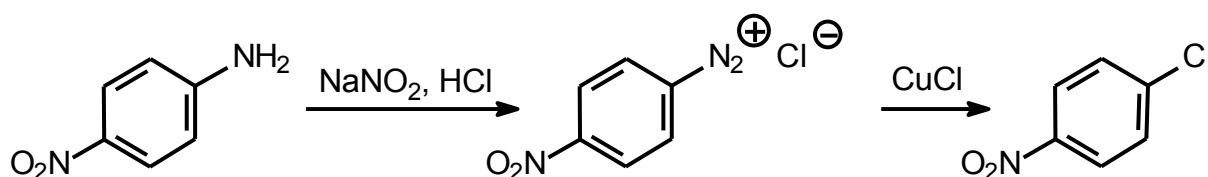


IV.2

1-CHLORO-4-NITROBENZEN**Odczynniki:**

4-nitroanilina	2,8 g (0,02 m)	kwas chlorowodorowy stęż.	13,0 cm ³
siarczan(VI) miedzi(II) uwodn.	7,5 g (0,03 m)	kwas chlorowodorowy 15 %	17,6 cm ³
chlorek sodu	2,0 g (0,035 m)	azotan(III) sodu	1,4 g (0,02 m)
disiarczan(IV) sodu	1,9 g (0,01 m)	wodorotlenek sodu roztwór 1%	ok. 20 cm ³
(pirosiarczyn sodu, Na₂S₂O₅)		etanol do krystalizacji	

UWAGA: Praca ze stężonym kwasem i toksyczną aminą aromatyczną. Obowiązują rękawice ochronne!

W kolbie kulistej o poj. 500 cm³ rozpuszcza się na gorąco siarczan(VI) miedzi(II) i chlorek sodu w 30 cm³ wody. Następnie do gorącego roztworu soli miedzi(II) dodaje się w ciągu ok. 5 min. roztwór disiarczanu(IV) sodu w 20 cm³ wody, przez cały czas wstrząsając naczyniem. Mieszaninę chłodzi się do temp. pokojowej i dekantuje ciecz¹ z nad bezbarwnego osadu chlorku miedzi(I). Osad przemywa się dwukrotnie przez dekantację wodą¹ i rozpuszcza się go w 13 cm³ stęż. kwasu solnego i oziębia. Roztwór ten powinien być zużyty w ciągu 24 godz. od momentu przygotowania, ponieważ przy dłuższym staniu ulega utlenieniu.

W zlewce o poj. 50 cm³ przeprowadza się diazowanie 4-nitroaniliny. Rozpuszcza się 4-nitroanilinę w 17,6 cm³ 15 % kwasu chlorowodorowego. Zlewkę umieszcza się w łaźni lodowej, ustawionej na mieszadle magnetycznym. Gdy temperatura spadnie poniżej 5 °C, dodaje się, mieszając, roztwór azotanu(III) sodu w 10 cm³ wody. Podczas dodawania temp. nie powinna przekroczyć 5 °C. Pod koniec dodawania przeprowadza się próbę z papierkiem jodoskrobiowym na obecność kwasu azotowego(III). Jeżeli w czasie rozpuszczania 4-nitroaniliny w kwasie chlorowodorowym wytrąca się osad, diazowanie prowadzi się w zawiesinie.

Roztwór soli diazoniowej dodaje się, szybko mieszając, do uprzednio przygotowanej soli miedzi(I). Ważne jest, aby podczas mieszania tych roztworów temp. reakcji była ok. 0 °C. Wydziela się bezpostaciowy osad. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej, pod chłodnicą zwrotną, do czasu zaprzestania wydzielania się azotu. Produkt reakcji oddestylowuje się z parą wodną aż do uzyskania klarownego destylatu.² Wydzielony po oziębieniu osad oddziela się przez dekantację,³ przemywa 1 % roztworem wodorotlenku sodu, ogrzanego do temp. 50 °C celem usunięcia powstałego fenolu i sączy.⁴ Osad przemywa się małą ilością wody i suszy. Surowy produkt krystalizuje się z etanolu.⁵ Tt. 83 °C; stopień czystości produktu należy zweryfikować w oparciu o analizę widm IR zarejestrowanych dla otrzymanego związku.

