

Program Laboratorium z Preparatyki Organicznej wraz z opisem ćwiczeń

dla studentów I stopnia studiów o profilu praktycznym na kierunku
Technologia Chemiczna

Opracowanie: dr inż. Magdalena Popławska,
Dr hab. inż. Mariola Koszytkowska-Stawińska, prof. uczelni

ZAŁOŻENIA DYDAKTYCZNE ZAJĘĆ	3
PROGRAM ZAJĘĆ	3
PRZEBIEG ZAJĘĆ.....	3
ZALICZENIE.....	4
REGULAMIN LABORATORIUM Z PREPARATYKI ORGANICZNEJ	4
PROWADZENIE DZIENNIKA LABORATORYJNEGO	7
OPIS WYKONYWANYCH PREPARATÓW.....	9
OCTAN ETYLU	10
Reakcja estryfikacji metodą Fischera - wiadomości ogólne	10
Opis wykonania reakcji.....	11
Zestaw aparatury do rozdziału cieczy niemieszających się ze sobą.....	12
Zestaw aparatury do destylacji frakcyjnej.....	12
KWAS ACETYLOSALICYLOWY (ASPIRYNA)	13
Zestaw aparatury do prowadzenia reakcji bez dozowania reagentów w trakcie procesu lub do krystalizacji z palnego rozpuszczalnika. Mieszanie na mieszadle magnetycznym.	13
KWAS ACETYLOSALICYLOWY (ASPIRYNA) w powiększonej skali.....	13
Zestaw aparatury do przeprowadzenia reakcji z mieszaniem (mieszadło magnetyczne), kontrolą temperatury i dozowaniem reagentów.	14
ROZDZIAŁ MIESZANINY ANILINA – NITROBENZEN METODĄ DESTYLACJI Z PARĄ WODNĄ.	14
Zestaw do destylacji z parą wodną z dodatkowym źródłem pary.....	17
Zestaw do destylacji z parą wodną bez dodatkowego źródła pary.....	17
Zestaw aparatury do destylacji równowagowej.....	17
OCZYSZCZANIE ANILINY ZANIECYSZCZONEJ NITROBENZENEM METODĄ EKSTRAKЦИИ	17
<i>p</i> -NITROACETANILID	19
Właściwości aniliny w reakcji nitrowania	19
Opis wykonania reakcji.....	20
<i>p</i> -NITROANILINA	21

<i>p</i> -METYLOACETOFENON.....	22
Reakcja acylowania metodą Friedla-Craftsa – wiadomości ogólne	22
Opis wykonania reakcji.....	23
Mieszadło mechaniczne.	25
Zestaw aparatury do prowadzenia reakcji z mieszadłem mechanicznym, grzaniem, dozowaniem reagentów i pochłanianiem wydzielającego się gazu.	25
Zestaw aparatury do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.	26
Diagram zależności temperatury wrzenia pod zmniejszonym ciśnieniem od temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym i wartości ciśnienia, przy którym prowadzi się destylację.....	26
Zasada szacowania temperatury wrzenia związku organicznego pod zmniejszonym ciśnieniem....	27
KWAS <i>p</i> -TOLUILOWY	27
Reakcja halo formowa – wiadomości ogólne.....	27
Opis wykonania reakcji.....	28
ODSYŁACZE DO INTERNETU	29

ZAŁOŻENIA DYDAKTYCZNE ZAJĘĆ

Zajęcia laboratoryjne mają na celu wykorzystanie w praktyce wiedzy teoretycznej zdobytej na zajęciach z przedmiotu Synteza Organiczna.

PROGRAM ZAJĘĆ

- Omówienie ze studentami:
 - treści i istoty instrukcji oraz zaleceń umieszczonych na stronie WWW Wydziału w zakładkach *Bezpieczeństwo i Higiena Pracy* i *Ochrona Przeciwpożarowa* i obowiązujących w Politechnice Warszawskiej, jako przykładu wewnętrznych procedur dostosowanych do specyfiki jednostki organizacyjnej infrastruktury gospodarczej kraju (firmy, wytwórni, hurtowni).
 - dokumentacji dotyczącej charakterystyki związków chemicznych (MSDS) z wyszczególnieniem zagadnień dotyczących szkodliwości i ryzyka pracy z substancjami niebezpiecznymi, metodami ich transportu, przechowywania i utylizacji.
 - rodzajów szkła laboratoryjnego i ich dedykowanych zastosowań.
- Wykonanie przez studentów:
 - jednoetapowych syntez dwóch związków organicznych zawierających następujące podstawowe procesy jednostkowe: sączenie, krystalizacja, ekstrakcja, destylacja;
 - dwóch syntez dwuetapowych, a następnie przeanalizowanie wszystkich przeprowadzonych procesów jednostkowych pod kątem ich wydajności, pracochłonności i nakładów finansowych, a także zaproponowanie alternatywnych metod otrzymywania tych związków;
 - powtórzenie jednej z przeprowadzonych syntez w większej skali (tj. 50-100 gramów), tzw. przeniesienie skali;
 - przeprowadzenie rozdziału mieszanin związków organicznych różnymi metodami.

PRZEBIEG ZAJĘĆ

- Pierwsze zajęcia – 6 h:
 - przydział miejsca pracy i zestawu szkła laboratoryjnego;
 - omówienie ogólnych zasad BHP w laboratorium preparatyki organicznej;
 - analiza dokumentacji charakterystyki związków chemicznych (MSDS);
 - pokaz szkła laboratoryjnego.
- Kolejne zajęcia:
 - samodzielnie wykonanie syntezy dwóch związków organicznych - $3 \times 6 = 18$ h;
 - samodzielnie wykonanie dwóch syntez dwuetapowych - $6 \times 6 = 36$ h;
 - wykonanie syntezy w powiększonej skali (w grupach 3-4 studentów) – 6 h;

- samodzielny rozdział mieszaniny aniliny i nitrobenzenu metodą ekstrakcji i metodą destylacji z parą wodną – 2x6 = 12 h;
- Sprawdziany w trakcie zajęć:
 - pięć ustnych kolokwium odbywających się przed przystąpieniem do wykonania ćwiczeń – 6 h.
 - pisemne kolokwium zaliczające, podsumowanie pracy (rozmowy indywidualne ze studentami), oddanie pobranego szkła i sprzętu laboratoryjnego – 6 h.

ZALICZENIE

Do zaliczenia jest niezbędne uzyskanie oceny co najmniej dostatecznej z końcowego kolokwium oraz uzyskanie oceny co najmniej dostatecznej z pracy w semestrze. Na ocenę pracy w semestrze wpływa sposób przygotowania studenta do zajęć (pięć kolokwium ustnych), umiejętność organizacji pracy, jakość przeprowadzania eksperymentów i wykonania ich opisu, umiejętność krytycznej analizy wyników prowadzonych procesów chemicznych.

REGULAMIN LABORATORIUM Z PREPARATYKI ORGANICZNEJ (Technologia Chemiczna, profil praktyczny)

1. Warunkiem przystąpienia do zajęć w laboratorium jest zaliczenie wykładu dr hab. inż. Hanny Krawczyk, prof. uczelni „Synteza Organiczna”.
2. Zadaniem Laboratorium z Preparatyki Organicznej jest opanowanie przez studenta zasad i sposobu pracy w laboratorium syntezy organicznej, a w szczególności montażu aparatury i bezpiecznego wykonywania typowych czynności laboratoryjnych, jak np: ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną, destylacja pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem, destylacja z parą wodną, mieszanie, krystalizacja, ekstrakcja, itp.
3. Stopień z preparatyki organicznej wystawia osoba prowadząca zajęcia, na podstawie oceny całokształtu pracy studenta (sposób wykonywania czynności laboratoryjnych, prowadzenie dziennika laboratoryjnego, przygotowanie do kolokwium wstępnych, przestrzeganie przepisów BHP, wyniki ze kolokwium pisemnego).
4. Student zgłaszający się na zajęcia z preparatyki otrzymuje miejsce w numerowanej szafce, w której przechowuje pobrany sprzęt laboratoryjny. Student jest zobowiązany do przyniesienia 3 klódek z dwoma kompletami kluczy i zabezpieczenia nimi przydzielonej szafki. Jeden z kompletów kluczy jest przechowywany przez osobę prowadzącą zajęcia. Pobrane szkło laboratoryjne musi być oddane do magazynu zaraz po zakończeniu zajęć w semestrze, a szafka musi pozostać otwarta. Student odpowiada materialnie za zniszczone szkło laboratoryjne.

5. Terminy otwarcia pracowni w poszczególnych dniach są podawane w osobnym ogłoszeniu. Student jest zobowiązany do systematycznego uczęszczania na zajęcia, punktualnego zgłaszania się na zajęcia. Czas przeznaczony na pracę w laboratorium powinien być maksymalnie wykorzystany na zrealizowanie wyznaczonych zadań. Złe gospodarowanie czasem może wpłynąć na obniżenie końcowej oceny z zajęć.
6. Student przystępuje do wykonania przydzielonego preparatu po uprzednim zaliczeniu kolokwium wstępnego. Potrzebne odczynniki są pobierane z magazynu na podstawie rewersu podpisanego przez osobę prowadzącą zajęcia. Praca w laboratorium musi być wykonywana przy zachowaniu zasad BHP. Instrukcja ogólna BHP, informacja na temat zbierania i eliminacji odpadów niebezpiecznych oraz pierwszej pomocy w nagłych wypadkach, a także charakterystyka środków gaśniczych znajduje się na stronie http://zcho.ch.pw.edu.pl/dyd_tech2.html. Student jest zobowiązany do zapoznania się z tymi dokumentami i na drugich zajęciach potwierdzić tę znajomość własnoręcznym podpisem na stosownym formularzu dostarczonym przez osobę prowadzącą zajęcia.
7. Student jest zobowiązany do starannego i systematycznego prowadzenia dziennika laboratoryjnego, który jest dokumentem potwierdzającym wykonanie przydzielonych zadań.
8. Student jest odpowiedzialny za porządek i czystość na miejscu pracy. Nie wolno zostawiać działającej aparatury bez nadzoru. Student opuszczający pracownię na czas dłuższy niż kilka minut jest zobowiązany poinformować o tym fakcie osobę prowadzącą zajęcia.
9. Ze względu na szkodliwe działanie większości związków chemicznych, w laboratorium nie wolno:
 - a. spożywać żadnych pokarmów,
 - b. badać smaku żadnej substancji chemicznej,
 - c. wdychać toksycznych par i gazów,
 - d. dotykać rękami substancji chemicznych,
 - e. pipetować cieczy poprzez zassanie ustami,
 - f. stosować otwartych źródeł ognia w pobliżu palnych rozpuszczalników (aceton, alkohole, toluen, eter, octan etylu, itp.), ich destylację należy wykonywać w łaźniach wodnych lub elektrycznych,
 - g. ogrzewać cieczy organicznych bez użycia chłodnicy zwrotnej.
10. Należy przestrzegać poniższych zaleceń:
 - a. **bezwzględnie przestrzegać zasady pracy w okularach ochronnych,**
 - b. praca ze związkami toksycznymi lub drażniącymi (brom, tlenki azotu, bromowodór, itp.), powinna odbywać się wyłącznie pod sprawnie działającym wyciągiem,
 - c. unikać kontaktu odczynników chemicznych ze skórą,

- d. w czasie pracy w laboratorium długie włosy związać z tyłu głowy,
- e. studenci podczas wykonywania ćwiczenia muszą zwracać uwagę na to, co dzieje się w najbliższym otoczeniu, a o zaistniałych wypadkach natychmiast powiadomić osobę prowadzącą zajęcia,
- f. wszystkie związki chemiczne muszą być przechowywane w podpisanych pojemnikach,
- g. wszystkie odpady (np. wilgotne sączki), rozpuszczalniki oraz resztki substancji organicznych bezwzględnie przenosić do wyznaczonych pojemników.

11. Wobec wzrastających cen aparatury i odczynników chemicznych wszystkich obowiązuje oszczędność stosowanych materiałów. Obowiązek oszczędzania dotyczy także wody, gazu i energii elektrycznej.

