

Ćwiczenie nr 1

Podstawowe techniki laboratoryjne i oznaczenia właściwości substancji organicznych

1. Informacje wstępne:

- warunki zaliczenia przedmiotu
 - literatura
 - schemat sprawozdania.
2. Regulamin laboratorium.
 3. Przepisy BHP i przeciwpożarowe.
 4. Zarządzenie Dziekana odnośnie organizacji zajęć laboratoryjnych w pandemii Covid 19.
 5. Regulacje prawne związane z pandemią Covid 19.
 6. Oznaczanie temperatury topnienia, wrzenia i współczynnika załamania światła.
 7. Destylacja, krystalizacja i sączenie.

Ćwiczenie nr 2

Cykloheksen

Przygotowanie teoretyczne:

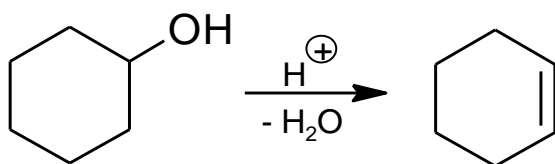
1. Mechanizmy eliminacji nukleofilowej.
2. Czynniki nukleofilowe.
3. Związki nienasycone (alkeny, alkiny) – otrzymywanie, właściwości chemiczne.

Technika laboratoryjna:

- a) destylacja prosta i frakcjonowana
- b) suszenie cieczy
- c) oznaczanie współczynnika załamania światła.

Ćwiczenie praktyczne:

Otrzymywanie cykloheksenu z cykloheksanolu



W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 cm³ umieszcza się 21 cm³ (20 g) cykloheksanolu oraz 10 cm³ 85% kwasu fosforowego(V) i wrzuca się kilka kawałków porcelanki. Kolbę zaopatruje się we wkraplacz i w kolumnę Vigreux. Do kolumny frakcjonującej dołącza się chłodnicę Liebiga zaopatrzoną w odbieralnik. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w czaszy grzejnej regulując tempo ogrzewania tak, aby na szczycie kolumny temperatura nie przekraczała 90°C. W chwili ustabilizowania się warunków reakcji, z wkraplacza dodaje się jeszcze 31,6 cm³ (30 g) cykloheksanolu. Gdy cykloheksen przestanie destylować przerywa się ogrzewanie a destylat nasycy się solą. Następnie oddziela się górną warstwę, suszy ją bezwodnym chlorkiem wapnia i destyluje ponownie używając podobnej aparatury (uprzednio wysuszonej). Otrzymuje się 30-35 g cykloheksenu (70-80% wyd.) o temperaturze wrzenia 81-83 °C i $n_D^{20} = 1,4465$.

Ćwiczenie nr 3

Eter dibutyłowy

Przygotowanie teoretyczne:

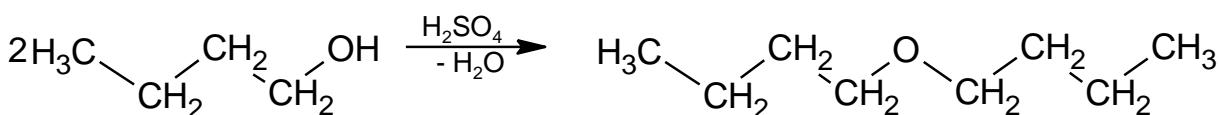
1. Alkohole – otrzymywanie, właściwości chemiczne.
2. Etery – otrzymywanie, właściwości chemiczne.
3. Reakcje substytucji nukleofilowej.

Technika laboratoryjna:

- a) destylacja (roztwory doskonałe i azeotropy, destylacja azeotropowa, aparatura do destylacji azeotropowej)
- b) ekstrakcja (współczynnik podziału, kryteria wyboru rozpuszczalnika do ekstrakcji, technika ekstrakcji z reakcją chemiczną)

Ćwiczenie praktyczne:

Otrzymywanie eteru dibutyłowego z butan-1-olu



W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w nasadkę Deana-Starka (nóżkę z kranikiem nasadki Deana-Starka wypełnia się wodą, a następnie usuwa się z niej 6 cm³ wody) i chłodnicę zwrotną umieszcza się 61 cm³ (49 g) butan-1-olu oraz 9 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI). Kolbę ogrzewa się tak, aby ciecz wrzała i skraplała się w chłodnicy. Destylująca azeotropowo woda i butan-1-ol zbierają się w nóżce nasadki, gdzie następuje ich samoczynne rozdzielanie i lżejszy od wody butan-1-ol spływa z powrotem do kolby. Ogrzewanie prowadzi się tak długo, aż temperatura wewnątrz kolby wzrośnie do 134-135°C co trwa ok. 30-40 min, w ciągu tego czasu w nóżce nasadki przybywa ok. 5-6 cm³ wody i reakcję można uznać za zakończoną (ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej powyżej 135°C prowadzi do powstania mieszaniny but-1-enu i but-2-enu; wyjaśnij to pisząc odpowiednie mechanizmy reakcji). Mieszaninę poreakcyjną oziębia się i wraz z zawartością nasadki przelewa się do rozdzielacza, w którym znajduje się 100 cm³ wody. Po wytrząśnięciu oddziela się górną warstwę złożoną z surowego eteru oraz niewielkiej ilości wyjściowego alkoholu. Surowy eter wytrząsa się dwukrotnie z 25 cm³ 50% (mas.) roztworu kwasu siarkowego(VI) (20 cm³ kwasu i 35 cm³ wody) przez 2-3 min (wyjaśnij cel tej operacji). Na koniec warstwę organiczną przemywa się dwiema porcjami po 25 cm³ wody i suszy 2 g chlorku wapnia. Następnie sący się do kolby destylacyjnej o pojemności 50 cm³ i destyluje. Eter dibutyłowy zbiera się w temperaturze 139-142°C z wydajnością 15 g (34 % wyd.) ($n_D^{20} = 1,3989$).

Ćwiczenie nr 4

Aspiryna (kwas acetylosalicylowy)

Przygotowanie teoretyczne:

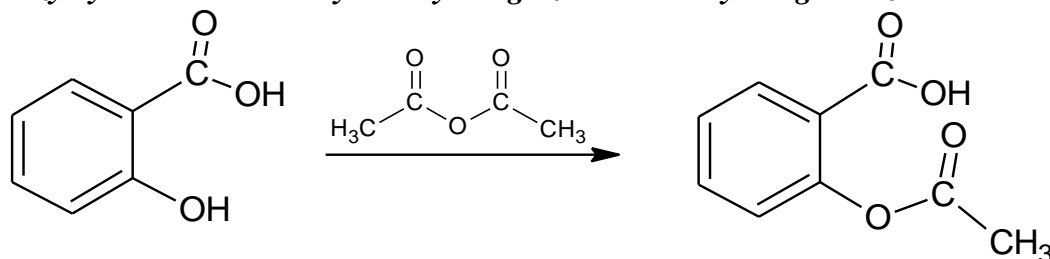
kwasy karboksylowe i ich pochodne: bezwodniki, chlorki kwasowe – nazewnictwo, otrzymywanie, właściwości chemiczne.

Technika laboratoryjna:

- chromatografia cienkowarstwowa (istota chromatografii rozdzielczej i adsorpcyjnej, technika chromatografii cienkowarstwowej)
- krystalizacja (istota krystalizacji)
- technika sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem
- oznaczanie temperatury topnienia

Ćwiczenie praktyczne:

Otrzymywanie kwasu acetylosalicylowego z kwasu salicylowego i bezwodnika octowego



W kolbie stożkowej o pojemności 150 cm³ umieszcza się 5 g (0,036 mola) bezwodnego kwasu salicylowego i 7 cm³ (7,5 g, 0,074 mola) bezwodnika octowego. Następnie dodaje się 3 krople stężonego kwasu siarkowego(VI), mieszając przy tym zawartość kolby ruchem wirowym; całość ogrzewa się do temperatury 50-60°C i utrzymuje w tym stanie przez 15 minut (zawartość kolby miesza się termometrem). Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej, do kolby wprowadza się 75 cm³ wody i miesza. Surowy produkt odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie rozpuszcza w 15 cm³ gorącego etanolu i roztwór wlewa do 38 cm³ gorącej wody. Jeśli osad wydzieli się natychmiast, mieszaninę ogrzewa się ponownie do uzyskania przezroczystego roztworu, który pozostawia się do powolnego ochłodzenia (produkt wypada w postaci igieł). Uzyskuje się 5,5 g kwasu acetylosalicylowego (85% wyd.) o *t*_m = 128-135°C (uwaga). Surowy produkt po wysuszeniu na powietrzu można również krystalizować z mieszaniny eteru i benzyny lekkiej o *t*_w = 40-60°C. Czystość preparatu można sprawdzić wykonując chromatografię cienkowarstwową.