¹ Jeżeli roztwór jest bezbarwny, można zlać go do zlewu pod wyciągiem i spłukać obficie wodą. W przeciwnym razie umieszcza się go w pojemniku **W-M** (wodne roztwory soli wybranych metali).

² Po ostudzeniu, ciecz z kolby destylacyjnej umieszcza się w pojemniku **W-M** (roztwory soli wybranych metali).

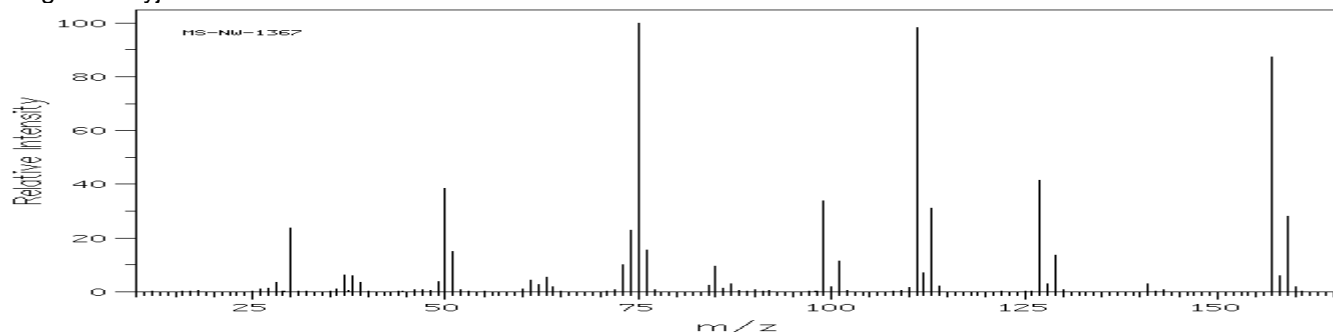
³ Przesącze wodne można wylać do zlewu.

⁴ Przed wylaniem do zlewu, alkaliczny przesącz zakwasza się lekko wobec papierka lakmusowego rozc. kwasem chlorowodorowym. Jeżeli widoczne jest zmętnienie lub osad pochodzące od zanieczyszczeń fenolowych, roztwór należy przesączyć. Osad wraz z sączkiem umieszcza się po wysuszeniu w pojemniku **P** (stałe, palne), przesącz można wylać do zlewu.

⁵ Przesącz po krystalizacji umieszcza się w pojemniku **O** (ciekłe, palne bez fluorowców).

Zinterpretuj podane poniżej widma **1-chloro-4-nitrobenzenu**¹:

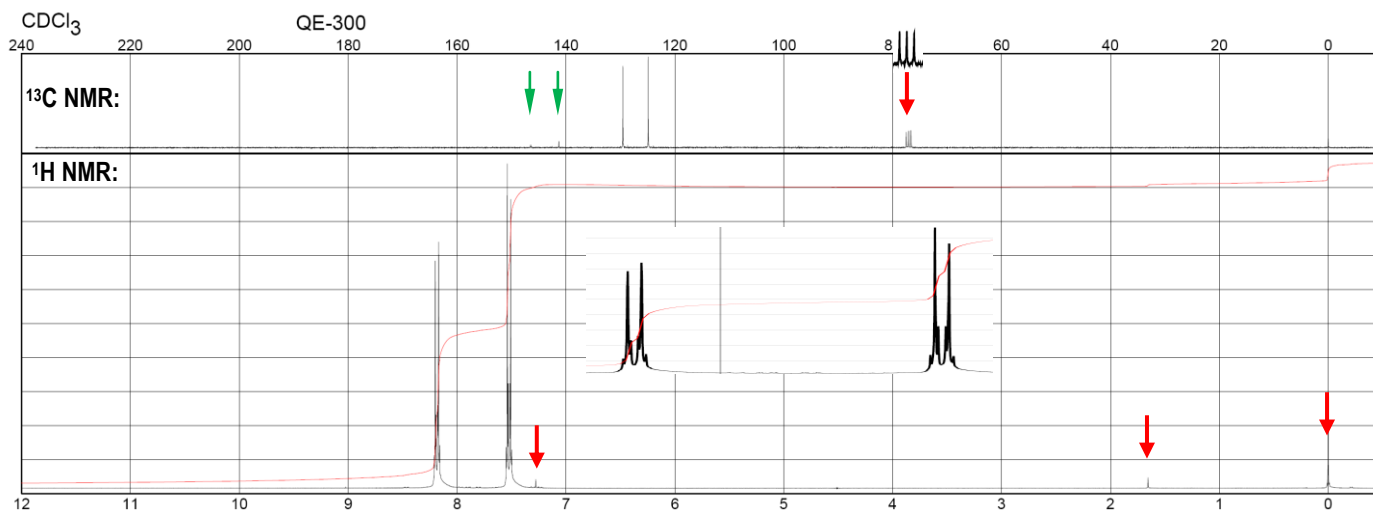
a) W widmie MS wskaż pik podstawowy, pik molekularny i piki izotopowe, odczytując ich położenie i intensywność. Podaj równania przynajmniej jednej z dróg rozpadu odpowiedzialnych za najbardziej intensywne piki fragmentacyjne.



