

P Ů V O D N Ě O Z N Á M E N I A

Čistenie tetrahydrofuránu od vody a peroxidov

F. MACÁŠEK, E. FRANTOVÁ

*Katedra jadrovej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Preskúšali sa rozličné spôsoby odstraňovania vody a peroxidov z tetrahydrofuránu vzhľadom na jeho použitie v syntézach metalorganických zlúčenín citlivých na vodu a kyslík. Najlepšie výsledky sa dosiahli súčasným použitím molekulového sita a rektifikácie v inertnej atmosfére.

Tetrahydrofurán (THF) je jedným z najpoužívanějších rozpúšťadiel pri syntézach metalorganických zlúčenín, pričom je často potrebné zbaviť ho najmä vody a peroxidov. Stanovili sme preto tieto prímеси v THF čistenom odporúčanými postupmi [1—2]. Zámerne sme sa vyhli dosušovaniu THF jemným kovovým sodíkom, resp. zliatinou K—Na pre riziko zápalnosti [1] a takisto často používanému sušeniu pomocou LiAlH_4 , resp. CaH_2 vzhľadom na jeho relatívne malú prístupnosť a vysokú cenu a snažili sme sa využiť výhodné vlastnosti molekulových sít. Z literatúry je známa napríklad zmienka o sušení THF v kvapalnej fáze sitom typu 13 A, ktorým sa súčasne odstraňovali peroxidy aj alkoholy, ale neuvádza sa jeho účinnosť; na dočistenie sa použil LiAlH_4 [3]. Sušenie THF v parách sitom typu 4 A (Nalsit 4) umožňuje znížiť obsah vody až do 0,01 % [4].

Experimentálna časť

Chemikálie

Použil sa THF čistý (dovoz n. p., Lachema); ostatné chemikálie boli čistoty p. a. „Calsit 5“, molekulové sito typu 5 A (VÚRUP Bratislava) o zrnitosti 2—3 mm, aktivovalo sa 6 hodín pri 200 °C vo vákuu rotačnej olejovej vývevy, resp. 4 hodiny pri 350 °C a ochladzovalo sa vo vákuu. Kyslíčnik hlinitý pre chromatografiu sa aktivoval 12 hodín pri 350—370 °C. Žiarovkový dusík sa zbavil kyslíka na aktívnej meďi [5] a sušil sa silikagélom a molekulovým sitom. Fischerovo činidlo sa pripravilo podľa bežnej metodiky [6].

Stanovenie vody a peroxidov

Na stanovenie vody Fischerovým činidlom sme použili titračnú aparatúru a metodiku podľa A. M. Lvova a spolupracovníkov [7], avšak bez výhodnej možnosti extrahovať vlhkosť do malého objemu metanolu. Preto sme pri Fischerovom činidle s titrom ca 1 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$ a pri malom objeme vzorky (0,5—1 ml) používali vizuálnu titráciu za použitia metylénovej modrej na zvýraznenie farebného prechodu, zatiaľ čo pri nižšom titre

čínidla ($\sim 0,3$ mg H_2O/ml) a objemu vzoriek 5 ml indikovali sme bod ekvivalencie dead-stop metódou [6]. Zvýraznenie prúdového skoku v prípade nízkeho obsahu vody sme dosiahli pridávaním 0,5—1 ml *N*-etyl-piperidínu ako katalyzátora [8]. Titer Fischerovho čínidla sme stanovovali na dihydrát vlnanu sodného a jeho stálosť sme sústavne kontrolovali.

Peroxidy v surovom THF sme stanovili jodometricky v zmesi chloroform—kyselina octová [9] a nižšie koncentrácie sme sledovali podľa reakcie s dietyl-*p*-fenyléndiamín-sulfátom fotokolorimetricky [10]. Citlivosť stanovenia bola 0,5 μM hydroperoxidu, takže pri 10 ml vzorke bolo možné stanoviť koncentrácie nad 0,05 $\mu M/ml$.

Čistiace postupy

Všetky operácie so sušeným THF sa robili za vylúčenia styku so vzdušnou vlhkosťou (uzavreté zábrusové aparatúry, inertná atmosféra). Sklenené nádoby sa predbežne sušili 2 až 4 hodiny pri 130—170 °C vo vákuovej sušiarňi.

Spôsob I

THF stál nad vrstvou tuhého KOH 6 mesiacov v tme.

Spôsob II

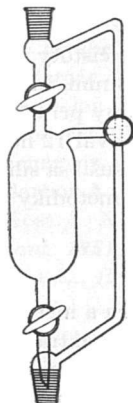
THF sa čistil podľa spôsobu, ktorý odporúčal M. Pestemer [2]: THF sa jednu hodinu refluxoval nad tuhým KOH, prefiltroval sa cez suchý filter a destiloval sa nad kovovým sodíkom. Odoberala sa stredná frakcia.

