

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
ZAVOD ZA ORGANSKU KEMIJU

METODE ZELENE SINTETSKE KEMIJE

LABORATORIJSKE VJEŽBE

INTERNA SKRIPTA

Voditeljica vježbi:

Marina Galić, mag. appl. chem. (mgalic@fkit.unizg.hr)

Prosinac, 2025.

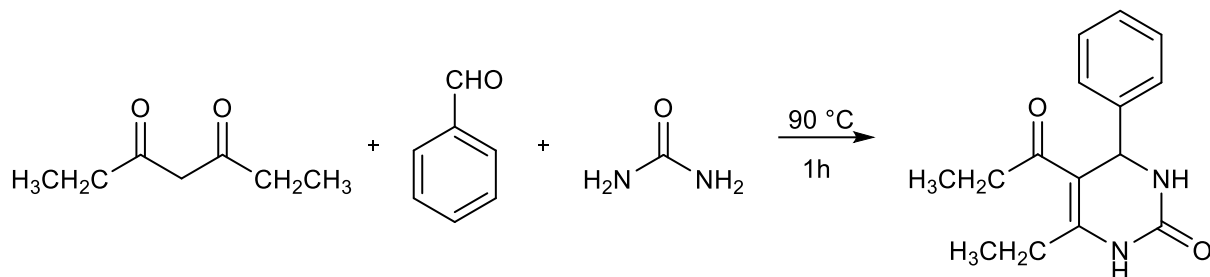
Zagreb

VJEŽBE

1. vježba: Sinteza dihidropirimidinona domino reakcijom	1
2. vježba: Sinteza acetil-salicilne kiseline u glicerolu	2
3. vježba: MW sinteza 2-arilnih derivata benzoksazola	3
i.) Priprava 5-nitro-2-(4-fluorfenil)benzoksazola:	3
ii.) Priprava 5-cijano-2-(4-fluorfenil)benzoksazola:	3
4. vježba: Elektroorganska redukcija 5-nitro-2-(4-fluorfenil) benzoksazola	4
5. vježba: Sinteza Schiffovih baza u kugličnom mlinu.....	5
i.) Priprava (<i>E</i>)-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)-4-metoksifenol:	5
ii.) Priprava (<i>E</i>)-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)benzonitrila:	5
iii.) Priprava (<i>E</i>)-2-((4-hidroksibenziliden)amino)fenol:	6
iv.) Priprava (<i>E</i>)-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)-4-metoksifenol:	6

1. vježba: Sinteza dihidropirimidinona domino reakcijom

Kemijska reakcija:



Kemikalije:

1,30 g (10,14 mmol) etil-acetoacetat

1,20 g (11,31 mmol) benzaldehida

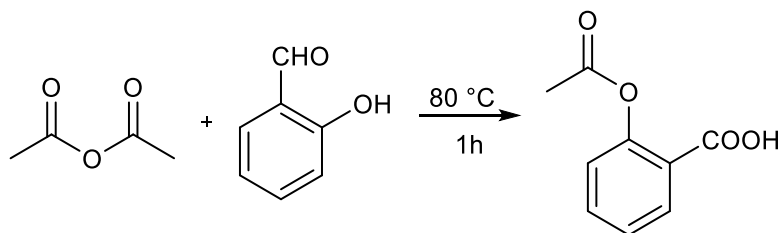
0,70 g (11,66 mmol) uree

Postupak:

U okrugloj tikvici pomiješaju se benzaldehid, etil-acetoacetat i urea te se miješaju ručno 2 minute. Reakcijska smjesa zatim se zagrijava u vodenoj kupelji 1 sat na temperaturi od $90\text{ }^\circ\text{C}$ pri čemu dolazi do taloženja produkta. Nakon 1 sata, otapalo se dekantira, a dobiveni talog pročisti se prekristalizacijom iz etanola. Izolirani produkt profiltrira se vakuumskom filtracijom uz Büchnerov lijevak. ($t_f = 201\text{--}202\text{ }^\circ\text{C}$)

2. vježba: Sinteza acetil-salicilne kiseline u glicerolu

Kemijska reakcija:



Kemikalije:

1,00 g (7,24 mmol) salicilaldehida

0,825 mL (1,2 eq = 8,69 mmol, 1,08 g/ mL) anhidrida octene kiseline

8 mL glicerola

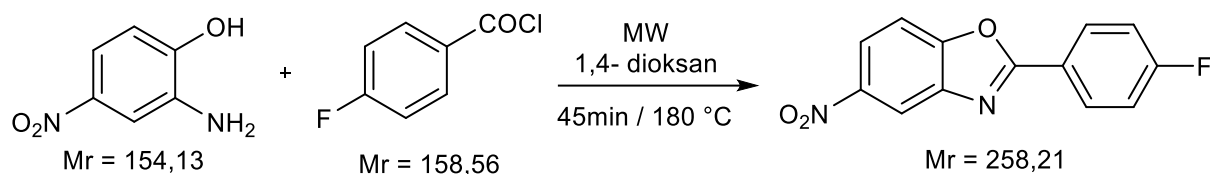
Postupak:

U okrugloj tikvici zagrije se 8 mL glicerola na 80 °C te se doda 1,00 g (7,24 mmol) salicilaldehida i 0,825 mL anhidrida octene kiseline. Reakcijska smjesa se tako zagrijava sat vremena uz pomoć uljne kupelji. Nakon sat vremena, reakcijska smjesa ohladi se na sobnu temperaturu te se prelije u 50 mL hladne vode pri čemu produkt taloži u obliku bijelih kristala koji se odvoje vakuumskom filtracijom uz Büchnerov lijevak.