12. Wszystkie prace związane z wykonaniem ćwiczenia należy zakończyć ok. 20 min. przed końcem zajęć i rozpocząć porządkowanie swojego stanowiska pracy. Student może opuścić pracownię po dokładnym sprzątnięciu miejsc, w których pracował danego dnia oraz po zwrocie do magazynu pobranego dodatkowego sprzętu (mieszadła, czasze grzejne, przewody elektryczne itp.). Nie wolno zamykać tego sprzętu w szafkach. Ostatnim studentem z danej grupy opuszczającym pracownię jest dyżurny.

13. Nieprzestrzeganie zasad ujętych w regulaminie pracowni może skutkować:

- a. upomnieniem,
- b. karnym preparatem,
- c. obniżeniem końcowej oceny z zajęć,
- d. skreśleniem z listy uczestników zajęć z oceną niedostateczną.

PROWADZENIE DZIENNIKA LABORATORYJNEGO

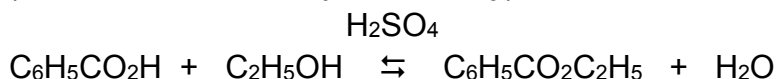
Dziennik laboratoryjny jest oficjalnym dokumentem dokumentującym eksperymenty wykonane przez studenta w trakcie pracy w laboratorium. Zapisy prowadzone w dzienniku laboratoryjnym muszą być skonturowane w taki sposób, aby umożliwiły powtórzenie wykonywanych czynności w przyszłości. W rzeczywistej praktyce zawodowej, zarówno w jednostce akademickiej, jak i w przemyśle, ta potrzeba może wystąpić nawet kilka lat później. W związku z tym zapisy te powinny być prowadzone starannie, czytelnie i zawierać wszystkie informacje dotyczące prowadzonych prac, poczynione obserwacje (w szczególności: temperatura prowadzenia reakcji, czas prowadzenia reakcji, zmiany barwy, pojawianie się lub zanik osadu) oraz dane charakteryzujące używane odczynniki i uzyskiwane produkty.

DATA

(nazwa wykonywanego preparatu)

(np. BENZOESAN ETYLU)

(równanie stechiometryczne reakcji)



(masy cząsteczkowe) 122 46 150 18

(Masy cząsteczkowe należy obliczać na podstawie wzoru sumarycznego)

Według przepisu (A. Vogel, Preparatyka organiczna, str. 719 str. ; wydanie II, str. 1039; wydanie III)) na 30,0 g (0,246 mol) kwasu benzoesowego należy wziąć 115 g (145 ml, 2,5 mol) bezw. etanolu i 5 g (2,7 ml) stęż. kwasu siarkowego (katalizator).

Stosunek molowy reagentów: kwas benzoesowy:etanol = 0,246:2,5 \approx 1:10

(Jak wynika z równania stechiometrycznego do całkowitego przereagowania 1 mola kwasu benzoesowego potrzebny jest teoretycznie 1 mol etanolu. Ze względu na równowagowy charakter reakcji, do otrzymania zadowalającej ilości estru używa się więcej alkoholu niż to wynika z równania stechiometrycznego. W tym przypadku mówi się, że etanol jest brany do reakcji w dziesięciokrotnym nadmiarze)

Do reakcji mam wziąć 0,2 mol kwasu benzoesowego. Aby obliczyć ilości reagentów potrzebne do wykonywanej przeze mnie reakcji muszę zachować te same stosunki molowe reagentów.

0,246 mola kwasu benzoesowego ----- 2,5 mola etanolu

0,200 mola kwasu benzoesowego ----- X moli etanolu

$$X = 0,2 \times 2,5 : 0,246 = 2,0325 \approx 2,03 \text{ mola etanolu}$$

0,246 mola kwasu benzoesowego -----5 g kwasu siarkowego

0,200 mola kwasu benzoesowego -----Y g kwasu siarkowego

Do reakcji użyję:

Kwasu benzoesowego – $122 \times 0,2 = 24,4 \text{ g}$ (0,2 mol)

Etanolu – $46 \times 2,03 = 93,38 \text{ g}$; $93,38 : 0,79 = 118,2 \text{ ml}$ (mogę wziąć ~ 118 ml etanolu gdyż odgrywa on zarówno rolę reagenta jak i rozpuszczalnika.

Kwasu siarkowego – $5 \times 0,2 : 0,246 = 4,065 \text{ g}$; $4,065 : 1,84 = 2,209 \text{ ml}$ - ~4,1 g (2,2 ml)

(Dobrze jest dane dotyczące ilości reagentów i ich własności fizykochemicznych zebrać w tabelce)

	Własności fizykochemiczne	Masa cząsteczkowa	Wg. Vogla		Wezmę do reakcji	
			mol	g/ml	mol	g/ml
Kwas benzoesowy	t.t. = 121-125°C	122	0,246	30,0	0,2	24,4
Etanol	t.wrz. = 78°C; d = 0,79 g/ml	46	2,5	115/145	2,03	~93,4/118
Kwas siarkowy	d = 1,84 g/ml	98	-	5/2,7	-	4,1/2,2
Benzoesan etylu	t.wrz. = 212-214°C	150	Wyd. prakt. 86%		Wyd. teoret. 30,0 g (100%)	

Wydajność teoretyczna benzoesanu etylu: $0,2 \text{ mol} \times 150$ (masa cząsteczkowa estru) = 30,0 g

(Z równania stechiometrycznego wynika, że teoretycznie z jednego mola kwasu benzoesowego, niezależnie od tego jak duży nadmiar alkoholu będzie użyty powinien powstać jeden mol estru. Zatem w przypadku wykonywanej reakcji wydajność teoretyczna to 0,2 mole estru czyli 30,0 g. Jest oczywiste, że wydajność teoretyczną oblicza się względem ilości reagenta, który nie jest brany w nadmiarze.)

Charakterystyka używanych substancji (informacje uzyskuje się z kart charakterystyki poszczególnych związków chemicznych, karty dostępne są w Internecie lub w pokoju laboranckim na Pracowni)

Benzoesan etylu

1. Identyfikacja zagrożeń: nie jest produktem niebezpiecznym
2. Pierwsza pomoc: po zanieczyszczeniu oczu lub skóry – wypłukać wodą. Po spożyciu – wypić dużą ilość wody, spowodować wymioty. Jeśli czujesz się niezdrowo skonsultuj się z lekarzem.

Kwas benzoesowy

1. ...
2. ...

Kwas siarkowy

1. ...
2. ...

Opis wykonania preparatu.

W żadnym przypadku nie należy w tym miejscu przepisywać odpowiedniego fragmentu z podręcznika. Notatki powinny dotyczyć budowy użytej aparatury - można umieścić rysunek aparatury, wszystkich czynności wykonywanych podczas realizacji zadania, własnych obserwacji i wniosków, popełnionych błędów itp. Muszą one być prowadzone na bieżąco i w taki sposób, aby na ich podstawie można było powtórzyć syntezę. Należy pamiętać o umieszczaniu dat. Na zakończenie oblicza się wydajność praktyczną procesu, która jest równa ilorazowi masy otrzymanego związku do masy obliczonej jako wydajność teoretyczna. Opis wykonywania każdego eksperymentu powinien być prowadzony „jednym ciągiem”. Na przykład: na jednych zajęciach laboratoryjnych przeprowadza się reakcję, zostawia produkt do wysuszenia, rozpoczyna się pracę nad nowym eksperymentem, a krystalizację wykonuje się na następnych zajęciach laboratoryjnych. Należy wtedy zostawić odpowiednią ilość miejsca w dzienniku laboratoryjnym i opis wykonywanych czynności należy umieszczać w miejscach odpowiadających każdemu eksperymentowi z osobna, z dopisaniem nowej daty.

OPIS WYKONYWANYCH PREPARATÓW.

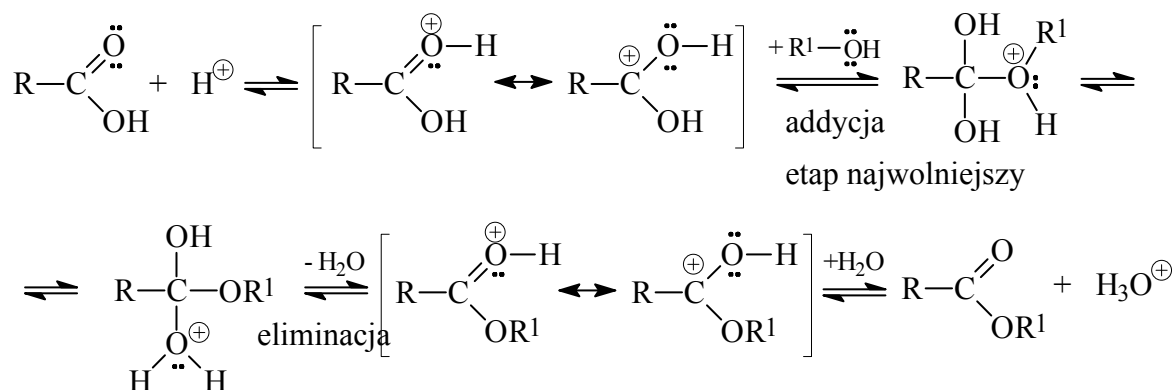
Przed przystąpieniem do ćwiczeń studenci są zobowiązani do zapoznania się z informacjami zawartymi w rozdziałach 1, 2, i 4 podręcznika A. Vogel „Preparatyka Organiczna”.

Wszystkie zestawy reakcyjne, w których wykonuje się daną reakcję chemiczną należy zestawić „na próbę”, bez wprowadzania do nich odczynników chemicznych, a następnie skontrolować ich poprawność wraz z osobą prowadzącą zajęcia. Do wykonania reakcji chemicznej można przystąpić po uzyskaniu akceptacji zestawionego układu reakcyjnego od osoby prowadzącej zajęcia.

OCTAN ETYLU

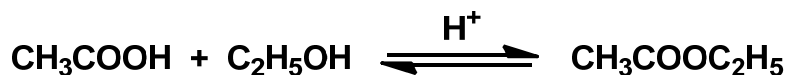
Reakcja estryfikacji metodą Fischera - wiadomości ogólne

Kwasy karboksylowe (alifatyczne i aromatyczne) tworzą estry w reakcji z alkoholami pierwszo- i drugorzędowymi. Reakcja estryfikacji jest katalizowana mocnymi kwasami, najczęściej kwasem siarkowym. Rola katalizatora polega na protonowaniu atomu tlenu grupy karbonylowej, co zwiększa elektrofilowość karbonylowego atomu węgla i ułatwia przyłączenie słabego nukleofila, alkoholu. Wszystkie etapy tej reakcji są odwracalne, a położenie stanu równowagi zależy od budowy reagentów. W celu zwiększenia wydajności estru stosuje się nadmiar jednego z reagentów (np. otrzymywanie benzoesu metylu i octanu butylu – przepisy: A. Vogel, Preparatyka organiczna, str. 719 i 430; wydanie II, str. 1039 i 668; wydanie III) lub usuwa produkty w trakcie ich powstawania, tj. wodę lub/i ester (zob. mrówczan etylu – przepis poniżej). Jeśli ester charakteryzuje się niższą temperaturą wrzenia niż substraty, to można go oddestylowywać w trakcie reakcji. Wodę można w trakcie reakcji usuwać za pomocą środka suszącego albo oddestylowywać w postaci azeotropu, np. z benzenem lub (lepiej) toluenem. Stężony kwas siarkowy używany w roli katalizatora także przyczynia się do zwiększenia wydajności estru, wiążąc powstającą wodę.



