



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

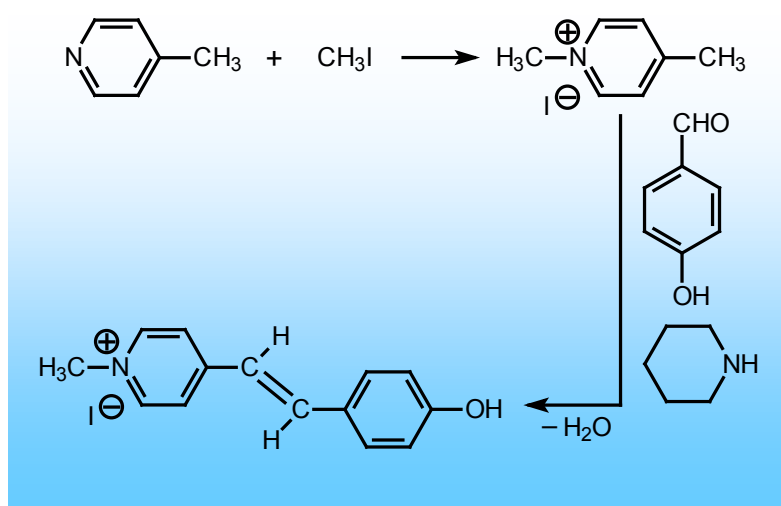
ZADANIE 5A

MOED (MEROCYJANINA BROOKERA)



Synteza barwnika MOED odbywa się w dwóch etapach. Pierwszy etap to synteza barwnika w postaci jego soli (jodowodorek), który w drugim etapie przekształcony zostaje we właściwy barwnik solwatochromowy.

Etap 1: Jodek 4-[(E)-2-(4-hydroksyfenylo)etenylo]-1-metylopirydyniowy



Odczynniki:

4-metylopirydyna (γ -pikolina) dest. ^P	0,62 g ($0,70 \text{ cm}^3$, 6,7 mmol)
jodometan ^P	1,14 g ($0,50 \text{ cm}^3$, 8,0 mmol)
aldehyd 4-hydroksybenzoesowy ^P	0,80 g (6,5 mmol)
piperydyna dest. ^P	0,60 g ($0,70 \text{ cm}^3$, 7,0 mmol)
propan-2-ol (suszony nad sitami) ^S	10 cm^3

UWAGA: Praca z substancjami toksycznymi wyłącznie pod wyciągiem, obowiązują rękawice ochronne!

^S - dostępne w szafie; ^P - pobrać z przygotowalni

⚡ możliwość przerwania



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



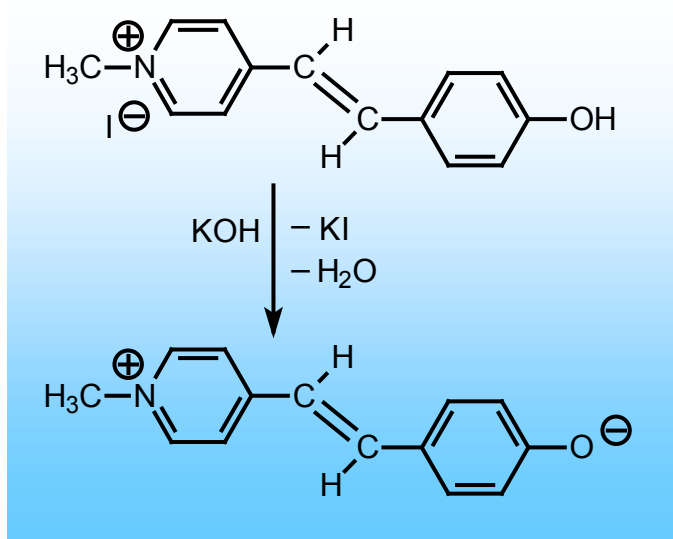
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

W kolbie kulistej o poj. 50 cm³ znajdującej się na mieszadle magnetycznym umieszcza się roztwór 4-metylopirydyny w 3 cm³ propan-2-olu i dodaje jodometan w jednej porcji. Kolbę natychmiast łączy się z chłodnicą zwrotną zabezpieczoną rurką z bezw. chlorkiem wapnia. Zawartość kolby miesza się przez ok. 15 min w temperaturze pokojowej, a po zakończeniu egzotermicznej reakcji, ogrzewa jeszcze przez 1–2 godz. do wrzenia.

Mieszaninę oziębia się do temperatury pokojowej (wydziela się wówczas bezbarwny osad jodku 1,4-dimetylopirydyniowego) ⚡ i do kolby wprowadza się roztwór aldehydu *p*-hydroksybenzoesowego w 7 cm³ propan-2-olu oraz piperydynę. Całość ogrzewa się ponownie do wrzenia przez co najmniej 2 godz. i pozostawia na noc.

Wydzielony ciemnoczerwony osad odsącza się, przemywa ok. 3 cm³ zimnego etanolu¹ i suszy na powietrzu. Otrzymany związek jest zazwyczaj dostatecznie czysty do dalszej syntezy. W razie potrzeby można go przekrystalizować z metanolu.¹ Literatura podaje bardzo różne wartości temperatury topnienia tej soli, mieszczące się w zakresie 230–260 °C.

