



**VETERINÁRNÍ A FARMACEUTICKÁ UNIVERZITA**  
FAKULTA FARMACEUTICKÁ  
ÚSTAV CHEMICKÝCH LÉČIV

---



# Závěrečná zpráva

řešení projektu IVA číslo 2014FaF/3150/064

## Zavedení fotochemických úloh do cvičení z organické chemie

Řešitel: Jan Otevřel

Spoluřešitelé: Michal Fedor  
Pavel Bobál

Brno 20. 11. 2014

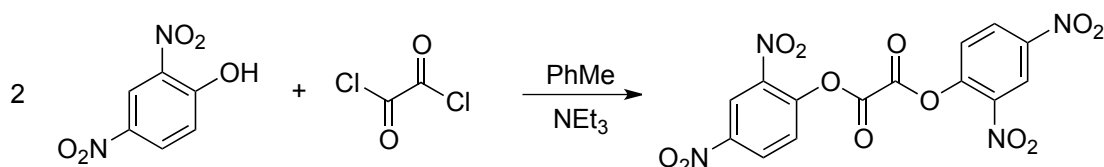
# 1. Fotochemické úlohy

## 2.1. Úlohy zaměřené na luminiscenční reakce

### 2.1.1. Příprava DNPO a pozorování chemiluminiscence

#### Část 1. Příprava DNPO

##### REAKČNÍ SCHEMA:



##### PRACOVNÍ POSTUP:

Ve 25ml zábrusové baňce s magnetickým míchadlem rozpustíme 3,55 mmol 2,4-dinitrofenolu (MW 184,11) v 10 ml suchého toluenu. Baňku uzavřeme gumovým septem a injekční stříkačkou přidáme 3,55 mmol suchého triethylaminu (MW 101,19; d 0,73) a směs vložíme do ledové vody. Až se obsah baňky vychladí, injekční stříkačkou přilijeme 1,78 mmol oxalyl chloridu (MW 126,93; d 1,48). Po 5 min baňku vytáhneme z ledové lázně a reakci necháme ještě 60 min míchat a postupně ohřát na laboratorní teplotu. Po skončení požadované doby se obsah baňky vlije na fritu a odsaje. Odpojíme vakuum a ke zbytku na fritě přidáme 10 ml methanolu a ještě jednou odsajeme, abychom se zbavili triethylammonium-chloridu, filtrační koláč necháme vysušit procházejícím vzduchem a produkt zvážíme a vhodným způsobem charakterizujeme.

#### Část 2. Pozorování chemiluminiscence

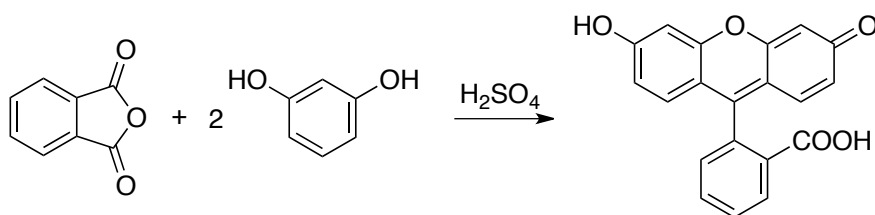
##### PRACOVNÍ POSTUP:

Z předchozí reakce získaný bis(2,4-dinitrofenyl)-oxalát společně s 300 mg octanu sodného a 3 mg 9,10-bis(fenylethynyl)anthracenu protřepeme v lahvičce se šroubovacím uzávěrem s 10 ml diethyl-ftalátu. Pro iniciaci luminiscenční reakce nakonec přidáme 29,37 mmol 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MW 34,02; d 1,11) a ve tmavé místnosti směs intenzivně protřepeme. Luminiscence vydrží několik hodin.

## 2.1.2. Příprava fluoresceinu a pozorování fluorescence

### Část 1. Příprava fluoresceinu

#### REAKČNÍ SCHÉMA:



#### PRACOVNÍ POSTUP:

Olejovou lázeň přehřejeme na 180–200 °C (je nesmírně důležité udržet teplotu v tomto rozsahu, jinak dojde k degradaci produktu). Do větší zkumavky (asi 15 × 150 mm) vsypeme 2,72 mmol resorcinolu (MW 110,10) a 1,35 mmol jemně rozetřeného ftalanhydridu (MW 148,10). Do této směsi pomalu přikapeme 6 kapek 2M roztoku  $H_2SO_4$  (98%  $H_2SO_4$ ; MW 98,08; d 1,84) (ne více), promícháme skleněnou tyčinkou a umístíme do lázně, kde směs necháme 30 min zahřívat. Po této době zkumavku odstavíme a necháme 5 min zchladnout.