Według powyższego schematu nie można otrzymywać estrów alkoholi trzeciorzędowych. O szybkości najwolniejszego etapu, a więc i o szybkości całej reakcji, w znacznym stopniu decydują czynniki steryczne. Jest zatem oczywiste, że utworzenie wiązania między karbonylowym atomem węgla i atomem tlenu alkoholu trzeciorzędowego, mającego dużą objętościowo grupę alkilową, będzie przebiegało powoli. Jednocześnie obecność silnego kwasu mineralnego będzie sprzyjała reakcji dehydratacji alkoholu, której alkohole mogące utworzyć trwałe karbokationy, np. alkohole trzeciorzędowe, ulegają szczególnie łatwo.

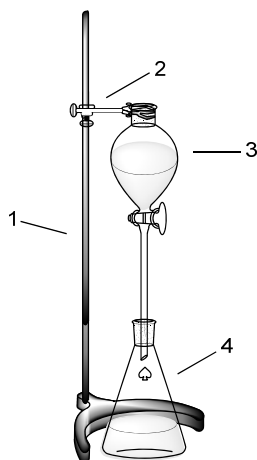
W przypadkach, w których z przyczyn technicznych lub ekonomicznych nie można zastosować nadmiaru jednego z reagentów, do reakcji używa się chlorków kwasowych lub bezwodników kwasowych (np. do otrzymywania octanów, ftalanów). Reakcje przebiegają wtedy szybko, a produkty powstają z dużymi wydajnościami.



W kolbie o pojemności 100 ml umieścić 10 ml (0,17 mola) alkoholu etylowego, a następnie, mieszając i chłodząc na łaźni wodnej, dodać powoli 10 ml (0,18 mola) stężonego H_2SO_4 . Dodać kilka kamyków wrzennych i zestawić zestaw do destylacji prostej. Zamiast termometru umieścić wkraplacz zawierający mieszaninę 33 ml (0,57 mola) alkoholu etylowego i 33 ml (0,57 mola) lodowatego kwasu octowego. W dzienniku laboratoryjnym ilości używanych reagentów podać także w gramach. Do mieszaniny reakcyjnej dodać kilka mililitrów cieczy z rozdzielacza i rozpocząć ostrożne ogrzewanie kolby reakcyjnej. Po chwili rozpocząć wkraplanie mieszaniny z rozdzielacza z szybkością równą szybkości oddestylowania powstającego octanu etylu. Uwaga: zawartość kolby reakcyjnej należy utrzymywać w stanie umiarkowanego wrzenia, ponieważ gwałtowne wrzenie może powodować przegrzanie mieszaniny reagentów (przekroczenie temperatury 140°C) i prowadzić do powstawania niepożądanego, znacznej ilości eteru etylowego na skutek odwodnienia alkoholu. Otrzymany destylat, oprócz estru, zawiera kwas octowy i etanol. W celu usunięcia kwasu octowego, do destylatu zebranego do kolby stożkowej, dodać małymi porcjami nasycony wodny roztwór wodorowęglanu sodu, aż do obojętnego odczynu warstwy organicznej (wobec papierka wskaźnikowego) oraz do zaprzestania wydzielania się CO_2 (odpowiedz na pytanie: jaka reakcja zachodzi podczas dodawania wodorowęglanu sodu?). Następnie, mieszaninę z kolby stożkowej przenieść do rozdzielacza. Dolną warstwę wodną oddzielić. Górną warstwę estrową przenieść do kolby stożkowej i dodać bezwodny CaCl_2 w celu usunięcia nieprzereagowanych ilości alkoholu etylowego. Zawartość kolby zamieszać kilka razy ruchami okrężnymi. Nastąpi wydzielenie fazy ciekłej stanowiącej nierozpuszczalny w octanie etylu związek addycyjny CaCl_2 z etanolem. Mieszaninę przenieść do rozdzielacza i pozostawić do rozdzielenia warstw. Następnie, rozdzielić warstwy przez zlanie ich do oddzielnych kolb stożkowych. Należy pamiętać, że górną warstwę surowego estru oddzieloną od pozostałości zawierającej CaCl_2 zlewa się do suchej kolby stożkowej o objętości 100 ml. Surowy ester suszyć nad bezwodnym MgSO_4 (ok. 2 g.), (suszenie ciekłych związków organicznych - A. Vogel „Preparatyka Organiczna” str. 167 wyd. III). Kolbę zamknąć korkiem. Ciecz pozostawić nad środkiem suszącym na kilkanaście minut. Środek suszący odsączyć przez mały sączonek karbowany do suchej kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml. Zestawić układ do destylacji frakcyjnej i surowy ester poddać destylacji. Przed przystąpieniem do destylacji przygotować dwie zważone i podpisane kolby stożkowe (odbieralniki, jeden na tzw. przedgon, tj. frakcję destylującą poniżej oczekiwanej temperatury wrzenia produktu, a drugi na frakcję główną). Oczyszczony octan etylu zbierać w temperaturze $76-77^\circ\text{C}$.

Wydajność czystego związku obliczyć z podanego poniżej wzoru. W – wydajność reakcji lub oczyszczania.

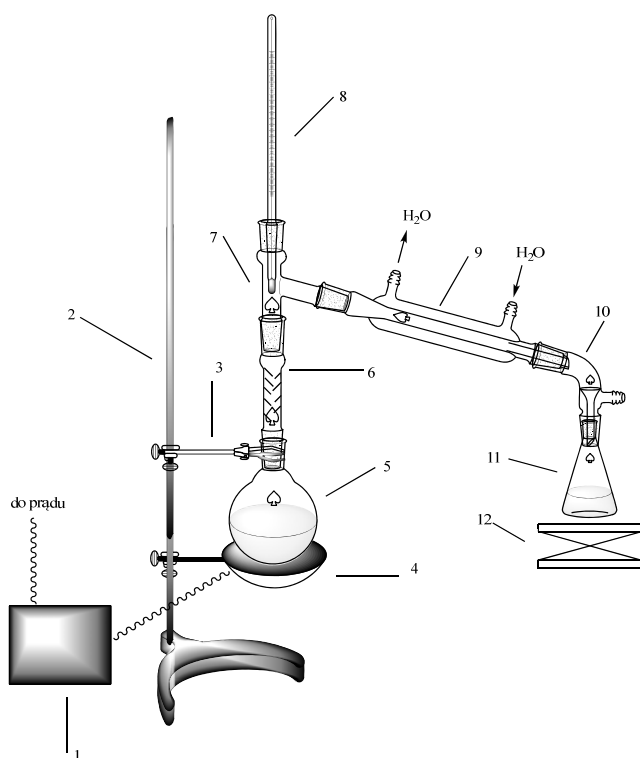
$$W = \frac{\text{masa uzyskana}}{\text{masa teoretyczna}} * 100\%$$



1. statyw
2. łapa z łącznikiem
3. rozdzielacz
4. kolba stożkowa (erlenmajerka)

Zestaw aparatury do rozdzielu cieczy niemieszających się ze sobą.

UWAGA! Na rysunku przedstawiono rozdzielacz z otwartym kranem; podczas napełniania rozdzielacza, jak i w trakcie ekstrakcji należy zwracać uwagę, aby kran był zamknięty.

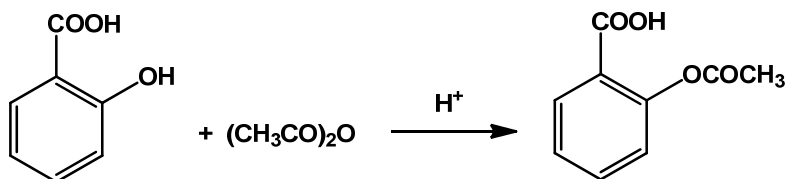


1. autotransformator
2. statyw
3. łapa z łącznikiem
4. czasza grzejna
5. kolba destylacyjna
6. deflegmator (kolumna Vigreux)
7. nasadka destylacyjna
8. termometr
9. chłodnica Liebiga
10. przedłużacz (łuk z tubusem)
11. odbieralnik
12. podnośnik

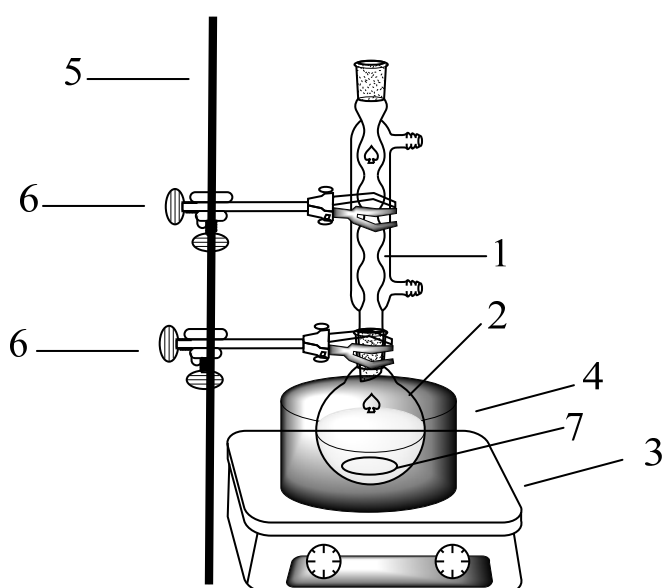
Zestaw aparatury do destylacji frakcyjnej.

UWAGA! W celu zachowania przejrzystości rysunku nie pokazano statywu i łapy czteropalczastej podtrzymującej chłodnicę. Zamontowanie jej jest niezbędne.

KWAS ACETYLOSALICYLOWY (ASPIRYNA)



W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w magnetyczny element mieszający umieścić 6,90 g (0,05 mola) kwasu salicylowego. Mieszając zawartość kolby na mieszadle magnetycznym, do kolby dodać 10,20 g (0,10 mola, 9,5 ml) bezwodnika octowego i 0,1 ml stężonego H_2SO_4 . Mieszając zawartość kolby na mieszadle magnetycznym, ogrzewać ją na łaźni wodnej o temperaturze 55–60°C przez 20 min. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej, wlać do niej wodę (ok. 100 ml, aż do wytrącenia białego osadu). Podczas dodawania wody Zawartość kolby mieszać. Wytrącony kwas acetylosalicylowy odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyć małą ilością zimnej wody i przekrystalizować z mieszaniny etanolu i wody (na 5 g surowego kwasu użyć 15 ml etanolu i 40 ml wody). Po wysuszeniu osadu zmierzyć jego temperaturę topnienia. Otrzymany produkt powinien topić się w temperaturze 158–161°C. Obliczyć wydajność reakcji.



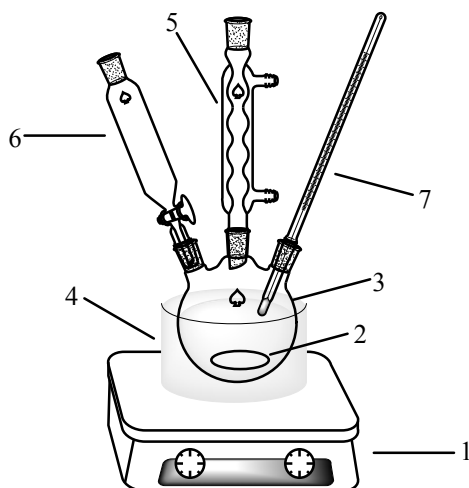
1. chłodnica zwrotna kulowa
2. kolba kulista
3. mieszadło magnetyczne
4. blok reakcyjny
5. statyw
6. łapa z łącznikiem
7. element mieszający

Zestaw aparatury do prowadzenia reakcji bez dozowania reagentów w trakcie procesu lub do krystalizacji z palnego rozpuszczalnika. Mieszanie na mieszadle magnetycznym.