Spôsob III

THF stál niekoľko dní nad tuhým KOH a potom sa prepúšťal cez kolónku naplnenú aktívaným kyslíčnikom hlinitým (dĺžka kolónky 33 cm, \varnothing 20 mm, prietoková rýchlosť 1 ml/min.) [11, 12].

Spôsob IV

THF, ktorý stál nad tuhým KOH, prepustil sa cez kolónku s molekulovým sitom (vnútorný priemer 35 mm, dĺžka 60 cm) rýchlosťou 0,5—3 ml/min.



Obr. 1.

Spôsob V

THF, čistený podľa predchádzajúceho spôsobu, ďalej sa rektifikoval v prúde čistého dusíka. Rektifikačná kolónka s adiabatickým plášťom (vnútorný priemer 25 mm, výška 62 cm) sa zaplnila molekulovým sitom. THF (500 ml) sa refluxoval v kolóne počas 5 až 6 hodín, potom sa začalo s odberom refluxu do nádobiek, ktoré umožňovali udržiavanie a manipuláciu s THF v inertnej a suchej atmosfére (obr. 1).

Výsledky a diskusia

Výsledky stanovenia vody a peroxidov v THF čistenom rozličnými spôsobmi sú zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1
Obsah vody a peroxidov v THF čistenom rozličnými spôsobmi

Spôsob čistenia	Obsah H ₂ O mg/ml	Obsah peroxidov μM/ml
surový THF	2,42 ± 0,18	20,6
I	1,03 ± 0,03	≤ 5 · 10 ⁻²
II	1,11 ± 0,04	≤ 5 · 10 ⁻²
III	0,56 ± 0,06	≤ 5 · 10 ⁻²
IV	0,14 ± 0,02	≤ 5 · 10 ⁻²
V	0,088 ± 0,003	≤ 5 · 10 ⁻²

Z výsledkov je zrejme, že už jednoduché pretrepávanie, resp. státie THF nad tuhým KOH znižuje obsah voľných peroxidov pod 5 p. p. m., takže sme neskúšali vplyv iných redukovadiel (Cu₂Cl₂, FeSO₄, hydrochinón a i.) či už na čistenie alebo na ďalšiu stabilizáciu THF.

Podstatne obťažnejšie je odstránenie vody (THF tvorí s vodou azeotropickú zmes s obsahom 5 % H₂O a s b. v. 63 °C). Spôsob II (pozri experimentálnu časť) nedáva uspokojivé výsledky, zrejme je potrebné z neho vylúčiť filtráciu a THF dôkladne dosušovať drôtovým, resp. disperzným sodíkom, od čoho sme však chceli upustiť. Oveľa účinnejšie a jednoduchšie je sušenie v stĺpci molekulového sita alebo Al₂O₃. Ešte dôkladnejšie možno odstrániť vodu rektifikáciou THF cez stĺpec molekulového sita.* Hoci pri teplote varu THF je rovnovážny tlak vodných pár nad molekulovým sitom vyšší než pri izbovej teplote, zrejme je účinnejšia dynamika sušenia. V našom prípade sa obsah vody v očistenom THF pohybuje okolo 0,007—0,010 %, čo je uspokojujúce pre jeho praktické využitie. Efektívnosť odvodňovania THF môže závisieť od viacerých faktorov: od druhu použitého molekulového sita, od jeho zrnitosti, rozmerov kolóny, refluxu, doby refluxácie atď. Tým možno vysvetliť, že v našom usporiadaní sme nedosiahli účinnosť, ktorú principiálne umožňujú molekulové sitá. Pri menej polárnych rozpúšťadlách, resp. pri látkach s vyšším bodom varu môže byť odstránenie vlhkosti menej obťažné.**

* Teoretická kapacita molekulového sita v rektifikačnej kolóne je dostatočná na dosušenie aspoň 10—20 l THF predsušeného v kvapalnej fáze (0,15 g H₂O/l). Regenerácia molekulového sita si vyžaduje opatrnosť s ohľadom na to, že teplom sa uvoľňuje značné množstvo explozívnych pár THF. Straty spôsobené nasiaknutím sita THF sú ca 50 ml na náplň kolóny, t. j. iba 0,2—0,5 % celkového množstva čisteného THF. Podstatnejšie straty môžu vzniknúť pri unášaní pár THF prúdom dusíka v hlave kolóny.

** Napríklad sušenie pár 1-butanolu molekulovým sitom je rýchlejšie než pri 2-propanole. Pri týchto látkach sa podarilo znížiť obsah vlhkosti po 10 hodinovom refluxovaní v prístroji typu Soxhletovho extraktora až pod 0,0005 % [13].