Do zkumavky přidáme 10 ml acetonu a magnetické míchadélko a nad magnetickou míchačkou ponecháme 5–10 min míchat, až se vytvoří žlutý roztok fluoresceinu. Pokud uvedené množství acetonu nebude stačit, lze přidat dalších 5 ml atd. až do celkového množství max. 25 ml. Aceton odpaříme buď za varu v 50ml kádince nebo na rotační odparce a zůstane nám oranžový zbytek. Ten opětovně rozpustíme v 30 ml diethyletheru s 1,5 ml vody (bez vody se fluorescein nerozpustí). Znovu vložíme míchadlo a necháme několik minut rozpouštět, následně roztok přeneseme do dělicí nálevky, přidáme 15 ml vody a 10 ml nasyceného roztoku NaCl, etherickou vrstvu vysušíme bezvodým  $Na_2SO_4$ , po 5 min sušidlo zfiltrujeme a filtrát odpaříme. Získáme oranžový produkt, který zvážíme a vhodným způsobem charakterizujeme.

### Část 2. Pozorování fluorescence

#### PRACOVNÍ POSTUP:

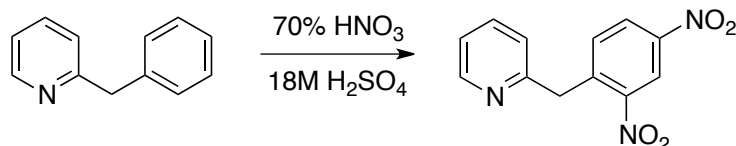
V baňce rozpustíme 5 mg produktu v 50 ml 0,1M NaOH (MW 40,00) a umístíme ji na filtrační papír na laboratorní stůl u okna, pozorujeme barvu roztoku tak, že ho pozorujeme v úhlu 180° a 90° vzhledem k oknu a nakonec ve tmavé místnosti, kdy na roztok svítíme dlouhovlnným ultrafialovým zářením, výsledky pozorování si zapíšeme a vysvětlíme je do protokolu.

## 2.2. Úlohy zaměřené na fotochromismus

### 2.2.1. Příprava 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridinu a pozorování fotochromismu

#### Část 1. Příprava 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridinu

##### REAKČNÍ SCHEMA:

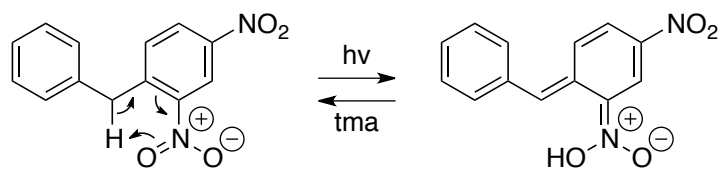


##### PRACOVNÍ POSTUP:

Do 50ml Erlenmeyerovy baňky s míchadlem předložíme 220 mmol 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MW 98,08; d 1,84) a baňku ochladíme v ledové lázni na teplotu 0 °C. Za stálého míchání postupně přidáme 16 mmol 2-benzylpyridinu (MW 169,22; d 1,05). Směs intenzivně mícháme a po kapkách přiléváme 36 mmol 65% HNO<sub>3</sub> (MW 63,01; d 1,35) po dobu alespoň 5 min. Po první kapce HNO<sub>3</sub> směs zhnědne, ale barva se po dalších kapkách částečně vytratí. Po skončení přikapávání reakční směs zahřejeme 20 min na vroucí vodní lázni. Obsah baňky vlijeme do 200 g drceného ledu v 1000ml kádince nebo Erlenmeyerově baňce a vzniklý roztok zalkalizujeme pomalým přidáním 500 mmol NaOH (MW 40,00) ve 250 ml vody (nejprve rozpustíme hydroxid jen ve 25 ml vody, čímž se roztok intenzivně zahřeje a poté jej zředíme 225 ml vody). Ke konci alkalizace směsi se produkt sráží ve formě mléčné suspenze. Přidáme cca 200 ml diethyletheru a reakční směs intenzivně mícháme a necháme 10–15 min extrahovat. Vrstvy oddělíme v 1000ml dělicí nálevce (separace není čistá a někdy vznikne emulze na rozhraní fází, kterou lze rozrazit přidáním nasyceného vodného roztoku NaCl nebo pevného NaCl). Etherický extrakt promyjeme nasyceným roztokem NaCl, vysušíme bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sušidlo po 5 min zfiltrujeme a filtrát zahustíme ve vakuu. Již v průběhu odpařování často dochází ke krystalizaci. Směs ochladíme v ledové lázni a krystaly vakuově zfiltrujeme a promyjeme malým množstvím ledového ethanolu. Produkt rekrystalizujeme asi z 10 ml ethanolu na gram, do kterého přidáme několik kapek vody na indukci krystalizace. Po vysušení produkt zvážíme a vhodným způsobem charakterizujeme.