KWAS ACETYLOSALICYLOWY (ASPIRYNA) w powiększonej skali

Reakcję przeprowadzić w skali 10 razy większej niż w poprzednim ćwiczeniu. Do przeprowadzenia jej zastosować trójszyjną kolbę okrągłodenną o poj. 1000 ml zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną kulową, wkraplacz i termometr. W kolbie kulistej umieścić kwas salicylowy i przez chłodnicę zwrotną ostrożnie (najlepiej w dwóch lub trzech porcjach) dodać bezwodnik octowy. Należy zwrócić uwagę na efekt cieplny procesu mieszania reagentów. Jeśli po dodaniu którejś z porcji bezwodnika octowego

temperatura mieszaniny w kolbie zacznie dochodzić do 40°C, przed dodaniem kolejnej porcji poczekać, aż jej temperatura obniży się do ok. 30-40°C. Nadal mieszając zawartość kolby na mieszadle magnetycznym, ogrzewać ją na łaźni wodnej o temperaturze 55-60°C przez 20 min. W celu wyodrębnienia produktu, ostrożnie wlać do kolby 700 ml wody (mniej niż wynika z przeniesienia skali – dlaczego?). Jeżeli osad nie wytrąci się, zawartość kolby przenieść do zlewki o poj. 2000l i dodać wody. Dalej postępować w sposób podany w poprzednim ćwiczeniu. Przeanalizować ewentualne różnice w przebiegu i wydajności reakcji.



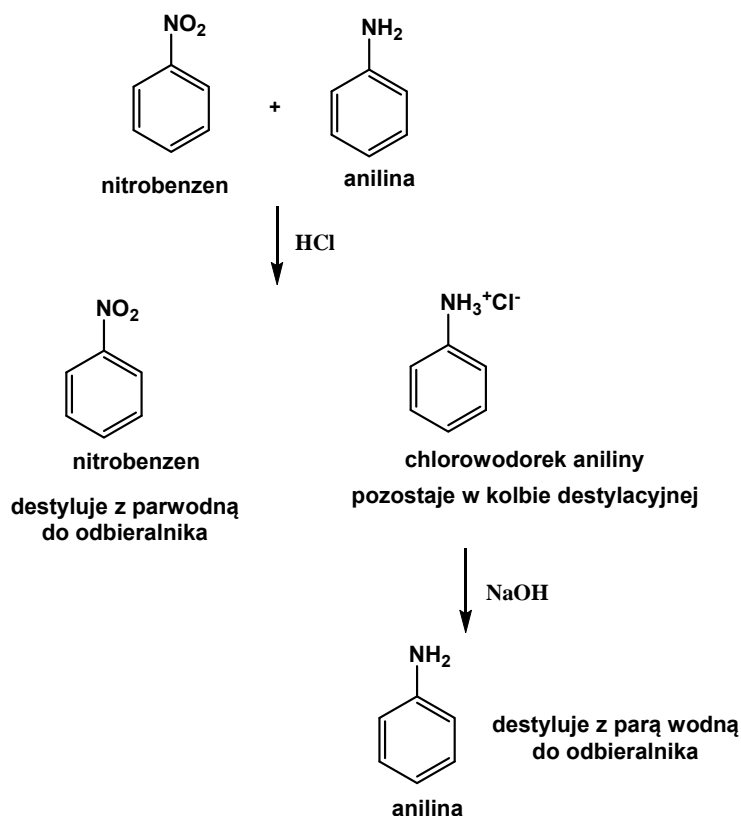
1. mieszadło magnetyczne z grzaniem
2. magnetyczny element mieszający
3. kolba trój szyjna
4. łaźnia wodna
5. chłodnica kulowa
6. wkraplacz
7. termometr

Zestaw aparatury do przeprowadzenia reakcji z mieszaniem (mieszadło magnetyczne), kontrolą temperatury i dozowaniem reagentów.

UWAGA! W celu zachowania przejrzystości rysunku nie pokazano statywu i łap podtrzymujących kolbę trój szyjną i chłodnicę. Zamontowanie ich jest niezbędne.

ROZDZIAŁ MIESZANINY ANILINA – NITROBENZEN METODĄ DESTYLACJI Z PARĄ WODNĄ.

Materiały dotyczące otrzymywania aniliny – A. Vogel „Preparatyka Organiczna” str. 562, wyd. II, str. 856, wyd. III), destylacja z parą wodną – A. Vogel „Preparatyka Organiczna” str. 117, wyd. II; str. 173, wyd. III), destylacja równowagowa A. Vogel „Preparatyka Organiczna” str. 117, wyd. II; str. 173 wyd. III). Materiały dotyczące ekstrakcji A. Vogel „Preparatyka Organiczna” str. 104, wyd. II; str. 158 wyd. III.

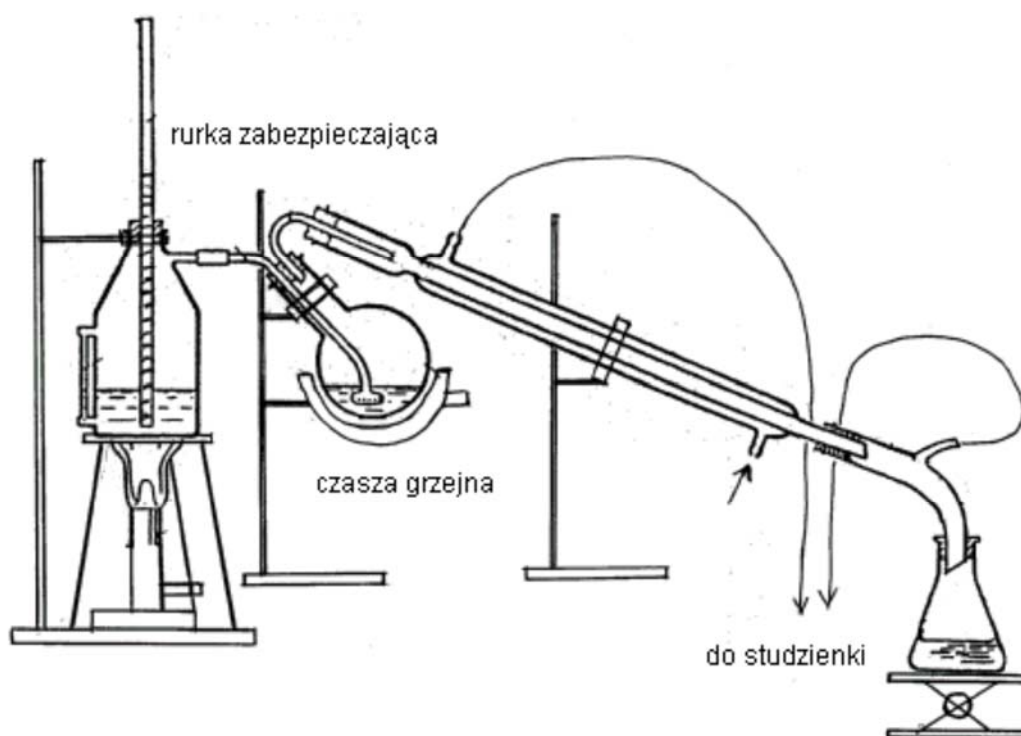


Zważoną mieszaninę aniliny i nitrobenzenu (60 ml; stosunek wagowy 9:1) umieścić w kolbie okrągłodennej o poj. 500 ml i dodać do niej rozcieńczony kwas solny¹⁾. Następnie zmontować zestaw do destylacji z parą wodną i prowadzić destylację do momentu aż przestanie destylować mętna ciecz²⁾. Jako odbieralnik użyć kolby stożkowej o poj. 100 ml. Pozostałość w kolbie destylacyjnej ochłodzić do temperatury pokojowej. Zanurzyć kolbę w misce z zimną wodą, ponieważ w czasie kolejnej czynności (alkalizacji) zawartość kolby będzie się samorzutnie ogrzewać (dlaczego?). Przygotować 25% wodny roztwór wodorotlenku sodu i stopniowo dodawać go do chłodzonej mieszaniny w kolbie (odpowiedz na pytanie: czy jesteś w stanie oszacować potrzebną ilość). Odczyn mieszaniny w kolbie sprawdzać za pomocą papierka uniwersalnego. Po uzyskaniu odczynu zasadowego mieszaniny zaprzestać dodawania wodorotlenku sodu. Gdy roztwór wykaże odczyn silnie alkaliczny i anilina wydzieli się w postaci oleju, przeprowadzić kolejną destylację z parą wodną. Jako odbieralnik użyć kolby stożkowej o poj. 250-300 ml. Destylację prowadzić tak długo, aż destylat spływający z chłodnicy będzie klarowny. Kiedy przestanie destylować mętna ciecz, zebrać jeszcze około 100 ml klarownego destylatu. Destylat ochłodzić do temperatury pokojowej i dodać do niego stały NaCl w celu wysolenia aniliny. Następnie zawartość kolby przenieść do rozdzielacza o poj. 500 ml i ekstrahować dwukrotnie chlorkiem metylenu w porcjach po 60-70 ml. Połączone warstwy organiczne suszyć nad stałym wodorotlenkiem potasu. Zestawić układ do destylacji równowagowej. (Użyj kolby destylacyjnej o poj. 50 ml, ale zastanów się nad kryterium doboru jej objętości.) Przygotować dwie zważone kolbki stożkowe jako odbieralniki. Jedna do zbierania chlorku metylenu a druga, do zbierania aniliny. Roztwór aniliny w chlorku metylenu przesączyć do kolby destylacyjnej i dodać niewielką ilość pyłu cynkowego³⁾. Pozostałą ilość roztworu wprowadzić do wkraplacza. Wykonać destylację równowagową.

Obliczyć wydajność oczyszczania aniliny. Obliczyć procent odzysku rozpuszczalnika (chlorku metylenu) użytego do ekstrakcji.
Temperatura wrzenia aniliny 183-184°C.

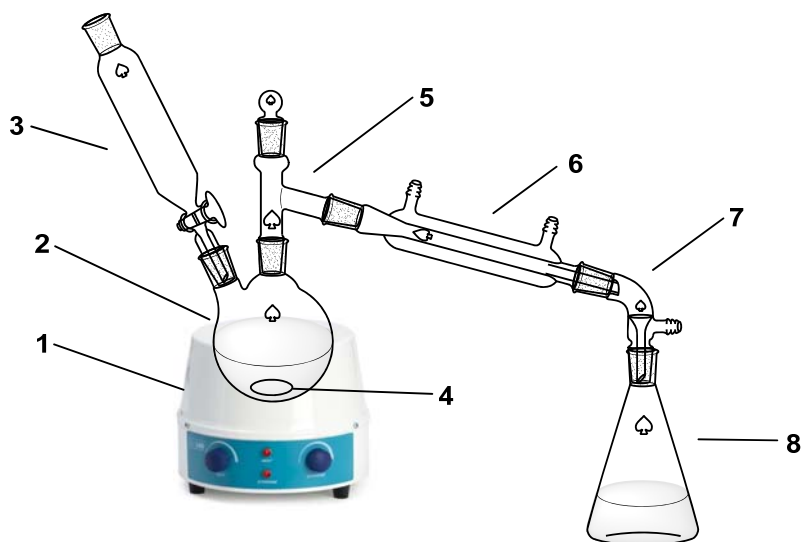
Uwagi.

