



VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
Fakulta chemické technologie
Ústav organické technologie

E

Laboratoř oboru

Výroba léčiv (N111049)

Organická technologie (N111025)

Návod

Aldolová kondenzace při syntéze chemických specialit

Vedoucí práce:

Ing. Iva Paterová, Ph.D.

Ing. Olga Gorlova

Studijní program:

Syntéza a výroba léčiv

Studijní obor:

Výroba léčiv

Umístění práce:

77b

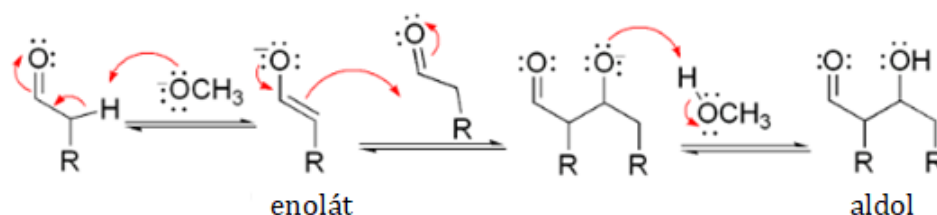
Obsah

1. Úvod	3
2. Postup laboratorní práce	4
2.1. Popis aparatury	4
2.2. Popis experimentu	4
2.3. Analýza vzorků reakční směsi	4
2.4. Vyhodnocení výsledků	5
3. Úkoly	6
4. Obsah protokolu	7
5. Seznam použité literatury	8

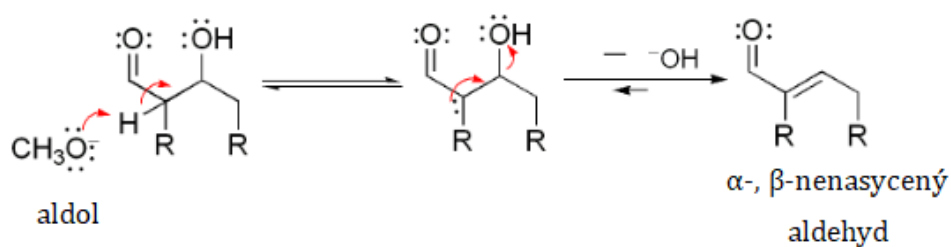
1. Úvod

Aldolizace (Obr.1) je reakce mezi dvěma molekulami aldehydu či ketonu, při níž dochází ke vzniku nových C-C vazeb. [1] Využívá se pro syntézu organických sloučenin, zejména chemických specialit (například vonné látky, léčiva). Vazba se vytváří mezi α -uhlíkem jedné a karbonylovým uhlíkem druhé složky. [2] Tato reakce je nazvána aldolizací díky produktu, který je zároveň jak **aldehydem**, tak i **alkoholem**. Těmto sloučeninám se proto obecně říká **aldoly**. Pokud se reakční směs obsahující aldol zahřívá na vyšší teplotu, dochází k jeho dehydrataci na nenasycený keton či aldehyd s konjugovaným systémem násobných vazeb. Ve směsi obsahující aldol může docházet i k samovolné dehydrataci, protože se jedná o lehce exotermní reakci. Za těchto podmínek hovoříme o **aldolové kondenzaci** (Obr.2).

Aldolová kondenzace může být katalyzována kyselinami, častěji se však využívá katalýzy bazické. [1-3] Při bazicky katalyzované aldolové kondenzaci dochází k tvorbě enolátu. Ten vzniká rovnovážnou reakcí. V dalším kroku se vzniklý enolát aduje na karbonylovou skupinu druhé molekuly. Vzniklý adukt je následně protonizován vodou na β -hydroxykarbonylovou sloučeninu.



Obr.1 Reakční schéma bazicky katalyzované aldolizace



Obr.2 Reakční schéma bazicky katalyzované aldolové kondenzace

Laboratorní práce je zaměřena na přípravu 2-pentylidencyklopentanonu, prekursoru pro výrobu vonných látek i pesticidů (fungicidy). Sloučenina je využívána v syntézách methyldihydrojasmonu a 2-pentylcyklopentanonu

2. Postup laboratorní práce

2.1. Popis aparatury

Aldolová kondenzace valeraldehydu a cyklopentanonu na 2-pentylidencyklopentanon probíhá v 25 ml zábrusové baňce s kulatým dnem opatřené zpětným chladičem. Po dobu reakce je reakční směs míchána magnetickým míchadlem na magnetické míchače. Vzorky jsou odebírány jehlou pomocí stříkačky.

2.2. Popis experimentu

Pro aldolovou kondenzaci valeraldehydu s cyklopentanonem bude naváženo 0,5 g, valeraldehydu, cyklopentanonu bude naváženo takové množství, aby molární poměr valeraldehydu: cyklopentanonu byl 1:5. Navážky budou převedeny do 25 ml baňky s bočním vývodem opatřené magnetickým míchadlem a zpětným chladičem. Experiment bude prováděn za stálého míchání na magnetické míchače při 80 °C. Po vytemperování reakční směsi bude přidán katalyzátor v hmotnostním poměru NaOH: valeraldehyd 0,2. Jako katalyzátor bude použit 36% vodný roztok NaOH. Přidáním katalyzátoru bude započata reakce. V časech 5, 10, 30, 60, 120 minut budou odebírány vzorky o objemu 0,05 ml, zředěny 1 ml rozpouštědla (methanol), neutralizovány, odstředěny a analyzovány na plynovém chromatografu.