## Část 2. Pozorování fotochromismu

### REAKČNÍ SCÉMA:



žluté až světle hnědé zbarvení

tmavě modré zbarvení

### PRACOVNÍ POSTUP:

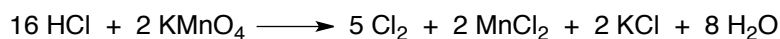
Po skladování zhruba 24 h ve tmě jsou krystaly 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridinu bezbarvé, po expozici slunečnímu světlu nebo např. UV lampě se do několika minut vyvine tmavě modré zbarvení, proces je zcela reverzibilní. Výsledky pozorování si zapíšeme do protokolu.

## 2.3. Úlohy z radikálových fotohalogenací

### 2.3.1. Radikálová fotochlorace benzenu

#### Část 1. Příprava plynného chloru

##### REAKČNÍ SCHEMA:

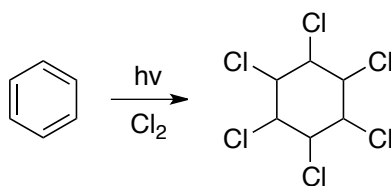


##### PRACOVNÍ POSTUP:

**Pracujeme v digestoři!!!** Do dvouhrdlé baňky navážíme potřebné množství  $\text{KMnO}_4$  (asi jedna lžička) a na jedno hrdlo baňky nasadíme přikapávací nálevku se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou (asi 1 : 1), na druhé hrdlo připojíme nástavec s hadičkou vedoucí do 1. promývačky s  $\text{H}_2\text{O}$  a 2. promývačky s koncentrovanou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Z přikapávací nálevky pomalu a po kapkách dávkuje zředěnou kyselinu chlorovodíkovou tak, aby se kontinuálně vyvíjel plynný chlor.

#### Část 2. Příprava HCH

##### REAKČNÍ SCHEMA:



##### PRACOVNÍ POSTUP:

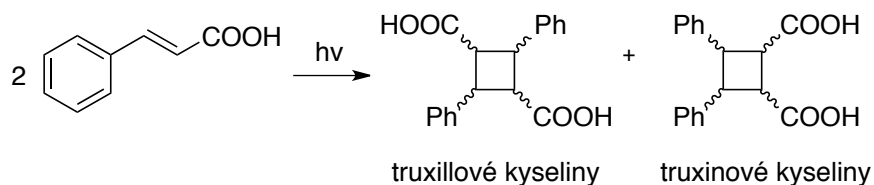
**Pracujeme v digestoři!!!** Do dvouhrdlé 50ml baňky vlijeme asi 100 mmol benzenu (MW 78,11; d 0,88), na hlavní hrdlo baňky nasadíme zpětný chladič zakončený absorbérem kyselých plynů a na zábrus postranního hrdla umístíme zátku s trubičkou sahající pod hladinu benzenu, kterou napojíme na vyvíječ chloru. Do baňky s benzenem zavádíme plynný chlor a její obsah ozařujeme světlem lampy nebo zářivky. V průběhu reakce pozorujeme nejprve žlutozelené zbarvení směsi, které se pomalu odbarvuje a dochází ke vzniku produktu ve formě bílého prášku. Krystalický produkt zvážíme a vhodným způsobem charakterizujeme.