- (1) Użyć dwa mole HCl na jeden mol aniliny w postaci rozcieńczonego kwasu solnego (1 część 36% kwasu solnego i 1 część wody).
- (2) Destylat przenieść do rozdzielacza i oddzielić warstwę organiczną od warstwy wodnej. Można to także zrobić na drodze dekantacji. Surowy nitrobenzen wylać do zlewek związków organicznych niezawierających fluorowców.
- (3) Aminy łatwo ulegają utlenieniu w podwyższonej temperaturze. Aby temu zapobiec, stosuje się dodatek reduktora – pyłu cynkowego



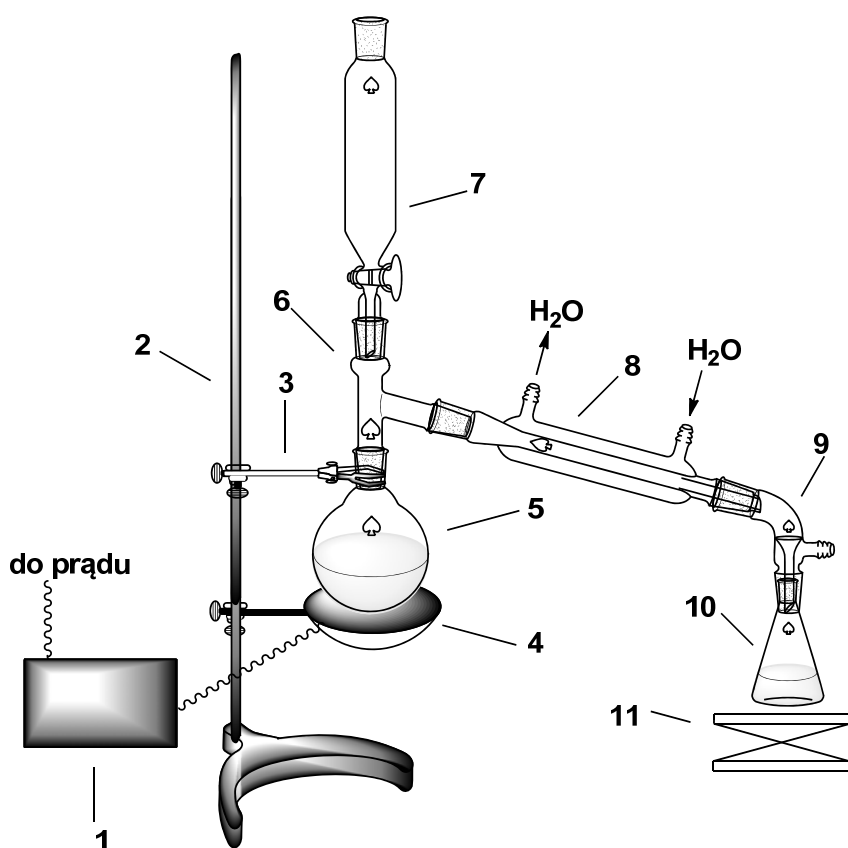
Zestaw do destylacji z parą wodną ze źródłem pary.

UWAGA! Używana w Pracowni Preparatyki aparatura ma połączenia szlifowe.



1. czasza grzejna z mieszaniem
2. kolba trójszyjna
3. wkraplacz ze szlifem (dozownik wody)
4. magnetyczny element mieszający
5. nasadka destylacyjna z korkiem
6. chłodnica Liebiga
7. przedłużacz (łuk z tubusem)

Zestaw do destylacji z parą wodną bez dodatkowego źródła pary.



1. autotransformator
2. statyw
3. łapa z łącznikiem
4. czasza grzejna
5. kolba destylacyjna
6. nasadka destylacyjna
7. wkraplacz ze szlifem
8. chłodnica Liebiga
9. przedłużacz (łuk z tubusem)
10. odbieralnik (kolba stożkowa)
11. podnośnik

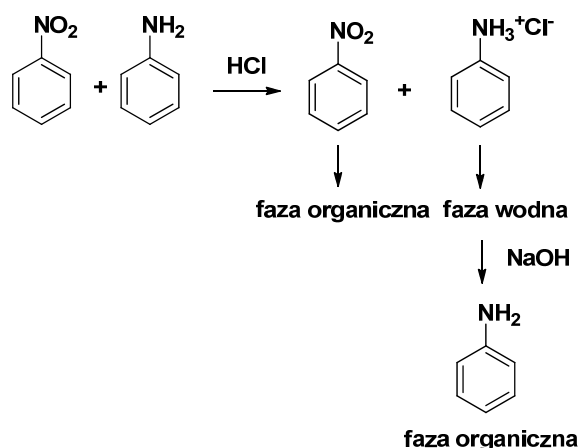
Zestaw aparatury do destylacji równowagowej.

OCZYSZCZANIE ANILINY ZANIECZYSZCZONEJ NITROBENZENEM METODĄ EKSTRAKCJI

Materiały dotyczące ekstrakcji A. Vogel „Preparatyka Organiczna” str. 104, wyd. II; str. 158 wyd. III. Wyparka obrotowa - A. Vogel „Preparatyka Organiczna” str. 132, wyd. II; str. 187 wyd. III.

Operacja ekstrakcji ma na celu oddzielenie związku organicznego rozpuszczonego lub zdyspergowanego (zawieszonego) w wodzie za pomocą rozpuszczalnika organicznego.

Metodą ekstrakcji można także wyodrębniać pewne związki z mieszanin organicznych. Najczęściej wykorzystuje się do tego różne właściwości kwasowo-zasadowe składników mieszanin.



Do zważonej kolby stożkowej odmierzyć 60-65 ml mieszaniny aniliny i nitrobenzenu (10:1, stosunek wagowy) i ponownie zważyć. Należy zanotować masę mieszaniny wziętej do oczyszczania. Mieszaninę przenieść do rozdzielacza o poj. 250 ml i dwukrotnie ekstrahować rozcieńczonym kwasem solnym (1:1, v/v – woda:stęż. HCl). Zawartość rozdzielacza dokładnie wymieszać. Należy pamiętać o każdorazowym odpowietrzeniu rozdzielacza. Wodne roztwory chlorowodorku aniliny (ekstrakty) połączyć w kolbie stożkowej i ostrożnie zalkalizować 25% wodnym roztworem NaOH do pH 10-12 wobec papierka uniwersalnego. **UWAGA:** należy zwrócić uwagę na efekt cieplny procesu alkalizacji. W razie ogrzania, zawartość kolby schłodzić do temperatury pokojowej i przenieść do rozdzielacza. Rozdzielić fazy do dwóch oddzielnych kolb stożkowych. Warstwę wodną ekstrahować trzema porcjami chlorku metylenu. Ekstrakty (warstwy organiczne) połączyć i dodać stały KOH w celu wysuszenia (suszenie ciekłych związków organicznych - A. Vogel „Preparatyka Organiczna” str. 167 wyd. III). Zawartość kolby co kilka minut zamieszać ręcznie (ruchem kołowym, nie wytrząsać). Następnie zawartość kolby przesączyć grawitacyjnie do kolby kulistej (użyć sączka karbowanego). Roztwór zatężyć na wyparce obrotowej (jest to alternatywna metoda usunięcia nadmiaru lotnego rozpuszczalnika, patrz – „destylacja równowagowa”, technika stosowana w poprzednim ćwiczeniu) i otrzymaną anilinę oczyścić metodą destylacji frakcyjnej pod normalnym ciśnieniem. Przed przystąpieniem do destylacji przygotować dwie zważone i podpisane kolby stożkowe (odbieralniki, jeden na tzw. przedgon, tj. frakcję destylującą poniżej oczekiwanej temperatury wrzenia aniliny, a drugi na frakcję główną). Zebrać frakcję wrzącą w temperaturze 184°C. Po zakończeniu destylacji zważyć otrzymaną frakcję główną (oczyszczoną anilinę) i obliczyć wydajność procesu

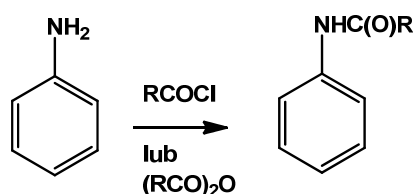
oczyszczania. Porównać wydajności oczyszczania aniliny zanieczyszczonej nitrobenzenem dwoma metodami.

p-NITROACETANILID

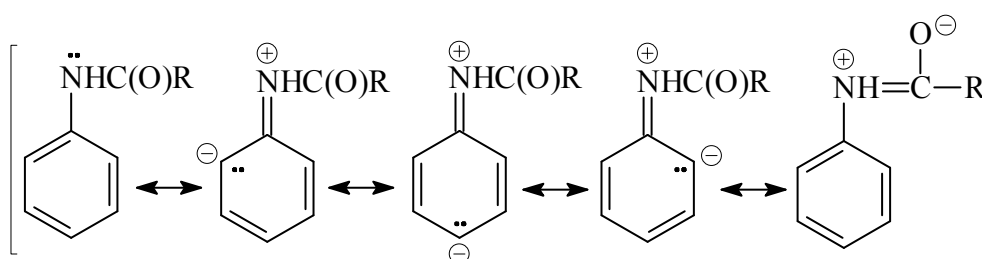
Właściwości aniliny w reakcji nitrowania

Aniliny nie poddaje się bezpośredniemu nitrowaniu. Po pierwsze, kwas azotowy ma właściwości utleniające, a wzbogacony w elektrony pierścień aromatyczny jest podatny na utlenianie; prowadzi to do jego destrukcji. Po drugie, w silnie kwaśnym środowisku mieszaniny nitrującej grupa aminowa przekształca się w grupę amoniową, która jest podstawnikiem o silnych właściwościach elektronoakceptorowych, kierującym kolejny podstawnik wprowadzany w reakcji S_EAr w pozycję *meta*. W rezultacie otrzymuje się z niezbyt dobrą wydajnością mieszaninę regioizomerów nitroanilin.

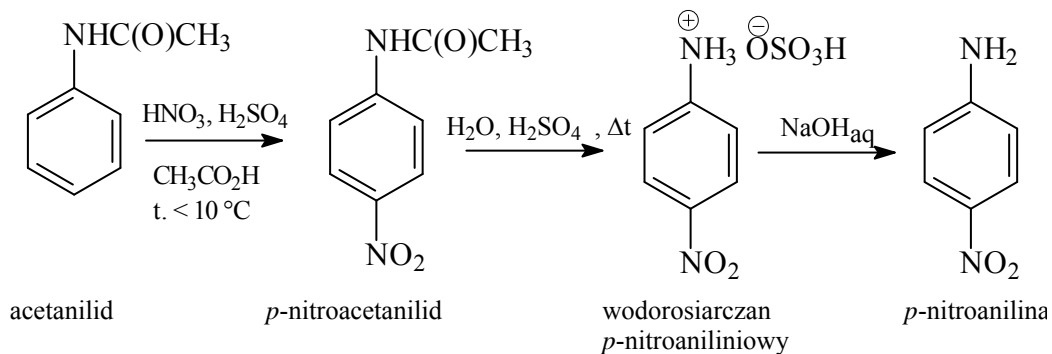
Oslabienie właściwości elektrodonorowych grupy NH₂ osiąga się, przekształcając ją w reakcji acylowania w grupę amidową NHC(O)R. Jako odczynnika acylującego używa się chlorku lub bezwodnika kwasowego. W praktyce najczęściej stosuje się bezwodnik octowy; reakcja acetylowania. (Zwróć uwagę na różnicę między reakcją acylowania, a reakcją acetylowania).



Para elektronowa atomu azotu jest w tych związkach sprzężona z elektronami π grupy karbonylowej, co osłabia jej sprzężenie z układem π elektronowym pierścienia aromatycznego a tym samym zmniejsza jego podatność na substytucję elektrofilową.



Dzięki zmniejszonej reaktywności acetanilid można nitrować w łagodnych warunkach i z dobrą wydajnością. Otrzymany produkt (w tym wypadku *p*-nitroacetanilid) po hydrolizie w środowisku kwaśnym i zalkalizowaniu mieszaniny preakcyjnej daje odpowiednią *p*-nitroanilinę.



