



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

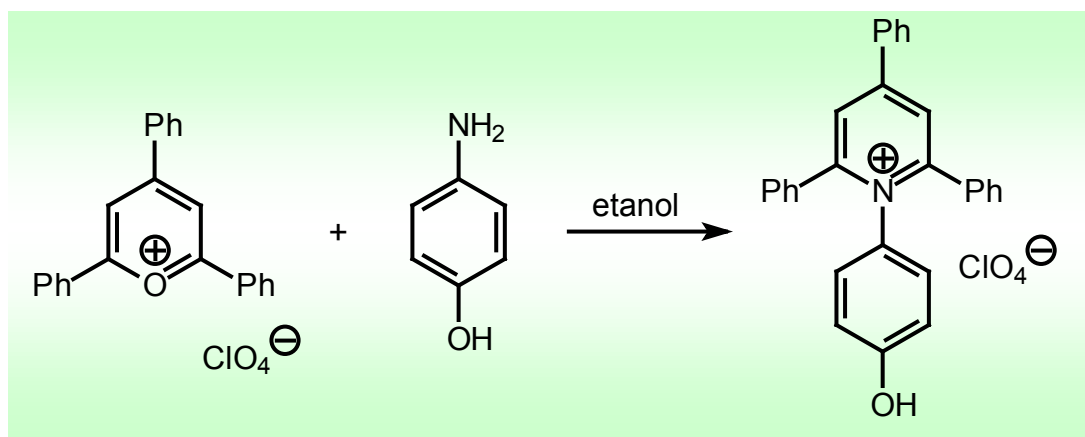
ZADANIE 5B

BETAINA N-FENOLANOPIRYDINIOWA E_T(1)



Synteza barwnika E_T(1) odbywa się w dwóch etapach. Pierwszy etap to synteza barwnika w postaci jego soli (nadchloranu), który w drugim etapie przekształcony zostaje we właściwy barwnik solwatochromowy.

Etap 1: Chloran(VII) 2,4,6-trifenylo-1-(4-hydroksyfenylo)pirydyniowy



Odczynniki:

chloran(VII) 2,4,6-trifenylopiryliowy ^P (naważka) 0,5 g (1,2 mmol)

p-aminofenol ^S 0,3 g (2,8 mmol)