Uwaga:

W czasie ogrzewania kwas acetylosalicylowy ulega rozkładowi i nie można go identyfikować na podstawie temperatury topnienia. Kwas ulega także częściowemu rozkładowi w czasie krystalizacji z rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia lub jeśli ogrzewanie w czasie krystalizacji nadmiernie się przedłuży.

Ćwiczenie nr 5

N-fenyloglicyna

Przygotowanie teoretyczne:

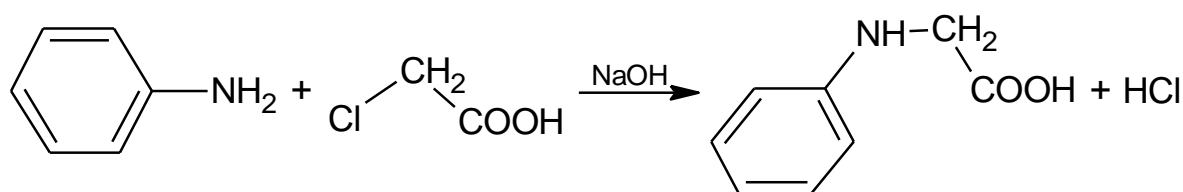
1. Aminy – otrzymywanie, właściwości chemiczne.
2. Aminokwasy – otrzymywanie, właściwości chemiczne.
3. Mechanizm substytucji nukleofilowej.

Technika laboratoryjna:

- a. krystalizacja (dobór rozpuszczalnika do krystalizacji, etapy krystalizacji, trudności napotymane przy krystalizacji)
- b. oznaczanie temperatury topnienia (definicja temperatury topnienia, czynniki wpływające na wartość temperatury topnienia)

Ćwiczenie praktyczne:

Synteza N-fenyloglicyny z kwasu chlorooctowego i aniliny



W kolbie kulistej o pojemności 100 cm^3 rozpuszcza się $4,75 \text{ g}$ ($0,05 \text{ mola}$) kwasu chlorooctowego w $12,5 \text{ cm}^3$ wody. Roztwór zobojętnia się dodając 2 g ($0,05 \text{ mola}$) wodorotlenku sodu rozpuszczonego w $12,5 \text{ cm}^3$ wody (wyjaśnij cel tej operacji) i chłodząc kolbę tak, aby temperatura nie przekroczyła 15°C (dlaczego zobojętniania nie można prowadzić w wyższej temperaturze niż 15°C ?). Następnie do otrzymanego roztworu chlorooctanu sodu dodaje się $4,8 \text{ cm}^3$ ($4,65 \text{ g}$, $0,05 \text{ mola}$) aniliny i całość ogrzewa pod chłodnicą zwrotną do łagodnego wrzenia. Gdy warstwa aniliny rozpuści się całkowicie, ogrzewanie przerywa się, a roztwór oziębia pocierając jednocześnie ścianki kolby bagietką, co powoduje wytrącanie kryształów fenyloglicyny. Mieszaninę pozostawia się na kilka godzin w lodzie, następnie osad odsącza na lejku Büchnera, przemywa niewielką ilością lodowatej wody i suszy na powietrzu. Otrzymuje się ok. 6 g ($78\% \text{ wyd.}$) surowej fenyloglicyny o $t_f = 110\div 115^\circ\text{C}$. Po oczyszczeniu przez krystalizację z wody temperatura topnienia podnosi się do 126°C .

