初熔温度。

用电子天平称量茛和茛酮质量时, 数据要保留四位小数; 用最小二乘法处理数据时, 数据保留两位小数, 实验报告的数据需采用合理的精度。

6 结 论

茛与茛酮价格便宜、易得、毒性小。茛与茛酮最低共熔点的发现过程体现了认真观察、思考实验现象的重要性。茛与茛酮的共熔点测定实验的操作步骤中涵盖了固体化合物的重结晶操作、混合物试样配制、熔点测定、实验数据处理等多项基本技能训练内容。本实验能培养本科生严谨、认真的科学态度。

“茛和茛酮最低共熔点的测定”实验, 在实验教学实施中, 可灵活选择内容, 分层次以如下三种方式进行教学: (1) 作为基本实验训练。学生按照3.1的步骤做实验。(2) 作为开放综合性实验训练。学生做2、3节的实验内容, 教师预先不告知最低共熔点及组成数据, 让学生自己得到结论, 并验证结论。(3) 设计成大学生创新实验训练的内容。除“测定茛/茛酮的最低共熔点和组成”外, 引导学生查阅资料, 设计以反应产物为溶剂的相转移催化反应实验, 理解绿色合成的标准和反应的原子经济性等基本概念。这种更高层次的实验教学设计中既包含了化学实验基本操作技术、基本理论和数据处理等综合性训练内容, 又可以强化本科生的科学研究思维训练。

参 考 文 献

- [1] 高占先, 于丽梅, 闫 俊, 李汇丰, 何永超, 史正茂. 由茛制备9-茛酮的方法: 中国, LZ201410074024.1. 2015-07-01.
- [2] Schwetlick, K. 有机合成实验室手册. 第22版. 万 钧, 温永红, 陈 玉, 赵 亮, 译. 北京: 化学工业出版社, 2012: 57-58.
- [3] 高占先. 有机化学实验. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 61.