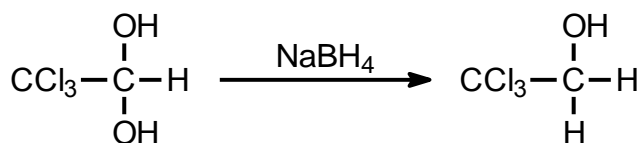


## VI.b.11

2,2,2-TRICHLOROETANOL**Odczynniki:**

<a href="#">wodzian (hydrat) chloralu</a>	16,5 g (0,1 m)
<a href="#">tetrahydroboran sodu</a>	1,3 g (0,03 m)
<a href="#">kwas chlorowodorowy (1:4)</a>	10 cm <sup>3</sup>
<a href="#">eter dietylowy</a>	25 cm <sup>3</sup>
<a href="#">siarczan(VI) magnezu bezw.</a>	

**UWAGA: Tetrahydroboran sodu jest związkem silnie alkalicznym. Obowiązują rękawice ochronne. Eter dietylowy jest substancją łatwopalną – praca w pokoju do pracy z materiałami łatwopalnymi!**

W zlewce o poj. 100 cm<sup>3</sup> rozpuszcza się hydrat chloralu w 20 cm<sup>3</sup> wody i umieszcza ją w łaźni wodnej o temperaturze pokojowej. W małym wkraplaczu umieszcza się roztwór tetrahydroboranu sodu w 20 cm<sup>3</sup> zimnej wody, sporządzony **bezpośrednio przed reakcją**. Do roztworu hydratu chloralu wkrapla się roztwór tetrahydroboranu sodu z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny wynosiła 25 – 30 °C (reakcja jest egzotermiczna, zaleca się pomiar temperatury małym, szklanym termometrem). Zawartość zlewki należy w czasie wkraplania mieszać na mieszadle magnetycznym. Po dodaniu tetrahydroboranu, mieszaninę reakcyjną pozostawia się na 15 min w łaźni o temperaturze ok. 35°C i nadal miesza. Następnie dodaje się powoli kwas chlorowodorowy (1:4) aż do uzyskania odczynu kwaśnego. Roztwór przenosi się do rozdzielacza, dodaje 25 cm<sup>3</sup> eteru dietylowego, wytrząsa i pozostawia do rozdzielenia się warstw. (Uwaga: Przed kolejnymi operacjami należy sprawdzić, która z faz jest organiczna, a która wodna – czasami dochodzi do inwersji faz!) Warstwę organiczną oddziela się<sup>1</sup>, przemywa niewielką ilością wody<sup>2</sup>, suszy nad bezw. siarczanu(VI) magnezu, a następnie sączy przez karbowany sączek<sup>3</sup> do kolby okrągłodennej o poj. 100 cm<sup>3</sup>. Po usunięciu eteru na wyparce, pozostałość przenosi się pipetą Pasteura do kolbki połączonej z **małym zestawem destylacyjnym** i destyluje się, zbierając 2,2,2-trichloroetanol w temp. 151 – 153 °C (n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4885).<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Fazę wodną umieszcza się w pojemniku **W-K** (wodne roztwory rozcieńczonych kwasów nieorganicznych).

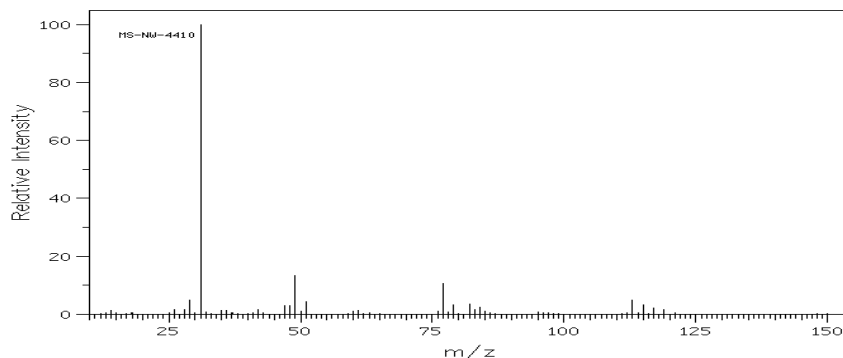
<sup>2</sup> Fazę wodną można wylać do zlewu.

<sup>3</sup> Środek suszący po przemyciu niewielką ilością eteru dietylowego i wysuszeniu (w kolbie pod wyciągiem!), można rozpuścić w wodzie, a roztwór wylać do zlewu.