Ćwiczenie nr 6

1,2,3,4,6-penta-O-acetylo- α -D-glukopiranoza (pentaoctan α -D-glukopiranozy)

Przygotowanie teoretyczne:

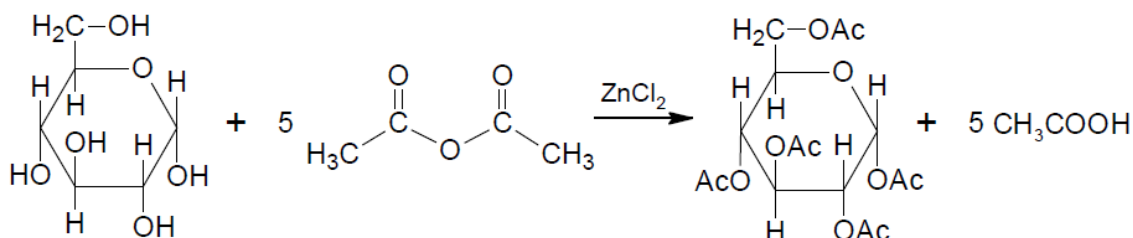
1. Budowa i nomenklatura cukrów prostych i disacharydów.
2. Właściwości chemiczne cukrów, wzory w projekcji Fischera i Hawortha, cukry redukujące i nieredukujące.
4. Forma endiolowa, mutarotacja, anomery.

Technika laboratoryjna:

- a. krystalizacja
- b. oznaczanie kąta skręcalności światła spolaryzowanego

Ćwiczenie praktyczne:

Synteza pentaoctanu α -D-glukopiranozy z α -D-glukopiranozy



W kolbie dwuszyjnej o poj. 100 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się bezwodny chlorek cynku (*uwaga 1*) w ilości 0.5 g (0.004 mola) i bezwodnik octowy 13.5 g (0.13 mola, 12.5 cm³). Mieszaninę ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej przez 5-10 minut, wytrząsa od czasu do czasu, aż większość chlorku cynku ulegnie rozpuszczeniu. Wówczas powoli dodaje się sproszkowaną D-glukozę (2.5 g, 0.014 mola), łagodnie wstrząsając kolbą, aby kontrolować energicznie przebiegającą reakcję. Następnie mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, zabezpieczoną przed dostępem wilgoci, na wrzącej łaźni wodnej przez godzinę (*uwaga 2*). Zawartość kolby chłodzi się i wylewa do zlewki zawierającej około 125 g pokruszonego lodu i miesza energicznie, aby ułatwić hydrolizę nieprzereagowanego bezwodnika octowego. Wydziela się olej, który podczas mieszania w ciągu około 30 minut stopniowo się zestala (*uwaga 3*). Stały produkt odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa dokładnie zimną wodą i krystalizuje z etanolu, aż do uzyskania stałej temperatury topnienia (zwykle wystarczają dwie krystalizacje). Otrzymuje się 3.5 g (wyd. 64%) bezbarwnych kryształów pentaoctanu α -D-glukopiranozy o $t_t = 110$ -111°C; $[\alpha]_{\text{D}18} = 102^\circ$.

Uwagi:

1 Chlorek cynku łatwo rozpływa się na powietrzu, mały kawałek chlorku cynku należy szybko sproszkować w moździerzu, odważyć żądaną ilość i jak najszybciej wprowadzić do kolby reakcyjnej. Uwodniony chlorek cynku należy odvodnić, stapiając go w parownicze bezpośrednio nad płomieniem palnika, ciecz przelać do moździerza i szybko sproszkować lub wlać bezpośrednio do bezwodnika octowego i rozkruszyć zakrzepłe grudki bagietką.

2 Kolby nie należy ogrzewać bezpośrednio płaszczem grzejnym, gdyż prowadzi to do silnego zbrunatnienia mieszaniny. Produkt trzeba wówczas krystalizować z dodatkiem węgla aktywnego. 3 Ciecz znad krzepnącego oleju można zdekantować i przemyć olej kilkakrotnie lodowatą wodą.

Literatura:

1. Lubczak J., *Podstawy chemii organicznej*, Skrypt Politechniki Rzeszowskiej, 2011
2. Hornby M., Peach J., *Podstawy chemii organicznej*, WNT, Warszawa, 1996
3. Patrick G., *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa, 2002
4. Białecka-Floriańczyk E., Włostowska J., *Chemia organiczna*, WNT, Warszawa, 2007
5. Vogel A., *Preparatyka organiczna*, WNT, Warszawa, 1984
6. Kowalski P., *Laboratorium Chemii organicznej, techniki pracy i przepisy BHP*, WNT, 2004
7. Chmiel-Szukiewicz E., Kijowska D., Zarzyka-Niemiec I., *Laboratorium chemii organicznej. Metody syntezy i analizy jakościowej związków organicznych*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów, 2010
8. McMurry J., *Chemia organiczna, t. I i II*, PWN, Warszawa, 2000.