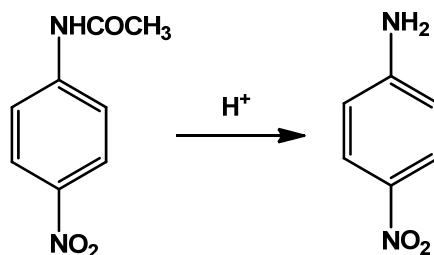
Opis wykonania reakcji

W trójzszyjnej kolbie kulistej o poj. 500 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieścić 25,0 g (0,185 mol) drobno sproszkowanego acetanilidu oraz 25 ml lodowatego kwasu octowego. Zawartość w kolbie energicznie mieszać i dodać do niej 92 g (50 ml) stężonego kwasu siarkowego. Mieszanina rozgrzewa się i powstaje klarowny roztwór. W bocznych szyjach kolby umieścić termometr i wkraplacz. Kolbę umieszczamy w mieszaninie chłodzącej składającej się z lodu i soli, i jej zawartość mieszamy mechanicznie. Przygotować mieszaninę 15,5 g (11 ml) stężonego kwasu azotowego i 12,5 g (7 ml) stężonego kwasu siarkowego (zastanów się nad kolejnością wprowadzania kwasów podczas sporządzania tej mieszaniny), ochłodzić ją i wprowadzić do wkraplacza. Kiedy temperatura mieszaniny w kolbie osiągnie 0-2°C, rozpocząć wkraplanie do niej mieszaniny kwasów w takim tempie, aby temperatura w kolbie reakcyjnej utrzymywała się poniżej 10°C. Po zakończeniu dodawania kwasów, łaźnię chłodzącą zastąpić pustą miską¹⁾ i zawartość kolby pozostawić na 1 godz. w temp. pokojowej. Jeśli mieszanina reakcyjna jest jednofazowa, nie ma potrzeby jej mieszać w tym czasie. Potem mieszaninę reakcyjną wylać cienkim strumieniem na 250 g pokruszonego lodu (lub do 500 ml zimnej wody); surowy *p*-nitroacetanilid natychmiast wytrąca się. Jeśli mieszaninę wylano na zimną wodę, to uzyskaną zawiesinę pozostawić na 15 min. (jeśli użyto lodu, to do czasu stopienia lodu), a następnie przesączyć pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Büchnera. Osad przemyć kilkakrotnie zimną wodą (do czasu gdy odczyn przesączu będzie obojętny wobec papierka wskaźnikowego) i dokładnie odcisnąć. Jasnożółty produkt przekrystalizować z etanolu, odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyć niewielką ilością schłodzonego etanolu i wysuszyć na powietrzu na bibule filtracyjnej. Żółty *o*-nitroacetanilid pozostaje w przesączu. Wydajność *p*-nitroacetanilidu (w postaci bezbarwnego, krystalicznego ciała stałego) wynosi 20 g (60%), *t*_m 214°C.

Uwagi.

- (1) Umieszczenie kolby w pustej misce zabezpiecza mieszaninę reakcyjną przed rozlaniem w razie pęknięcia kolby, np. w wyniku usterki mieszadła.

p-NITROANILINA



Materiały dotyczące chromatografii, ze szczególnym uwzględnieniem chromatografii cienkowarstwowej A. Vogel „Preparatyka Organiczna” str. 142, wyd. II; str. 197 wyd. III.

Mieszaninę 15,0 g (0,083 mol) *p*-nitroacetanilidu i 75 ml 70% roztworu kwasu siarkowego¹⁾ ogrzewać pod chłodnicą zwrotną przez 20–30 min lub do czasu, gdy próbka mieszaniny reakcyjnej rozcieńczona 2–3 częściami wody będzie stanowić klarowny roztwór (wyjaśnij zasadę tego testu). Alternatywną metodą badania postępu reakcji jest zastosowanie chromatografii cienkowarstwowej. Do ogrzewania najlepiej użyć czaszy grzejnej „o numer za dużej”, aby nie przegrzać mieszaniny reakcyjnej znajdującej się przy ściankach kolby. *p*-Nitroanilina jest w roztworze, w postaci wodorosiarczanu amoniowego. Klarowny, gorący roztwór wylać do 500 ml zimnej wody, i wytrącić *p*-nitroanilinę, dodając nadmiar 10% wodnego roztworu wodorotlenku sodu lub stężonego roztworu amoniaku (odpowiedz na pytanie: dlaczego jest niezbędne dodanie nadmiaru zasady i w jaki sposób go określić?). Jeśli podczas alkalizacji mieszanina się ogrzała, to schłodzić ją i przesączyć pod zmniejszonym ciśnieniem. Żółty osad przemyć starannie wodą²⁾ (odpowiedz na pytania: co oznacza określenie „starannie przemyć” i w jaki sposób sprawdzić efektywność przemycia osadu?), dokładnie odcisnąć, a następnie przekrystalizować z mieszaniny alkohol etylowy–woda (1 : 1, v/v) lub z gorącej wody. Otrzymuje się 11 g (96%) *p*-nitroaniliny, tt. 148°C.

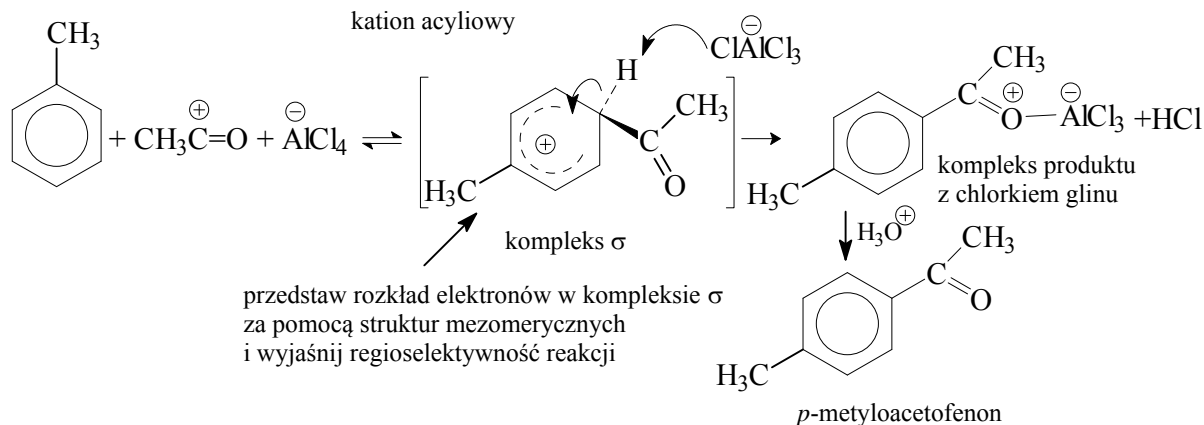
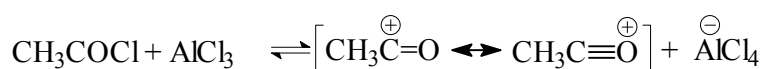
Uwagi.

- (1) 70% roztwór kwasu siarkowego przygotowuje się przez dodanie 60 ml stężonego kwasu siarkowego (ostrożnie i wolno, cienkim strumieniem) do 45 ml wody.
- (2) Przemycanie osadu jest znacznie efektywniejsze, jeśli przenosi się go do zlewki, dokładnie rozciera z niewielką ilością wody na gęstą, ale dosyć płynną masę, a następnie sączy. Czynność tę powtarza się do uzyskania przesączu o pH obojętnym.

p-METYLOACETOFENON

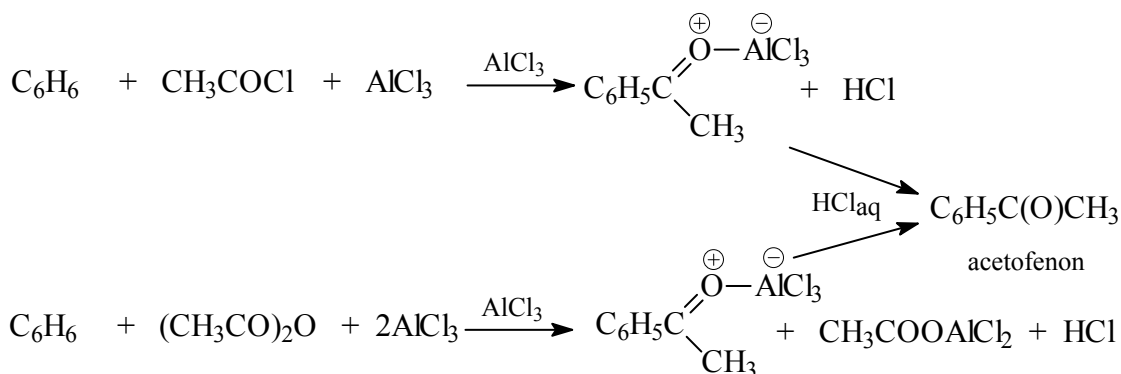
Reakcja acylowania metodą Friedla-Craftsa – wiadomości ogólne

Jest to reakcja substytucji elektrofilowej. Reagentem acylującym jest w niej bezwodnik kwasu karboksylowego lub chlorek acylu. Bezwodnik kwasowy (podobnie jak chlorek kwasowy) ma właściwości zasady Lewisa dzięki obecności na atomach tlenu i chloru par elektronów nie zaangażowanych w wiązania chemiczne. Oddziaływanie kwasu Lewisa, chlorku glinu, z którymkolwiek z tych atomów zwiększa polaryzację odpowiedniego wiązania, a tym samym zwiększa elektrofilowość karbonylowego atomu węgla. Należy zatem oczekiwać, że kompleksy tego typu ($\text{RCOCl} \rightarrow \text{AlCl}_3$), chociaż mniej reaktywne od wolnego jonu acyliowego będącego z nimi w równowadze, mogą również pełnić rolę elektrofila w reakcji acylowania.



Odmienne niż w reakcji alkilowania, w reakcji acylowania chlorek glinu jest nie tylko katalizatorem, ale także reagentem, ponieważ tworzy trwały kompleks z powstającym produktem. Z tego powodu do reakcji acylowania używa się **1,1 mol AlCl_3** na 1 mol chlorku kwasowego lub **2,1 mol AlCl_3** na 1 mol bezwodnika.

Sumaryczne równania reakcji:



W celu uniknięcia hydrolizy bezwodnika octowego (do kwasu octowego) i chlorku glinu (do zasadowych soli glinu) reakcję przeprowadza się w warunkach bezwodnych. Elementy aparatury używane do reakcji muszą być suche. Wszystkie operacje (ważenie lub odmierzanie reagentów, napełnianie nimi reaktora itp.) powinny być wykonane sprawnie, aby kontakt chlorku glinu i bezwodnika octowego z wilgocią zawartą w powietrzu był jak najkrótszy. Toluen powinien być pozbawiony wody. Można to zrobić metodą destylacji. Na początku destylacji destyluje azeotrop wody i toluenu. Jego skład jest taki, że po skropleniu par w chłodnicy następuje oddzielenie warstwy wodnej od toluenowej; w odbieralniku zbiera się mętny destylat. Destylację przerywa się wtedy, gdy z chłodnicy zacznie spływać klarowna ciecz – pozbawiony wody toluen. Pozostały w kolbie toluen po ochłodzeniu używa się do reakcji. (Jeśli potrzebny jest toluen w większym stopniu pozbawiony wody, to po wstępnym odwodnieniu metodą azeotropową dodaje się metaliczny sód, najczęściej w postaci drutu otrzymanego za pomocą specjalnej prasy; Preparatyka Organiczna A. Vogel: str. 224 wyd. II; str. 379 wyd. III).

Jeśli bezwodnik octowy pochodzi z często otwieranej butelki, to przed reakcją należy go przedestylować, aby usunąć kwas octowy mogący powstawać w wyniku powolnej hydrolizy bezwodnika pod wpływem wilgoci.