etanol ^S

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

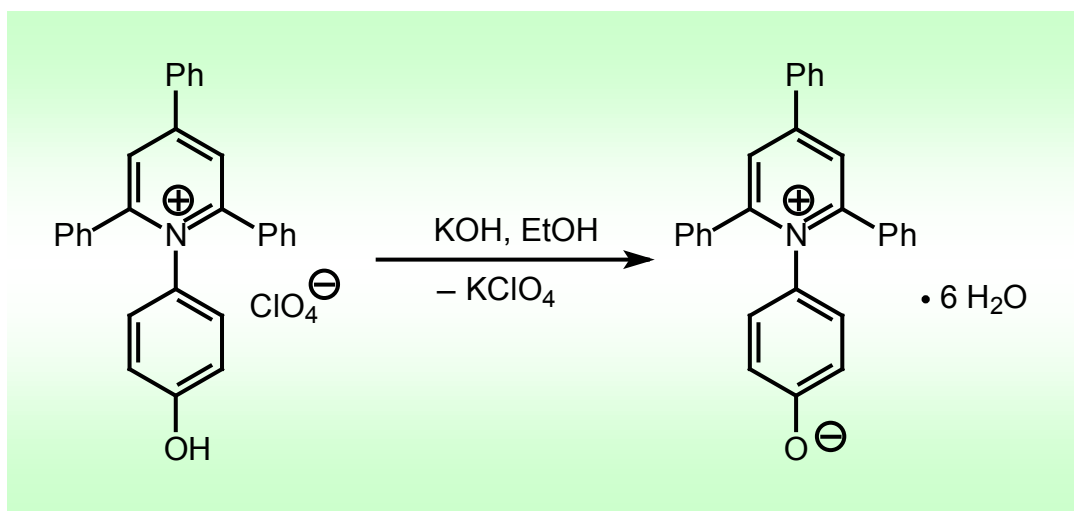
⚡ możliwość przerwania

W kolbie kulistej o poj. 50 cm³ umieszcza się chloran(VII) 2,4,6-trifenylopiryliowy, *p*-aminofenol oraz 10,0 cm³ etanolu. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i ogrzewa mieszaninę do wrzenia przez 2 godz. W trakcie ogrzewania następuje zmiana barwy z czerwonej na pomarańczową lub brunatną. Po ochłodzeniu krystalizuje prawie bezbarwny produkt, który odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Büchnera.¹ ⚡ Produkt oczyszcza się przez krystalizację z etanolu.¹ Otrzymuje się bezbarwne igielki o temperaturze topnienia 247–8 °C. Niekiedy, w temperaturze ok. 170 °C, można zaobserwować zmianę kształtu ogrzewanych kryształów.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Etap 2: 4-[1-(2,4,6-Trifenylo)pirydynio]fenolan (barwnik E_T(1))



Odczynniki:

chloran(VII) 2,4,6-trifenylo-1-(4-hydroksyfenylo)pirydyniowy (całość związku z etapu 1)

wodorotlenek potasu 3,3 g (5,0 mmol)

próbki rozpuszczalników: etanol^S, eter dietylowy^B, aceton^D, butan-1-ol^S, kwas octowy^P, jodek potasu^S

UWAGA: Praca z eterem dietylowym. Końcowe etapy syntezy (sączenie) należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem w pokoju benzenowym!

^S - dostępne w szafie; ^D - dostępne pod dygestorium; ^B - dostępne w "pokoju benzenowym"

⚡ możliwość przerwania

W zlewce o poj. 50 cm³ sporządza się zawiesinę chloranu(VII) 2,4,6-trifenylo-1-(4-hydroksyfenylo)pirydyniowego w 10 cm³ etanolu i ogrzewa na płaszczu grzejnym do temp. ok. 60 °C. W drugiej zlewce rozpuszcza się na ciepło 0,3 g wodorotlenku potasu w 5 cm³ etanolu. Następnie, przy mieszaniu bagietką, dodaje się roztwór KOH do roztworu chloranu(VII). Powstaje wówczas czerwony roztwór barwnika, który należy ogrzać do temp. 50–60 °C. Ciepły roztwór etanolowy sączy się przez sączonek fałdowany do mieszanego mieszałem magnetycznym roztworu 3,0 g KOH w 60 cm³ wody destylowanej. Sączonek przemywa się 5 cm³ ciepłego etanolu. Mieszaninę pozostawia się na 2 godz. w wodzie z lodem aż do zakończenia krystalizacji barwnika. ⚡ Zlewka i sączonek muszą być natychmiast spłukane pod bieżącą wodą w celu usunięcia KClO₄ (wysuszony może eksplodować!).



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Czerwony produkt odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa zimną wodą i eterem dietylowym.² ⚡ Barwnik oczyszcza się przez krystalizację z mieszaniny etanol - woda (1:4) z dodatkiem kilku kropli amoniaku. Przy tej skali syntezy potrzeba około 10–15 cm³ rozpuszczalnika. Kryształy odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa wodą i 1–2 cm³ eteru dietylowego.³ Suszy się na powietrzu (nie wolno pod lampą!). Czerwony produkt posiada temp. topnienia 198–9 °C.

Eksperymenty solwatochromowe

UWAGA: Wszystkie próby muszą być wykonywane w czystych i suchych probówkach!

