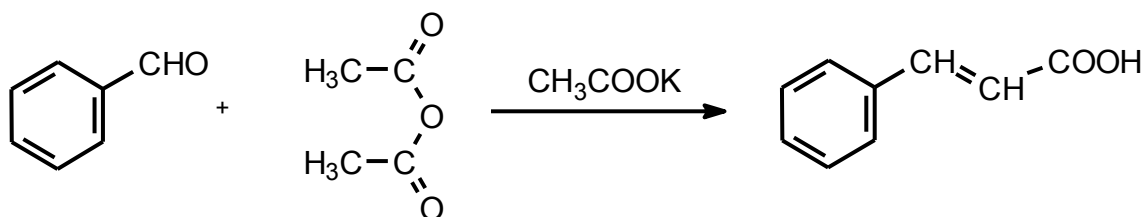


KWAS CYNAMONOWY**Odczynniki:**

aldehyd benzoesowy	5,0 cm ³ (5,2 g, 0.05 m)	węglan sodu
bezwodnik kwasu octowego	6,9 cm ³ (7,5 g, 0.073 m)	kwas chlorowodorowy stęż.
octan potasu bezw.	3,0 g	

UWAGA: Praca z substancją żrącą i ze stężonym kwasem. Obowiązują rękawice ochronne!

W suchej kolbie kulistej o poj. 100 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną, zabezpieczoną rurką z chlorkiem wapnia, umieszcza się świeżo destylowany aldehyd benzoesowy,¹ bezwodnik kwasu octowego i świeżo stopiony w tyglu i roztarty w moździerzu octan potasu. Po starannym wymieszaniu substratów kolbę ogrzewa się w łaźni olejowej (o temp. 180°C) lub nad płaszczem grzejnym do b. łagodnego wrzenia przez 1 godz. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się nieco i gdy jej temp. spadnie do ok. 80°C, przelewa się zawartość do kolby kulistej o poj. 500 cm³, w której znajduje się 30 cm³ wody. Resztki mieszaniny w kolbie reakcyjnej spłukuje się niewielką ilością gorącej wody. Następnie do cieczy poreakcyjnej dodaje się stopniowo wodny roztwór węgla sodu (roztwór o dużym stężeniu), energicznie mieszając i sprawdzając jej odczyn, aż stanie się on wyraźnie alkaliczny. Wówczas łączy się kolbę z aparaturą do destylacji z parą wodną i prowadzi się destylację dotąd, aż oddestyluje niezmienny aldehyd benzoesowy (destylat spływający z chłodnicy stanie się przezroczysty).² Pozostałą w kolbie ciecz sączy się przez lejek Büchnera, aby usunąć smoliste produkty uboczne.³ Przesącz, energicznie mieszając, zakwasza się stężonym kwasem chlorowodorowym, dodając kwas, aż przestanie wydzielać się ditlenek węgla. Po ochłodzeniu odsąca się wydzielony kwas cynamonowy, przemywa zimną wodą⁴ i suszy. Krystalizuje się z wody.⁵ Tt. 133 °C.

¹ Kluczowym warunkiem poprawnego wykonania ćwiczenia jest staranna destylacja aldehydu benzoesowego bezpośrednio przed rozpoczęciem ćwiczenia. Przedgon i pozostałość po destylacji umieszcza się w pojemniku **O** (ciekłe, palne, bez fluorowców).

² Destylat przenosi się do rozdzielacza i starannie oddziela warstwę aldehydu benzoesowego, którą umieszcza się w pojemniku **O** (ciekłe, palne, bez fluorowców). Jeśli pojawiają się problemy z rozdzieleniem faz, można do rozdzielacza dodać ok. 10 cm³ toluenu.

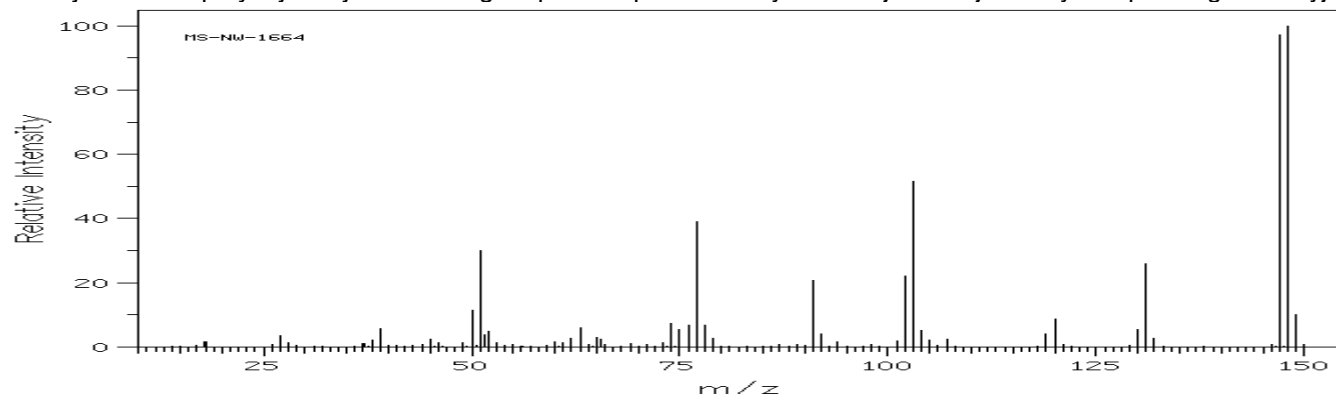
³ Po wysuszeniu, sączek wraz z osadem umieszcza się w pojemniku **P** (stałe, palne).