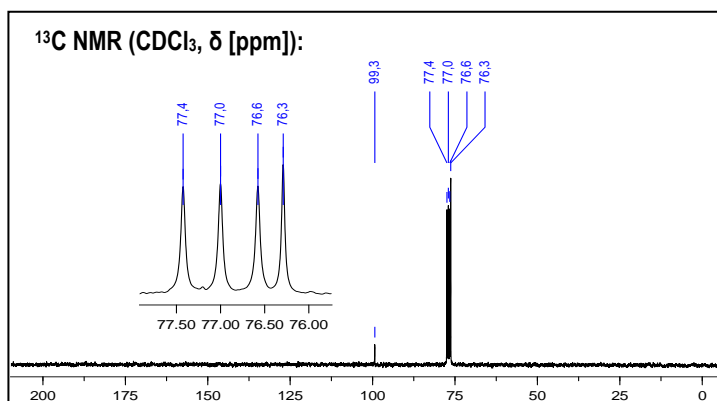
<sup>4</sup> Przedgon oraz pozostałość po destylacji umieszcza się w pojemniku **F** (ciekłe, palne, zawierające fluorowce).

Zinterpretuj podane poniżej widma<sup>1</sup> **2,2,2-trichloroetanolu**:

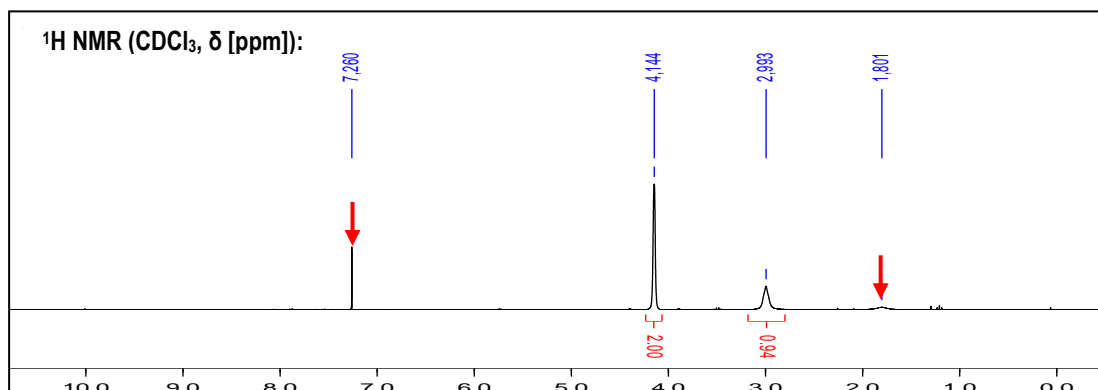
a) W widmie MS wskaż pik podstawowy i pik molekularny, odczytując ich położenie i intensywność. W jaki sposób można wyjaśnić pochodzenie, układ i względne intensywności pików przy  $m/z$  113, 115, 117 i 119? Podaj równanie drogi fragmentacji tłumaczącej powstawanie pików podstawowego.



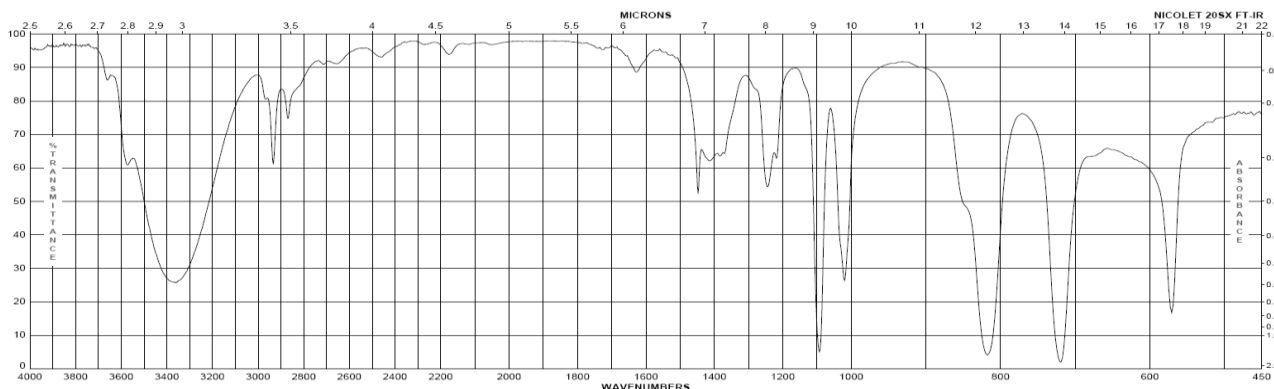
b) Określ położenie sygnałów widocznych w widmie <sup>13</sup>C NMR, a następnie przypisz je precyzyjnie poszczególnym atomom węgla w cząsteczce 2,2,2-trichloroetanolu. Od czego pochodzi sygnał przy 77 ppm? Wyjaśnij jego multipletowość..



c) Określ położenie i integrację sygnałów widocznych w widmie <sup>1</sup>H NMR. Przypisz precyzyjnie każdy z sygnałów poszczególnym grupom nierównocennych protonów w cząsteczce 2,2,2-trichloroetanolu. Od czego pochodzą sygnały wskazane przez czerwone strzałki?



d) Przypisz charakterystyczne pasma w widmie IR drganiom poszczególnych wiązań w cząsteczce 2,2,2-trichloroetanolu.



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