2.3. Analýza vzorků reakční směsi

Analýzy vzorků odebraných při experimentech jsou prováděny na plynovém chromatografu VARIAN CP - 3800 vybaveném FID a nepolární kolonou CP SIL 8 o délce 30 m, vnitřním průměru 0,32 mm a tloušťce stacionární fáze 0,25 μm . V Tabulce 1 jsou uvedeny parametry analýzy na plynovém chromatografu.

Tabulka 1: Podmínky chromatografické analýzy na plynovém chromatografu VARIAN CP –

Počáteční teplota	50 °C
Teplotní vzrůst	20 °C/min
Konečná teplota	250 °C
Celkový čas jedné analýzy	16 min
Nosný plyn	N ₂
Splitovací poměr	60
Teplota injektoru	280 °C
Teplota detektoru	280 °C
Průtok na koloně	0,5 ml/min

Tabulka 2: Retenční časy detekovaných látek.

Látka	Retenční čas (min)
Valeraldehyd	3,9
Cyklopentanon	4,5
2-Propylhept-2-enal	7,8
2-Pentylidencyklopentanon	8,8
2,5-Dipentylidencyklopentanon	11,8

2.4. Vyhodnocení výsledků

Konverze

Pro výpočet konverze valeraldehydu bude použit následující vztah (1).

$$\xi(A)(\%) = \frac{(c_{A,0} - c_{A,t})}{c_{A,0}} \cdot 100 \quad (1)$$

kde $c_{A,0}$ (%) je koncentrace látky A na počátku reakce, $c_{A,t}$ (%) je koncentrace látky A v čase t.

Selektivita

Pro výpočet selektivity reakce bude použit vztah (2).

$$S = \frac{c_{\text{žádaný produkt}}}{\sum c_{\text{produkty}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

kde $c_{\text{žádaný produkt}}$ značí relativní koncentraci žádaného produktu reakce a c_{produkty} značí relativní koncentraci všech produktů reakce.

3. Úkoly

Před vstoupením do laboratoře 77b pro provedení Laboratoře oboru I Aldolová kondenzace při syntéze chemických specialit si nejprve promyslete Úkoly 1-4.

Úkol 1: Nakreslete reakční schéma aldolové kondenzace valeraldehydu s cyklopentanonem za přítomnosti bazického katalyzátoru.

Úkol 2: Při smíšené aldolové kondenzaci dvou různých aldehydů či ketonů, které obsahují na α -uhlíku atomy vodíku, vzniká směs čtyř možných produktů. Je ale možné provést smíšenou aldolizaci aldehydu s ketonem za vzniku jednoho produktu, ovšem za pečlivě sledovaných podmínek. Vyhledejte a napište do protokolu dvě takové podmínky, aby při splnění alespoň jedné z nich vedla reakce pouze k jednomu produktu aldolové kondenzace. (doporučená literatura: McMurry, J. Organická chemie, 1. vydání.; VUTIUM: Brno, 2007.)

Úkol 3: Do reakční směsi je předloženo 0,5 g valeraldehydu. Vypočítejte, kolik musíte navážit hydroxidu sodného, aby tvořil 36% vodný roztok a zároveň hmotnostní poměr NaOH: valeraldehyd byl 0,2. Uveďte celý přesný výpočet i s výpočetními vztahy.

Úkol 4: Diskutujte své výsledky a vyvoďte z nich zákonitosti pro realizaci podobné reakce v průmyslu. Jaké typy katalyzátorů mohou být použity a jaké výhody a komplikace jsou s nimi spojené? Jak se typicky zpracovává a přečišťuje reakční směs? (doporučená literatura: Moulijn, J. A., Makkee, M., Van Diepen A. E. Chemical Process Technology; Wiley, 2013)

4. Obsah protokolu

Protokol k Laboratoři oboru I Aldolová kondenzace při syntéze chemických specialit bude obsahovat tyto body:

- 1) Úvod, cíl práce
 - i) Odpověď na Úkol 1
 - ii) Odpověď na Úkol 2
- 2) Experimentální část, seznam použitých chemikálií a laboratorní instrumentace, postup práce
 - i) Odpověď na Úkol 3
 - ii) Přesné navážky substrátu, katalyzátoru a rozpouštědla
- 3) Výsledky a diskuze
 - i) Graf časové závislosti koncentrací složek reakční směsi v průběhu aldolové kondenzace
 - ii) Příklady výpočtů a výsledky pro konverzi a selektivitu
 - iii) Odpověď na Úkol 4
- 4) Závěr
- 5) Seznam symbolů (pokud je třeba)
- 6) Seznam použité literatury

5. Seznam použité literatury

1. Červinka, O.; Dědek, V.; Ferles, M. Organická chemie, 3. vydání; SNTL/ALFA: Praha/Bratislava, 1982.
2. Svoboda, J. a kolektiv. Organická chemie I, 1. vydání; VŠCHT v Praze: Praha, 2000.
3. Svoboda, J. Organická syntéza I, 1. vydání; VŠCHT v Praze: Praha, 2000.