## 2.4. Úlohy z fotochemie alkenů a příbuzných sloučenin

### 2.4.1. Fotocyklodimerizace *trans*-skořicové kyseliny v pevné fázi

#### Část 1. Fotocyklodimerizace *trans*-skořicové kyseliny

##### REAKČNÍ SCHÉMA:

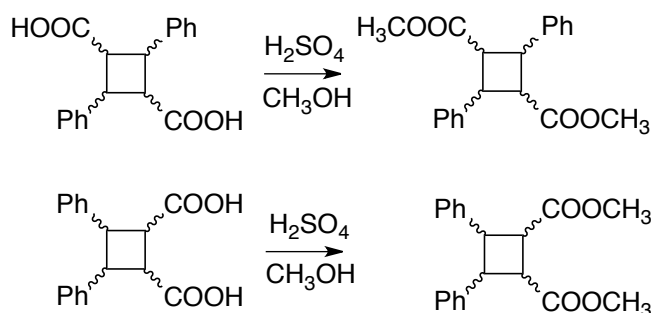


##### PRACOVNÍ POSTUP:

10 mmol *trans*-skořicové kyseliny (MW 148,16) umístíme do širší zkumavky a na vroucí vodní lázni ji za varu rozpustíme ve 2 ml THF. Po rozpuštění kyseliny horkým roztokem ve zkumavce opatrně kroužíme a otáčíme, abychom ho rozprostřeli co nejlépe a homogenně po stěnách zkumavky a vytvořili tenký film skořicové kyseliny. Pokud film není dostatečně stejnorodý, vzorek opětovně rozpustíme a postup opakujeme. Jakmile se THF ze zkumavky dostatečně odpaří, tak otevřenou zkumavku opatrně otočíme dnem vzhůru tak, abychom neztratili ani jediný krystal vzorku a necháme ji alespoň 30 min stát k odpaření zbytků rozpouštědla. Poté zkumavku popíšeme, zazátkujeme, zátku zaparafinujeme a zkumavku necháme stát na okenním parapetu, římse nebo na střeše budovy zhruba po dobu 2 týdnů. Po skončení reakční doby (ověříme pomocí TLC) produkt zvažíme a stanovíme jeho TLC čistotu a teplotu tání.

#### Část 2. Esterifikace produktu

##### REAKČNÍ SCHÉMA:



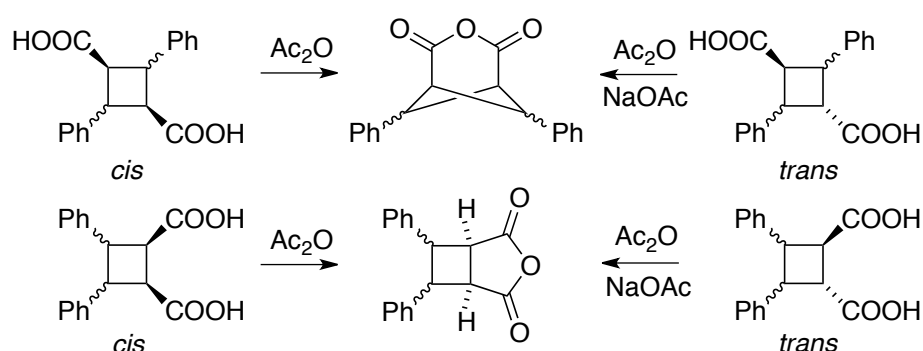
##### PRACOVNÍ POSTUP:

Do 25ml baňky přesypeme produkt předchozí reakce, přidáme 10 ml methanolu a 2–3 kapky koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a varný kamínek. Na vroucí vodní lázni směs 60 min jemně refluxujeme, poté ochladíme, převedeme do dělicí nálevky, kam přidáme 25 ml

vody, 25 ml diethyletheru a nálevku intenzivně protřepeme. Vodnou vrstvu oddělíme, organickou promyjeme nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  a nasyceným roztokem  $\text{NaCl}$ . Organickou vrstvu vypustíme do Erlenmeyerovy baňky, kde ji vysušíme bezvodým  $\text{MgSO}_4$ , po 5 min sušidlo zfiltrujeme a filtrát odpaříme. Diester rekrystalizujeme z minimálního množství methanolu nebo hexanu, vysušíme a stanovíme jeho TLC čistotu a bod tání.