Opis wykonania reakcji

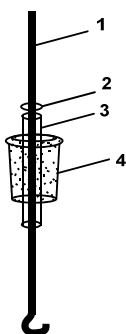
Kolbę kulistą z trzema szyjami, o poj. 500 ml, zaopatrzyć w chłodnicę zwrotną, mieszadło z uszczelnieniem oraz wkraplacz z wyrównaniem ciśnienia (sprawdź szczelność kranu przed napełnieniem wkraplacza). Jeżeli wkraplacz z wyrównaniem ciśnienia jest niedostępny, to można użyć zwykłego wkraplacza zaopatrzonego w rurkę z chlorkiem wapnia zamiast korka. Na szczycie chłodnicy umieścić rurkę z chlorkiem wapnia (najlepszy do tego celu jest CaCl_2 granulowany; wypełnienie rurki nie powinno hamować przepływu HCl), którą łączy się z urządzeniem do pochłaniania wydzielającego się w reakcji chlorowodoru (zob. Preparatyka Organiczna A. Vogel.: str. 50 wyd. II, rys. 1.50a; str. 88 wyd. III, rys. 2.61a. Zwróć uwagę, aby lejek na końcu węża odprowadzającego chlorowódz nie był zanurzony w wodzie znajdującej się w zlewce.). Kolbę umieścić w metalowej misce pełniącej rolę łaźni wodnej. Łaźnię należy zamontować w taki sposób, aby w każdej chwili można ją było usunąć spod kolby - najlepiej na pierścieniu metalowym zamocowanym do statywu – i na takiej wysokości, aby później można było zawartą w niej wodę ogrzać palnikiem. W kolbie umieścić 75 g (0,56 mol) bezwodnego, drobno sproszkowanego chlorku glinu i 120 g (140 ml, 1,30 mol) bezwodnego toluenu, a następnie ochłodzić w łaźni z zimną wodą. Uruchomić mieszadło i powoli, w ciągu pół godziny wkropić 25,5 g (24 ml, 0,25 mol) bezwodnik octowy. Reakcja jest egzotermiczna i mieszanina łagodnie wrze; jednocześnie wydziela się chlorowódz. Niekiedy po wewnętrznej stronie kolby pod wkraplaczem osadza się biały osad. Przed zakończeniem wkraplania bezwodnika można go zsunąć do roztworu za pomocą suchej bagietki, wyjmując na chwilę wkraplacz. Po wkropleniu całej ilości bezwodnika kolbę ogrzewać na wrzącej łaźni wodnej do czasu aż przestanie wydzielać się chlorowódz (ok. 30 min). W tym czasie reakcja przebiega do

końca. Następnie zawartość kolby ochłodzić i wylać cienkim strumieniem do zlewki, w której znajduje się mieszanina 150 g pokruszonego lodu i 150 ml stęż. kwasu solnego. Zawartość zlewki mieszać szklaną bagietką. Pod wpływem wody następuje rozkład kompleksu produktu z chlorkiem glinu. Reakcja ta jest silnie egzotermiczna. W razie potrzeby można do zlewki dodać dodatkową ilość lodu. Zawartość zlewki składa się z dwóch warstw ciekłych; ciemnej górnej będącej roztworem *p*-metyloacetofenonu w toluenie (toluen ma gęstość mniejszą niż woda) i jasnej dolnej zawierającej roztwór soli glinu w rozcieńczonym kwasie solnym. Niekiedy z warstwy wodnej wytrącają się sole nieorganiczne. Należy wtedy dodać wody w ilości wystarczającej do ich rozpuszczenia. Mieszaninę przelać do rozdzielacza i oddzielić górną warstwę. Warstwę wodną zawrócić do rozdzielacza i dwukrotnie ekstrahować eterem lub tolueniem. Ekstrakty eterowe połączyć z roztworem toluenowym i przemyć w rozdzielaczu ok. 50 ml 10% wodnego roztworu Na₂CO₃ (warstwa wodna po przemyciu powinna wykazać odczyn alkaliczny), a następnie wodą. Oddzielone warstwy organiczne wysuszyć bezw. siarczanem magnezu lub chlorkiem wapnia. Mieszaninę przesączyć na sączku karbowanym do kolby kulistej i oddestylować z niej rozpuszczalnik (eter i/lub toluen) pod normalnym ciśnieniem metodą destylacji równowagowej albo pod zmniejszonym ciśnieniem na wyparce obrotowej. Niezależnie od metody oddestylowania rozpuszczalnika, mieszaninę zatężyć do takiej objętości, aby całość zmieściła się w kolbie Cleisena (element zestawu do destylacji próżniowej). Zestawić układ do destylacji próżniowej i podłączyć go do pompy próżniowej. Poczekać aż ciśnienie w układzie destylacyjnym osiągnie stałą wartość w temperaturze pokojowej. Odczytać wartość ciśnienia i wyznaczyć spodziewaną temperaturę wrzenia *p*-metyloacetofenonu za pomocą diagramu¹⁾ (temperatura wrzenia *p*-metyloacetofenonu pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi 225°C). Rozpocząć ogrzewanie kolby destylacyjnej. Wskazane jest owinięcie deflegmatora taśmą izolacyjną, aby zapobiec jego wychłodzeniu i zapewnić sprawny przebieg destylacji. Podczas destylacji manometr jest odcięty od układu destylacyjnego (tzn. kran łączący manometr z układem destylacyjnym jest zamknięty). W ten sposób unika się wciągania do manometru resztek lotnych substancji organicznych podczas destylacji (zapobiega to szybkiemu zużyciu się manometru). Kran łączący manometr z układem destylacyjnym otwiera się tylko na czas pomiaru ciśnienia. Na początku destylują resztki toluenu. Z powodu dużej prężności par tego rozpuszczalnika ciśnienie w aparaturze może nieco wzrosnąć. Można to sprawdzić, wykonując pomiar ciśnienia w układzie destylacyjnym. Kiedy temperatura oparów zbliży się do temperatury wrzenia oszacowanej dla danego ciśnienia (ze względu na dokładność wyznaczania rzeczywista temperatura wrzenia może się różnić o kilka stopni od oszacowanej) i przestanie wzrastać, zmienić odbieralnik przez przekręcenie „krówki” na szlifie łączącym ją z chłodnicą. Destylację prowadzić do momentu, kiedy temperatura oparów zacznie wyraźnie wzrastać lub kiedy w kolbie destylacyjnej pozostanie ok. 1 ml cieczy (nie należy wydestylowywać cieczy „do sucha”.¹⁾ Po zakończeniu destylacji, tj. po zaprzestaniu ogrzewania kolby destylacyjnej, kolbę pozostawić do samorzutnego schłodzenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Po znacznym ochłodzeniu kolby można zapowietrzyć układ.²⁾ W tym celu ostrożnie odłączyć jeden z węży łączący układ z pompą; najczęściej zdejmuje się wąż z tubusa

„krówki”. Należy zwrócić uwagę, aby w tym czasie kran łączący manometr z układem był zamknięty oraz aby kolby z przedgonem i produktem nie zsunęły się ze szlifów „krówki” (trzeba je podtrzymać ręką od dołu lub podeprzeć podnośnikiem). Dopiero wtedy można zakręcić kran pompki wodnej i ostrożnie zapowietrzyć manometr. Zwykle otrzymuje się ok. 29 g produktu, wyd. 86%.

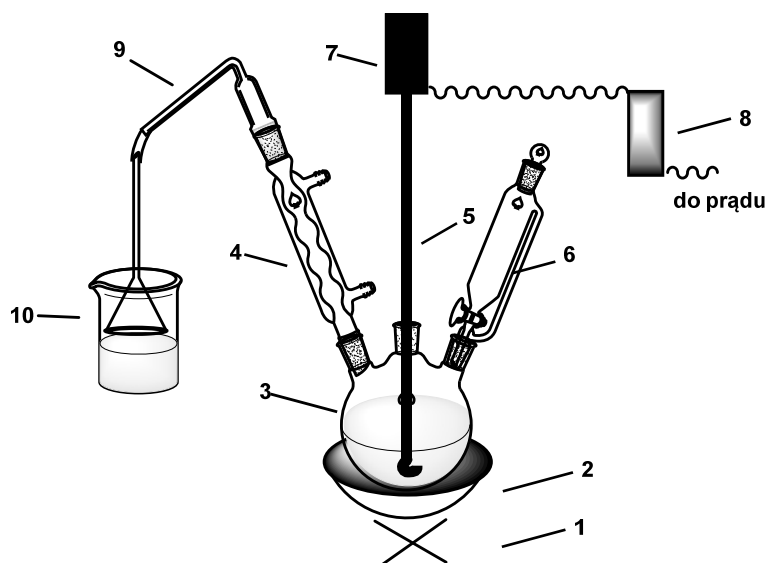
Uwagi.

- (1) To jest uwaga odnosząca się do każdej metody destylacji. Kiedy zawartość kolby destylacyjnej zostanie oddestylowana „do sucha”, to boczne ścianki kolby destylacyjnej niedostatecznie zwilżone cieczą nagrzeją się do wysokiej temperatury. W zetknięciu z nimi ciecz spływająca z deflegmatora (lub nasadki destylacyjnej w destylacji prostej) podczas chłodzenia układu po zakończeniu destylacji (lub nawet pod jej koniec) może ulec rozkładowi. Niekontrolowany rozkład substancji chemicznych jest bardzo niebezpieczny.
- (2) W ten sposób unika się możliwej gwałtownej reakcji między produktami rozkładu substancji poddawanych obróbce termicznej i tlenem z powietrza, która mogła by zajść w wypadku zapowietrzenia rozgrzanego układu destylacyjnego.



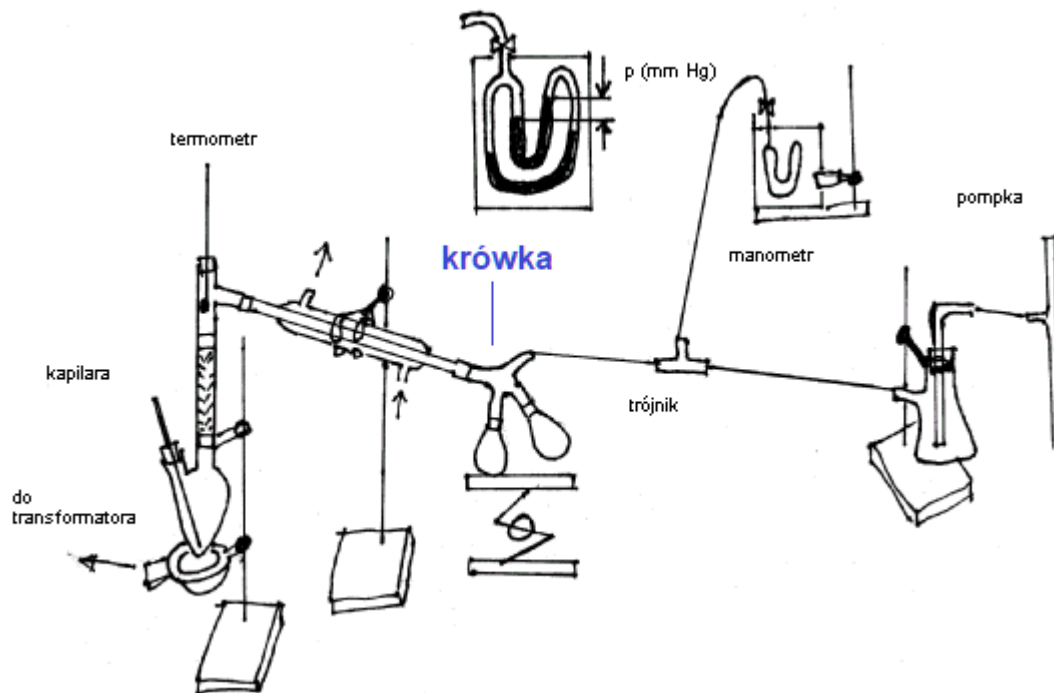
- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. pręt szklany, 2. gumka zabezpieczająca, 3. prowadnica (rurka szklana), 4. korek gumowy |
|--|

Mieszadło mechaniczne.



- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. źródło ciepła np. palnik 2. miska z wodą 3. kolba trój szyjna 4. chłodnica kulowa 5. mieszadło mechaniczne 6. wkraplacz z wyrównaniem ciśnienia 7. silnik 8. autotransformator 9. rurka z CaCl_2 10. pochłaniacz gazu |
|---|

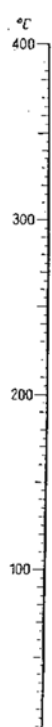
Zestaw aparatury do prowadzenia reakcji z mieszadłem mechanicznym, grzaniem, dozowaniem reagentów i pochłanianiem wydzielającego się gazu.