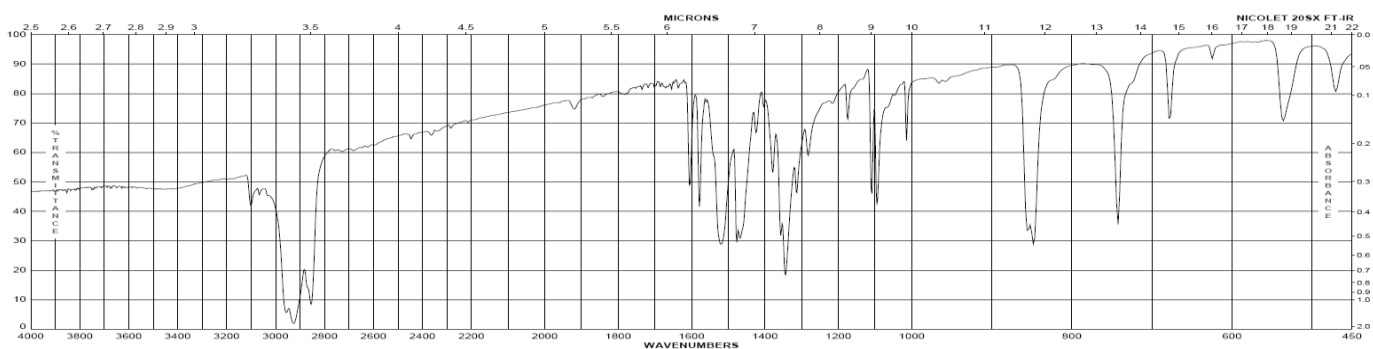
b) Określ położenie, integrację i multipletowość sygnałów widocznych w widmie ¹H NMR. Przypisz precyzyjnie każdy z multipletów poszczególnym grupom nierównocennych protonów w cząsteczce 1-chloro-4-nitrobenzenu.

c) Określ położenie sygnałów widocznych w widmie ¹³C NMR, a następnie przypisz je precyzyjnie poszczególnym atomom węgla w cząsteczce 1-chloro-4-nitrobenzenu.

Porównaj położenia sygnałów atomów pierścienia aromatycznego odczytane z obu widm NMR z wartościami obliczonymi na podstawie tablic inkrementów (podaj źródło danych, z którego korzystałeś). Od czego pochodzą sygnały zaznaczone na widmach czerwonymi strzałkami? Wyjaśnij multipletowość sygnału przy 77 ppm w ¹³C NMR.



d) Widmo IR zostało zarejestrowane dla związku w postaci zawiesiny w Nujolu. Które pasma pochodzą od Nujolu? Przypisz pozostałe charakterystyczne pasma w widmie IR drganiom poszczególnych wiązań w cząsteczce 1-chloro-4-nitrobenzenu.



¹ Widma zaczerpnięto ze *Spectral Database for Organic Compounds* (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>) oraz z bazy widm Sigma-Aldrich® (<http://www.sigmaaldrich.com>).