### Část 3. Epimerizace a příprava anhydridu

#### REAKČNÍ SCHEMA:



#### PRACOVNÍ POSTUP:

Do 10ml baňky nebo zkumavky přeneseme produkt fotochemické reakce a přidáme 3,66 mmol bezvodého octanu sodného (MW 82,03), 21,16 mmol acetanhydridu (MW 102,09; d 1,08) a varný kamínek. Reakční směs necháme jemně refluxovat v topném hnízdě nebo v pískové lázni po dobu 10 min a následně do horké reakční směsi po kapkách přidáme 1 ml destilované vody na hydrolyzu přebytku acetanhydridu (pozor, exotermická reakce!!!). Jakmile vývin tepla ustane, přilijeme dalších 5 ml destilované vody a směs přeneseme do dělicí nálevky. Zbytky v baňce nebo zkumavce vypláchneme 20 ml destilované vody a 10 ml dichlormethanu a obě fáze přidáme k obsahu dělicí nálevky. Dělicí nálevku uzavřeme, důkladně protřepeme a oddělíme vodnou fází. Organickou vrstvu promyjeme nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$ , nasyceným roztokem  $\text{NaCl}$  a vysušíme bezvodým  $\text{MgSO}_4$ . Sušidlo po 5 min odfiltrujeme a k filtrátu přidáme varný kamínek a varem jej v digestoři zahustíme na objem asi 2 ml. K horkému roztoku přidáme 2–4 ml 96% ethanolu, čímž by se měla indukovat tvorba krystalů. Krystalky anhydridu po ochlazení roztoku sesbíráme vakuovou filtrací. Zahuštěním matečného louhu lze získat druhou várku krystalů produktu. Anhydrid necháme vysušit na vzduchu a stanovíme jeho TLC čistotu a bod tání.



#### Část 4. Identifikace isomeru na základě zjištěných dat

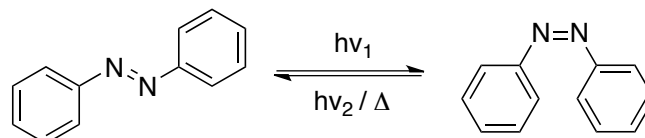
##### PRACOVNÍ POSTUP:

Závěry vytvořené na základě teplot tání porovnáme s následující tabulkou a výsledky v podobě zjištěného isomeru sdělíme vyučujícímu.

<b>ISOMER</b>	<b>t. t. kyseliny</b>	<b>t. t. anhydridu</b>	<b>t. t. diesteru</b>
1	286	epimerizuje	174
2	285	epimerizuje	112
3	266	287	104
4	245	není známý	133
5	239	150	116
6	228	191	127
7	210	116	76
8	209	epimerizuje	127
9	196	epimerizuje	199
10	192	není známý	64
11	175	epimerizuje	77

## 2.4.2. Fotochemická isomerizace *trans*-azobenzenu

### REAKČNÍ SCHEMA:



### PRACOVNÍ POSTUP:

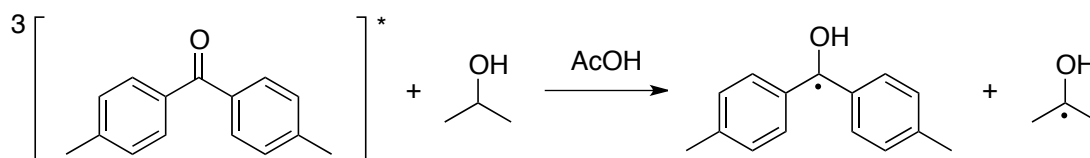
Pracujeme v digestoři, oči a kůži chráníme před zdrojem UV záření!!! Do 50ml baňky s magnetickým míchadlem a zpětným chladičem navážíme 2,7 mmol *trans*-azobenzenu (MW 182,22) a přilijeme 25 ml petroletheru. Obsah baňky ozařujeme světlem střednětlaké rtuťové výbojky ze vzdálenosti 35–40 cm po dobu 30 min. Po uplynutí této doby by měl být roztok intenzivně červeně zbarven. Směs přefiltrujeme přes krátkou chromatografickou kolonu z aluminy (asi 20 × 200 mm) a vzorek eluujeme přibližně 50–100 ml petroletheru. Eluát je tvořený nezreagovaným *trans*-azobenzenem. *Cis*-azobenzen zůstal adsorbovaný na koloně v ostře ohraničené zóně o délce asi 4 cm začínající zhruba 1 cm pod vrcholem kolony. *Cis*-azobenzen z kolony eluujeme 1% roztokem methanolu v petroletheru (obvykle stačí použít 100–150 ml). Eluát obsahující *cis*-azobenzen promyjeme vodou (na odstranění methanolu), vysušíme bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a po zfiltrování sušidla filtrát odpaříme ve vakuu při teplotě do 20 °C. Krystalický produkt lze opatrně rekrystalizovat ze studeného petroletheru. U *cis*- a *trans*-azobenzenu stanovíme TLC čistotu a porovnáme jejich teploty tání.