Etap 2: 1-Metylo-4-[2-(4-oksocykloheksa-2,5-dienylideno)etylideno]-1,4-dihydropirydyna (barwnik MOED)





KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Odczynniki:

wodorotlenek potasu 0,40 g (7,1 mmol)

jodek potasu^S

próbki rozpuszczalników: metanol^P, etanol^S, propan-2-ol^S, butan-1-ol^S, chloroform^D, octan etylu^D,
aceton^D, DMF^S – po ok. 3 cm³

UWAGA: Praca z substancjami toksycznymi wyłącznie pod wyciągiem, obowiązują rękawice ochronne!

^S - dostępne w szafie; ^P - pobrać z przygotowalni; ^D - dostępne pod dygestorium

⚡ możliwość przerwania

W zlewce, umieszczonej na mieszadle magnetycznym, sporządza się roztwór wodorotlenku potasu w 30 cm³ wody i wprowadza do niego całość produktu otrzymanego w pierwszym etapie. Zawiesinę miesza się energicznie i ogrzewa do temp. 72 °C. Klarowny, krwistoczerwony roztwór powoli chłodzi się (ok. 0,5 godz.) do temp. 0 °C i odsącza wydzielone kryształy.² ⚡ Produkt rekrytalizuje się z wody (ok. 30 cm³) i uzyskuje drobne blaszki barwnika MOED o kolorze czerwonego wina.² Związek tworzy hydrat o zmiennej zawartości wody zależnie od warunków suszenia. Podczas pomiaru temperatury topnienia widoczna jest zmiana kształtu kryształów w temp. ok. 220 °C i topnienie w temp. 260 °C [7]. Czystość produktu można potwierdzić metodą TLC (tlenek glinu/woda).

Eksperymenty solwatochromowe

a) efekt solwatochromowy

W podpisanych próbkach umieszcza się porównywalne porcje barwnika MOED (o objętości łybka od szpilki, ok. 1 - 2 mg) i dodaje po ok. 3 cm³ metanolu, etanolu, propan-2-olu, butan-1-olu, chloroformu, octanu etylu, acetonu, wody i *N,N*-dimetyloformamidu (DMF)*. Każdą próbkę starannie wytrząsa się, rozdrabniając bagietką kryształki barwnika. Obserwując kolory roztworów, należy spróbować uszeregować próbki według zmniejszającej się długości fali światła absorbowanego i zanotować barwy poszczególnych roztworów.³ Czy uzyskany szereg wiąże się z polarnością poszczególnych rozpuszczalników?

* Użyty DMF musi być bardzo dobrej jakości! Dostępny w przygotowalni DMF często nie spełnia tego warunku.

b) efekt termosolwatochromowy

Próbki z rozpuszczalnikami o wyższych temperaturach wrzenia (woda, butan-1-ol) ogrzać do wrzenia i zanotować zmiany barwy.³ Jakie zmiany barwy można zaobserwować? W opisie należy użyć zwrotów **przesunięcie hipsochromowe** względnie **batochromowe**.



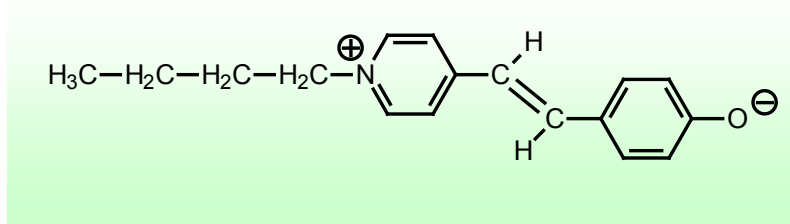
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

c) efekt halochromowy

Do próbówki zawierającej roztwór barwnika w acetonie wprowadza się małymi porcjami stały jodek potasu aż do uzyskania roztworu nasyconego.³ Jakie zmiany barwy można zaobserwować?

Zadania:

1. Zarejestrowano widmo ¹HNMR *n*-butylowego analogu barwnika MOED [8].



Uzyskano następujące parametry widma: δ [ppm] (DMSO-*d*₆, 300 MHz): 0,91 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz), 1,28 (sekszet, 2H, *J* = 7,4 Hz), 1,82 (kwintet, 2H, *J* = 7,4 Hz), 4,31 (t, 2H, *J* = 7,4 Hz), 6,52 (d, 2H, *J* – brak danych), 6,91 (d, 1H, *J* = 15,4 Hz), 7,45 (d, 2H, *J* – brak danych), 7,82 (d, 1H, *J* = 15,4 Hz), 7,86 (d, 2H, *J* = 6,7 Hz), 8,57 (d, 2H, *J* = 6,7 Hz).

Podaj interpretację widma, przypisując sygnały poszczególnym grupom protonów. Czy na podstawie tego widma ¹HNMR można wyciągnąć wniosek o konfiguracji (*E/Z*) względem wiązania podwójnego?

2. Napisz szczegółowy mechanizm reakcji otrzymywania barwnika MOED. Określ typy poszczególnych reakcji.

UWAGI I ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW

- ¹ Przesącz należy umieścić w pojemniku na odpady O
- ² Przesącze należy umieścić w pojemniku W-Z (wodne roztwory zasad). Całe szkło laboratoryjne używane w tej syntezie należy bardzo starannie umyć, spłukując dużą ilością wody. Nie można dopuścić do zabrudzenia skóry lub odzieży. Jest to barwnik bardzo "wydajny" - nawet śladowe jego ilości mogą spowodować powstanie intensywnych, trudnych do usunięcia plam
- ³ Roztwory należy wylać do odpowiednich pojemników na odpady: O lub F, zależnie od rodzaju rozpuszczalnika