Zestaw aparatury do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

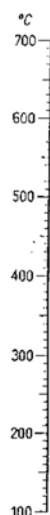
a)

temperatura wrzenia
pod zmniejszonym
ciśnieniem (P)



b)

temperatura wrzenia
pod ciśnieniem
760 mm Hg
lub skorygowana
do tego ciśnienia



c)

ciśnienie (P)
mm Hg

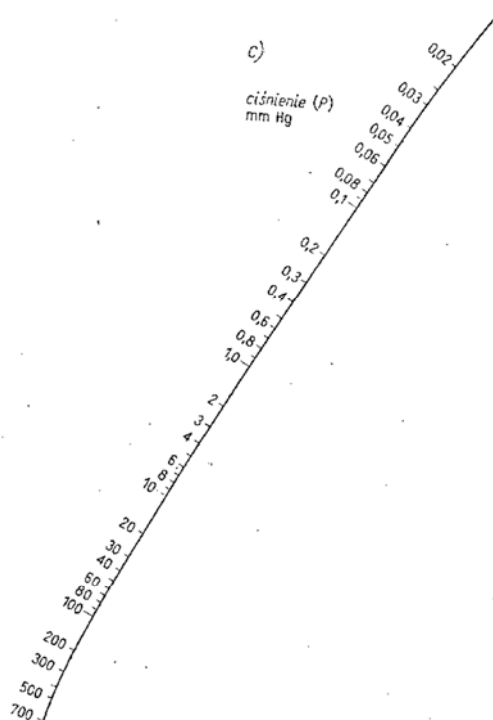
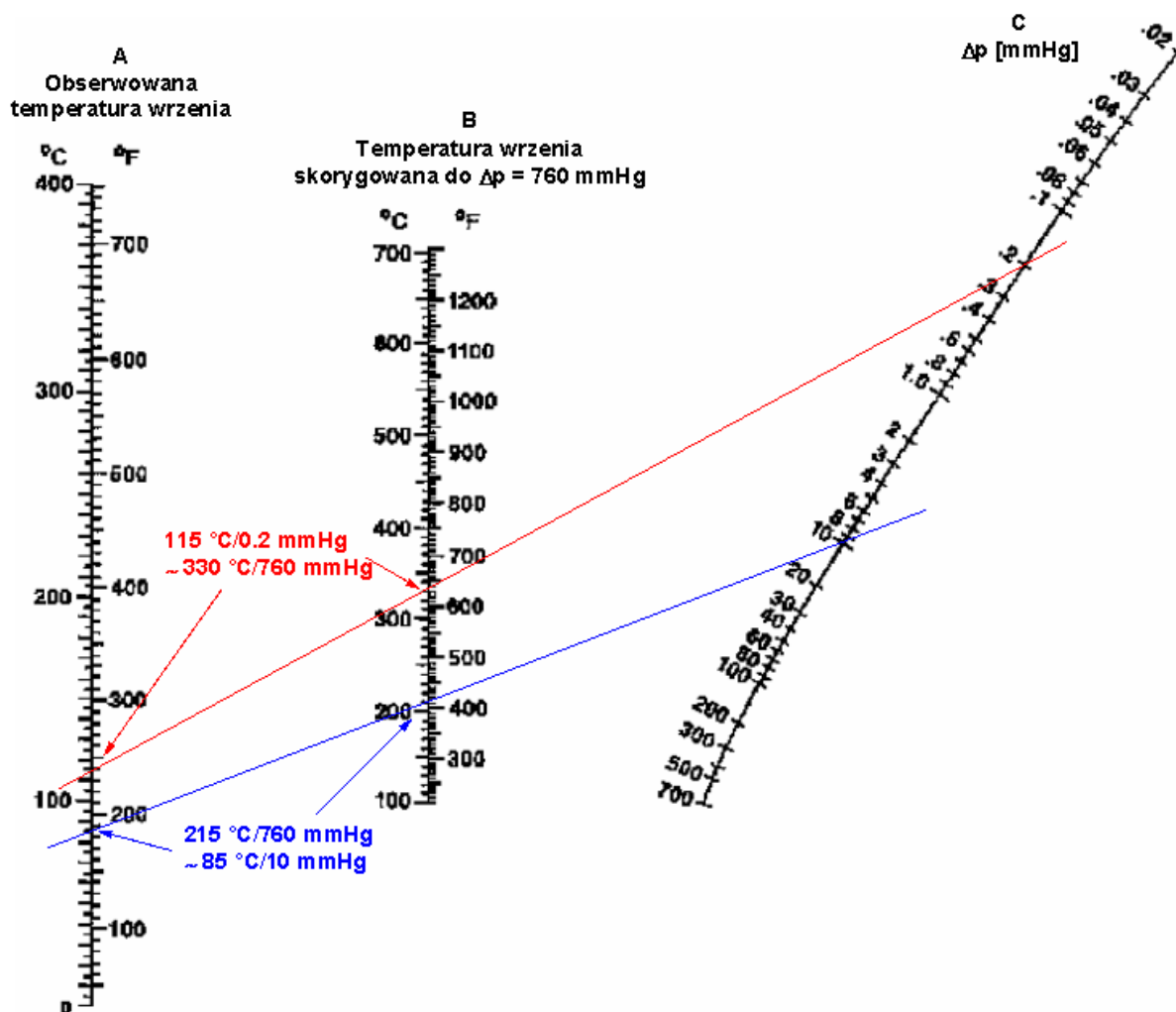


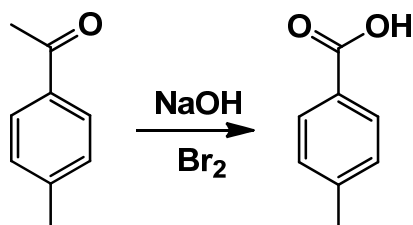
Diagram zależności temperatury wrzenia pod zmniejszonym ciśnieniem od temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym i wartości ciśnienia, przy którym prowadzi się destylację.



Zasada szacowania temperatury wrzenia związku organicznego pod zmniejszonym ciśnieniem.

- (1) Czerwone oznaczenie: kiedy znana jest temperatura wrzenia związku pod zmniejszonym ciśnieniem.
- (2) Niebieskie oznaczenie: kiedy znana jest temperatura wrzenia związku pod normalnym ciśnieniem.

KWAS *p*-TOLUILOWY



Reakcja haloformowa – wiadomości ogólne

Reakcja haloformowa pozwala na przekształcenie metyloketonów w kwasy karboksylowe. W praktyce jest stosowany wariant z użyciem chloru lub bromu. Wariant z użyciem bromu jest wygodniejszy z praktycznego punktu widzenia, ponieważ brom

można łatwiej dozować niż gazowy chlor. Reakcja haloformowa z użyciem jodu (*próba jodoformowa*) jest stosowana do wykrywania obecności metyloketonów (np. [acetonu](#)) lub innych związków, które można utlenić do odpowiednich metyloketonów w warunkach reakcji. W wyniku reakcji wytrąca się nierozpuszczalny, jasnożółty osad jodoformu.

Do niedawna reakcja jodoformowa była także używana na skalę przemysłową do otrzymywania jodoformu, bromoformu i chloroformu.

Opis wykonania reakcji

Do kolby trój szyjnej o poj. 1 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną¹⁾ (zastosować nasadkę dwudrożną) sporządzić roztwór 64 g (1,6 mol) NaOH w 410 ml wody. Roztwór schłodzić w łaźni wodno-łodowej do temperatury poniżej 5°C i wkroplić do niego 101 g (32,5 ml, 0,632 mol) Br₂ w takim tempie, aby temperatura w kolbie nie przekroczyła 5°C. Do otrzymanego roztworu podbrominu sodowego dodać w ciągu kilku minut 26,8 g (0,2 mol) *p*-metyloacetofenonu. Następnie łaźnię chłodzącą zastąpić pustą miską i mieszaninę reakcyjną pozostawić do samorzutnego ogrzania do temperatury pokojowej, cały czas mieszając. W temperaturze pokojowej rozpoczyna się wyraźna zmiana barwy z pomarańczowej poprzez cytrynową do mlecznobiałej. Temperatura mieszaniny w kolbie gwałtownie wzrasta. Nie należy pozwolić, aby przekroczyła 40°C. Kiedy temperatura osiągnie poziom 30-35°C, wlać do kolby zimnej wody i obserwować zmiany temperatury. Jeśli mimo to nadal wzrasta, to do łaźni z wodą dodać kilka kostek lodu. Nie używać zbyt dużych ilości lodu, ponieważ zbyt energiczne schłodzenie mieszaniny reakcyjnej powoduje tzw. zamrożenie reakcji. Wtedy wydajność uzyskanego produktu jest zdecydowanie mniejsza. Od chwili gdy temperatura przestaje samorzutnie wzrastać kontynuować mieszanie jeszcze przez 30 minut. Po tym czasie, jeżeli mieszanina ma barwę lekko żółtą, dodać nasycony wodny roztwór pirosiarczynu sodu do momentu zaprzestania zmiany barwy. Po odbarwieniu przenieść zawartość kolby do rozdzielacza i pozostawić na kilkanaście minut do rozdzielenia faz. Oddzielić fazę wodną od fazy bromoformu (warstwa dolna). Warstwę wodną zlać do zlewki i zakwasić stężonym kwasem siarkowym wobec papierka uniwersalnego. Podczas zakwaszania konieczne jest chłodzenie mieszaniny w zlewce. Wydzielony biały osad odsączyć, przemyć wodą, wysuszyć na powietrzu i przekrystalizować z 50% etanolu. Jeżeli jest to konieczne, to do krystalizacji użyć węgla aktywnego²⁾. Zwykle wydajność kwasu *p*-toluiloowego wynosi ok. 70%, tt. 179-181°C.

Uwagi.

(1) Alternatywnie można zastosować mieszadło magnetyczne.

(2) Stosowanie węgla do odbarwienia – A. Vogel „Preparatyka Organiczna” str. 89, wyd. II; str. 143 wyd. III.

ODSYŁACZE DO INTERNETU:

Używanie wagi laboratoryjnej

<https://www.youtube.com/watch?v=KlvnYVjwjEU>

Używanie mieszadła magnetycznego

<https://www.youtube.com/watch?v=NeDgBuNoOAg&list=PLXmftzajsm91ExPowAJNOfXualOG4KAKV>

<https://www.youtube.com/watch?v=YeuZPAqFn50>

Ekstrakcja

<https://www.youtube.com/watch?v=1tmqUVSVPo4>

<https://www.youtube.com/watch?v=N96JaRnE7n0>

<https://www.youtube.com/watch?v=5ulEqx07IBc>

<https://www.youtube.com/watch?v=Tn0P2x0X> vs

<https://www.youtube.com/watch?v=DmvaOb1xb1o&list=PLB208D0FA80AD438F&index=5>

Krystalizacja i techniki sączenia

<http://video.google.com/videoplay?docid=5617753349611003526>

<https://www.youtube.com/watch?v=JZL6p5QfmYA&t=31s>

<https://www.youtube.com/watch?v=bby9lxI4ZIU>

<https://www.youtube.com/watch?v=7LBGQHjgHEw&t=199s>

<https://www.youtube.com/watch?v=hY3XuXa0YuE>

<https://www.youtube.com/watch?v=wCrU7eamOgk>

<https://www.youtube.com/watch?v=yfCAaCbRJwo>

Destylacja (prosta, frakcyjna, próżniowa)

<https://www.youtube.com/watch?v=GtuMIWMajtw&index=15&list=PLB208D0FA80AD438F>

<https://www.youtube.com/watch?v=mn-u7fRQv4&list=PLB208D0FA80AD438F&index=16>

Destylacja z parą wodną

<https://www.youtube.com/watch?v=bmK9m2MLI4w>

<https://www.youtube.com/watch?v=7g4e3dhtgjI>

Chromatografia cienkowarstwowa

<https://www.youtube.com/watch?v=e99nsCAsJrw&list=PLB208D0FA80AD438F&index=3>

<https://www.youtube.com/watch?v=ml58GCq078o&list=PLB208D0FA80AD438F&index=4>

Pomiar temperatury topnienia

<https://www.youtube.com/watch?v=iinr4-0C0Yc&list=PLB208D0FA80AD438F&index=12>

Wyparka obrotowa

<https://www.youtube.com/watch?v=3DQj4dibr78&list=PLB208D0FA80AD438F&index=6>

https://www.youtube.com/watch?v=yDP5NycfCdc&index=19&list=PLjPjM_i9bhFTh_uzicV_oAbYTFCGp-8P-