## 2.5. Úlohy z fotochemie karbonylových sloučenin

### 2.5.1. Fotochemická a termická redukce 4,4'-dimethylbenzofenonu

#### Část 1. Fotochemická redukce

##### REAKČNÍ SCHEMA:

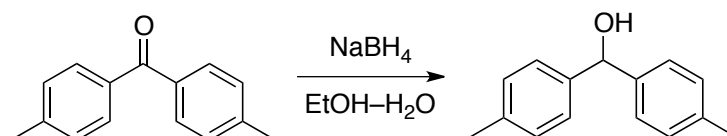


##### PRACOVNÍ POSTUP:

**K přípravě je ideální vybrat slunný týden.** V zábrusové zkumavce rozpustíme za třepání 13,72 mmol 4,4'-dimethylbenzofenonu (MW 210,27) v 10 ml isopropanolu a k roztoku přidáme 1 kapku octové kyseliny (je-li to nezbytné, můžeme směs mírně zahřát na rozpuštění 4,4'-dimethylbenzofenonu). Zkumavku pod proudem dusíku velmi těsně zazátkujeme (zátku obalíme parafinem) a umístíme na parapet k oknu, kde ji necháme celý týden vystavenou slunečnímu záření. Již po 4–6 h pozorujeme tvorbu bezbarvých krystalků 4,4'-dimethylbenzopinakolu, která je dokončena zhruba po 4–5 dnech. Po této době krystaly benzopinakolu zfiltrujeme, vysušíme a charakterizujeme teplotou tání a IČ spektrem.

#### Část 2. Termická redukce

##### REAKČNÍ SCHEMA:



##### PRACOVNÍ POSTUP:

Ve 250ml Erlenmeyerově baňce rozpustíme 5,49 mmol 4,4'-dimethylbenzofenonu (MW 210,27) v 8 ml ethanolu a 2 ml vody. Přisypeme 6,61 mmol NaBH<sub>4</sub> (MW 37,83) a krouživým pohybem směs promícháváme. Po cca 30–40 min přilijeme 100 ml ledové destilované vody a reakční směs extrahujeme 2 × 50 ml diethyletheru. Etherické extrakty spojíme a promyjeme 50 ml 2M HCl a 50 ml vody. Organickou vrstvu vysušíme bezvodým MgSO<sub>4</sub>, po 5 min sušidlo zfiltrujeme a filtrát odpaříme ve vakuu. U produktu změříme IČ spektrum, TLC čistotu a bod tání.

### **Část 3. Porovnání výsledků obou metod**

#### **PRACOVNÍ POSTUP:**

Na základě naměřených teplot tání a IČ spekter porovnáme výsledky obou redukčních metod a pokusíme se odhadnout rozdíly v identitě produktu fotochemické a termické redukce.

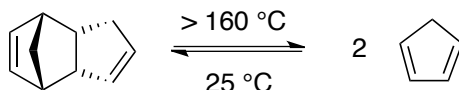
## 2. Termické pericyklické reakce

### 2.1. Dielsovy–Alderovy reakce

#### 2.1.1. Příprava ferrocenu

##### Část 1. Příprava cyklopentadienu

###### REAKČNÍ SCHÉMA:

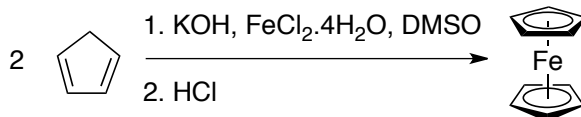


###### PRACOVNÍ POSTUP:

Olejevou nebo pískovou lázeň vyhřejeme na 250 °C. Do 5ml baňky vlijeme 2,5 ml minerálního oleje, připojíme malou límcovou kolonku s chladičem a aparaturu vsadíme do lázně. Po vytemperování začneme přikapávat dicyklopentadien (MW 132,20; d 0,98) rychlostí 1 kapky za 5–10 s, dokud nezískáme přibližně 3–4 ml destilátu.