- 1) Umieść w probówce nieco barwnika (kilkanaście mg) i ogrzej ostrożnie na płaszczy grzejnym do temp. 60–70 °C. Jak zmienia się barwa substancji? Co można zaobserwować na ściankach probówki? Po ochłodzeniu dodaj do probówki ok. 1 cm³ wody. Zwróć uwagę na ponowną zmianę barwy. Wyciągnij odpowiednie wnioski.
- 2) Sporządź roztwór barwnika (ok. 30 mg) w gorącej wodzie z dodatkiem kilku kropli amoniaku. Pozostaw aż do zakończenia krystalizacji. Zaobserwuj postać wydzielonych monokryształów.
- 3) Obserwacja jakościowa efektów „chromowych”

- efekt solwatochromowy

W probówkach sporządź roztwory barwnika w etanolu i w czystym acetonie (około 3 cm³ każdego z rozpuszczalników). Roztwory powinny być o takim stężeniu, aby przechodziło przez nie światło (transparentne). Porównaj barwy roztworów. Do połowy każdego z roztworów dodawaj po kropli wodę aż do ustalenia barwy. Do wszystkich roztworów dodaj po kilka kropli kwasu octowego. Wyciągnij wnioski z obserwacji zmian barwy.⁴

- efekt termosolwatochromowy

W dwóch probówkach sporządź transparentny roztwór barwnika w butan-1-olu. Jedną z probówek umieść w wodzie z lodem, a drugą ogrzej ostrożnie prawie do wrzenia w płaszczy grzejnym. Porównaj barwy. Pozostaw obie probówki do wyrównania temperatury i ponownie porównaj barwy.

- efekt halochromowy

Do transparentnego roztworu barwnika w czystym acetonie dodawaj małymi porcjami stały jodek potasu, wstrząsając probówką. Obserwuj zmiany barwy. Dodawanie zakończ po uzyskaniu roztworu nasyconego.

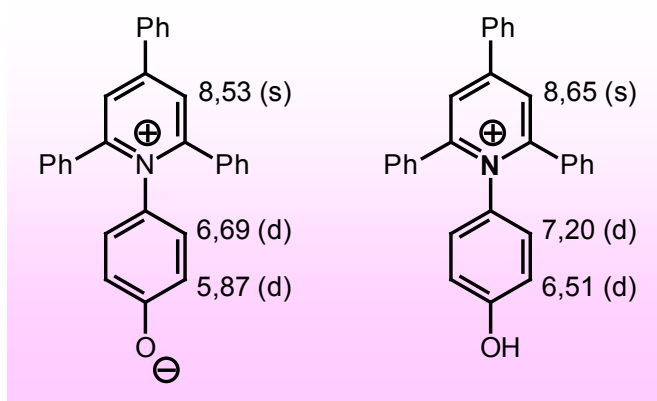
Opisując obserwacje używaj pojęć *przesunięcie hipsochromowe* i *przesunięcie batochromowe*.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

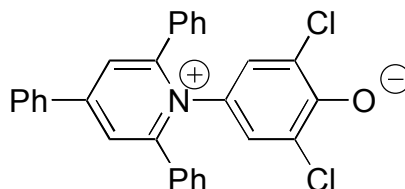
Zadania:

1. Na poniższym rysunku podane są wartości przesunięć chemicznych ^1H NMR wybranych grup protonów dla betainy oraz soli pirydyniowej (δ [ppm], $\text{DMSO-}d_6$). Dane pochodzą z pracy.⁹



Wytłumacz różnice w przesunięciach chemicznych, używając zwrotów „przesłanianie” lub „odsłanianie” protonów.

2. Często badanym barwnikiem solwatochromowym jest związek o symbolu $E_T(33)$:



Niezbędnym substratem do jego otrzymania jest 4-amino-2,6-dichlorofenol. Zaproponuj sposób syntezy tego substratu z fenolu.

UWAGI I ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW

- ¹ Przesącz należy umieścić w pojemniku na odpady O
- ² Przesącz należy umieścić w pojemniku na odpady W-Z
- ³ Przesącz można wylać do zlewu pod wyciągiem
- ⁴ Wszystkie roztwory w rozpuszczalnikach organicznych powinny być po zakończeniu eksperymentów umieszczone w pojemniku na odpady O.