Výhodnosť súčasnej rektifikácie THF v prúde čistého dusíka spočíva v tom, že sa jednak znižuje rýchlosť tvorby peroxidov vo varnej banke, jednak dôkladným odvzdušnením destilovaného THF prispieva sa k jeho stabilizácii (tab. 2), ktorá je v prvých troch dňoch účinnejšia než napríklad uchovávanie THF nad kysličníkom hlinitým [12]. V tab. 2 vidieť, že takto pripravený THF vo vhodných podmienkach (uzavretá nádobka s inertnou atmosférou) zostáva dostatočne dlho čistý. Pomalý rast obsahu vody treba pripísať vode okludovanej v stenách nádobky a v používanom mazadle kohútov (na báze glycerínu, škrobu a sacharózy). Príčiny ďalšieho rýchlejšieho narastania peroxidov pri dlhšom státi (jeden týždeň) sa nevyšetrovali.

Tabuľka 2

Narastanie obsahu vody a peroxidov v očistenom THF
(nádobka s dusíkovou atmosférou, uchovávaná v tme)

Doba státia hod.	Obsah H ₂ O mg/ml	Obsah peroxidov $\mu\text{M/ml}$
0	0,063	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$
24	0,078	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$
48	0,087	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$
168	—	0,8

ОЧИСТКА ТЕТРАГИДРОФУРАНА ОТ ПЕРЕКИСЕЙ И ВОДЫ

Ф. Мацашек, Е. Франтова

Кафедра ядерной химии Естественного факультета
Университета им. Коменского, Братислава

Определялось содержание воды и перекисей в тетрагидрофуране очищенном различными способами. Самый удобный способ состоит в предварительной очистке ТГФ с помощью твердого КОН, пропускании через колонку с молекулярным ситом и ректификации через столбик молекулярного сита в токе инертного газа. Уже твердый КОН устраняет из ТГФ перекиси (с концентрацией ниже $5 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/мл}$) и понижает содержание воды приблизительно до 1 мг/мл . После пропускания через столбик молекулярного сита высотой в 60 см падает содержание воды ниже $0,15 \text{ мг H}_2\text{O/мл}$ ТГФ и после ректификации ТГФ содержит меньше чем 0,01 % H₂O. Таким образом приготовленный ТГФ остается в инертной атмосфере длительное время (минимально 3 дня) чистым без применения стабилизаторов.

Preložil M. Fedorovičko

REINIGUNG DES TETRAHYDROFURANS VON PEROXIDEN UND WASSER

F. Macáček, E. Frantová

Lehrstuhl für Kernchemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava

Es wurde der Gehalt an Wasser und Peroxiden in Tetrahydrofuran (THF), das nach verschiedenen Verfahren gereinigt wurde, ermittelt. Das geeignetste der gefundenen Verfahren beruht in einer Vorreinigung des THF mit Hilfe von KOH, in einem Durchlassen durch eine Kolonne mit einem Molekularsieb, und einer Rektifikation durch die Säule eines Molekularsiebs in einem inerten Gasstrom. Bereits das feste KOH entfernt aus dem THF die Peroxide (unterhalb einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{M/ml}$) und setzt den Wassergehalt bis auf ca. 1 mg/ml herab. Nach dem Durchlassen durch eine 60 cm lange Säule eines Molekularsiebs sinkt der Wassergehalt auf unter 0,15 mg $\text{H}_2\text{O/ml}$ THF, und nach der Rektifikation enthält das THF weniger als 0,01 % H_2O . Ein in dieser Weise hergestelltes THF verbleibt in einer inerten Atmosphäre für eine hinreichend lange Dauer (minimal 3 Tage) ohne Benutzung von Stabilisatoren rein.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Protiva M., v knihe *Laboratorní technika organické chemie* (red. B. Keil), 739. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.
2. Pestemer M., *Angew. Chem.* **63**, 118 (1951).
3. Wilkinson G., Cotton F. A., Birmingham J. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 95 (1956).
4. Fukala E., Kopečný F., *Chem. průmysl* **16** (41), 20 (1966).
5. Meyer F. R., Ronge G., *Z. angew. Chem.* **52**, 637 (1939).
6. Berčík J., Tölgyessy J., *Potenciometria*, 402. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1964.
7. Lvov A. M., Klimova V. A., Pallij A. J., *Ž. anal. chim.* **19**, 1366 (1964).
8. Archer E. E., Jeater H. W., *Analyst* **90**, 351 (1965).
9. Wheeler D. H., *Oil and Soap* **9**, 89 (1932).
10. Zozuľa A. P., Novikova E. V., *Ž. anal. chim.* **18**, 1105 (1963).
11. Dasler W., Bauer C. D., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **18**, 52 (1946).
12. Silverman L., Bradshaw W. G., Shideler E. M., *Anal. Chem.* **31**, 1669 (1959).
13. Arthur P., Haynes W. M., Varga L. P., *Anal. Chem.* **38**, 1630 (1966).

Do redakcie došlo 30. 6. 1966

V revidovanej podobe 10. 1. 1967

Adresa autorov:

Prom. chem. Fedor Macáček, Katedra jadrovej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.

Prom. chem. Elena Frantová, Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, Mlynská dolina 1.