##### Část 2. Příprava ferrocenu

###### REAKČNÍ SCHÉMA:



###### PRACOVNÍ POSTUP:

V mezičase druhý z dvojice rozdrtí 14,26 mmol KOH (MW 56,11) ve třecí misce co nejrychleji je to možné a rychle KOH přesype do malé baňky s magnetickým míchadlem, která byla předem vyfouknutá dusíkem, a následně ihned baňku uzavře gumovým septem propíchnutým balónkem dusíku. Pomocí injekční stříkačky s jehlou přidá 3 ml glymu (1,2-dimethoxyethanu).

Po nadestilování cyklopentadienu (MW 66,10; d 0,79) odebereme 2,39 mmol destilátu opět pomocí injekční stříkačky s jehlou, přidáme jej k roztoku KOH v glymu a necháme reakční médium intenzivně míchat, přičemž pozorujeme změnu zbarvení směsi do hněda.

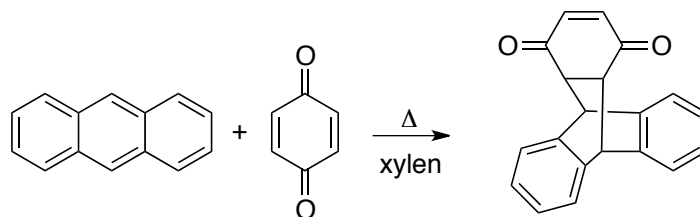
Mezitím si v malé uzavřené baňce připravíme roztok 7,4 mmol FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (MW 198,81) v 1,2 ml DMSO, který pomocí stříkačky po dobu 10 min přikapáváme do baňky s cyklopentadienidem draselným a poté směs ještě 30 min mícháme při laboratorní teplotě. Reakční směs přelijeme do Erlenmeyerovy baňky, do níž přidáme

předem připravenou směs 4 g drceného ledu a 3,5 ml 6M HCl (MW 36,46; d 1,19), kterou zneutralizujeme přebytečný KOH. Oranžové krystalky zfiltrujeme, promyjeme 1 ml vody a necháme usušit na vzduchu. Čistý ferrocen získáme sublimací při teplotě asi 100 °C. Produkt zvážíme a vhodným způsobem charakterizujeme.

## 2.1.2. Příprava trypticen-2,5-diolu

### Část 1. Adice benzochinonu na anthracen

#### REAKČNÍ SCHÉMA:

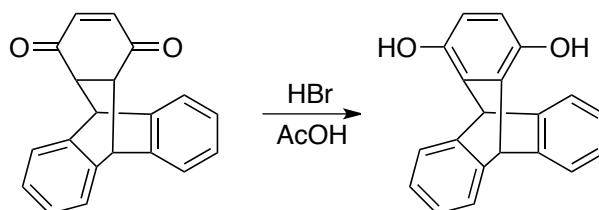


#### PRACOVNÍ POSTUP:

V 10ml baňce se vzdušným chladičem 2 h refluxujeme 6,06 mmol anthracenu (MW 178,23) a 6,75 mmol 1,4-benzochinonu (MW 108,09), po ochlazení produkt sesbíráme vakuovou filtrací, filtrační koláč promyjeme ledovým xylenem, vysušíme, zvážíme a vhodným způsobem charakterizujeme.

### Část 2. Isomerizace endionu

#### REAKČNÍ SCHÉMA:



#### PRACOVNÍ POSTUP:

V 50ml baňce se vzdušným chladičem uvedeme k varu suspenzi 4,92 mmol primárního aduktu z předchozí reakce ve 20 ml kyseliny octové a pomalu k ní přidáme 1–2 kapky 48% HBr (MW 80,91; d 1,49). Směs následně ještě 20 min povaříme, poté necháme ochladit na laboratorní teplotu, produkt odsajeme, promyjeme ledovou vodou a necháme vysušit na vzduchu. Bílé krystaly trypticen-2,5-diolu vhodným způsobem charakterizujeme.