⁴ Przesącze o odczynie kwaśnym umieszcza się w pojemniku **W-K** (wodne roztwory kwasów nieorganicznych), pozostałe można wylać do zlewu.

⁵ Przesącz, z którego po oziębieniu nie wytrąca się żaden osad, można wylać do zlewu.

Zinterpretuj podane poniżej widma¹ kwasu cynamonowego:

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

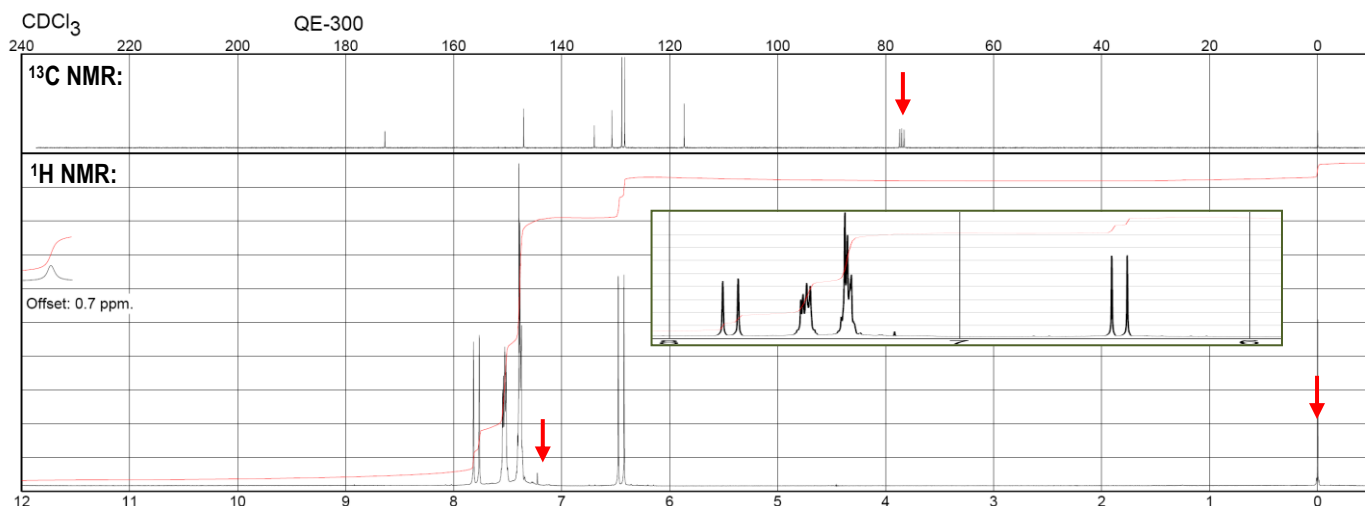


b) Określ położenie, integrację i multipletowość sygnałów widocznych w widmie ¹H NMR. Przypisz precyzyjnie każdy z multipletów poszczególnym grupom nierównocennych protonów w cząsteczce kwasu (*E*)-cynamonowego. Czym będzie różniło widmo ¹H NMR izomerycznego kwasu (*Z*)-cynamonowego od analizowanego widma?

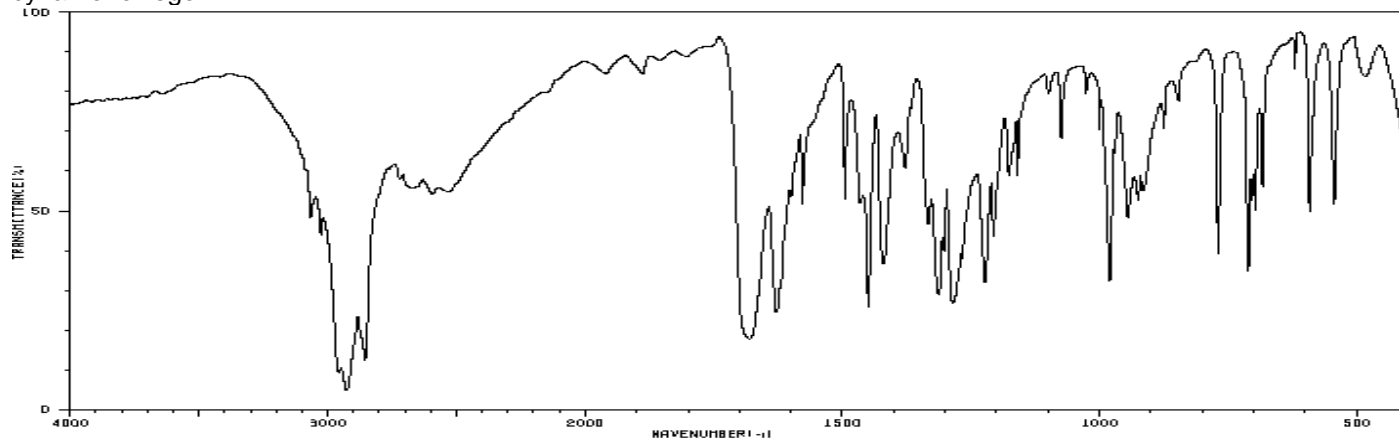
c) Określ położenie sygnałów widocznych w widmie ¹³C NMR, a następnie przypisz je precyzyjnie poszczególnym atomom węgla w cząsteczce kwasu cynamonowego.

Porównaj położenia sygnałów atomów winylowych 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?



d) Przypisz charakterystyczne pasma w widmie IR drganiom poszczególnych wiązań w cząsteczce kwasu cynamonowego.



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>).