3. vježba: MW sinteza 2-arilnih derivata benzoksazola

Kemijska reakcija:

i.) Priprava 5-nitro-2-(4-fluorfenil)benzoksazola:



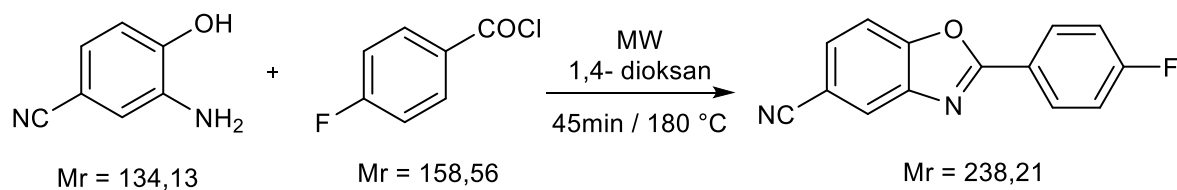
Kemikalije:

0,50 g (3,24 mmol) 4-nitro-*o*-aminofenola

0,380 mL (1,0 eq = 3,24 mmol, 1,34 g/ mL) 4-fluorbenzoil klorida

10 mL 1,4-dioksana

ii.) Priprava 5-cijano-2-(4-fluorfenil)benzoksazola:



Kemikalije:

0,50 g (3,73 mmol) 4-cijano-*o*-aminofenola

0,440 mL (1,0 eq = 3,73 mmol, 1,34 g/ mL) 4-fluorbenzoil klorida

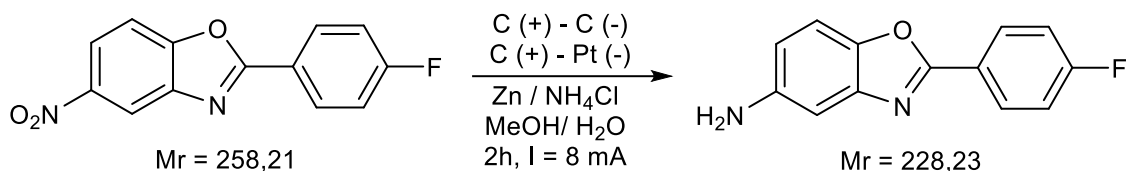
10 mL 1,4-dioksana

Postupak:

U kvarnoj kiveti u 10 mL dioksana otope se odgovarajući *o*-aminofenoli i 4-fluorbenzoil klorid. Reakcijska smjesa zagrijava se na 180 °C potpomognuto mikrovalnim zračenjem snage 1 000W tijekom 45 minuta. Nakon hlađenja na sobnu temperatura, reakcijska smjesa izlije se u 150 mL 1M NaOH. Nastali produkt izolira se vakuumskom filtracijom uz Büchnerov lijevak te se po potrebi pročisti kolonskom kromatografijom.

4. vježba: Elektroorganska redukcija 5-nitro-2-(4-fluorfenil)benzoksazola

Kemijska reakcija:



Kemikalije:

0,150 g (0,58 mmol) 5-nitro-2-(4-fluorfenil)benzoksazola

0,076 g (2,0 eq = 1,16 mmol) cink (prah)

0,125 g (4,0 eq = 2,32 mmol) amonijev klorid

8 mL smjese metanol/voda (MeOH : H₂O = 1:1)

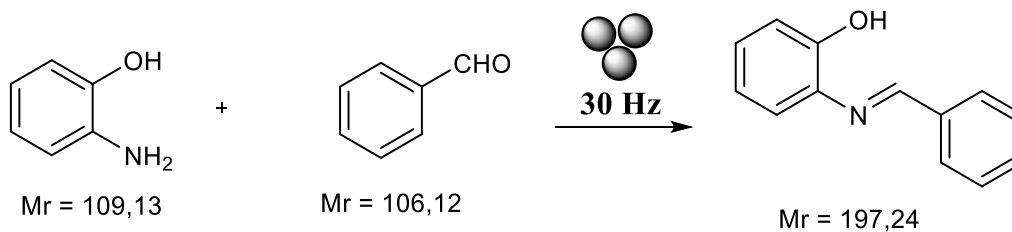
Postupak:

Staklenu vialu elektreaktora napuniti kemikalijama i dodati smjesu otapala te sve dobro promiješati. U čep viala postaviti odgovarajući sustav elektroda (C-C / C- Pt), te vialu dobro zatvoriti i postaviti na elektreaktor. Tijek reakcije pratiti tankoslojnom kromatografijom (TLC). Nakon što je reakcija gotova, reakcijsku smjesu potrebno je profiltrirati. Filtrat se ekstrahira etil-acetatom (3x15 mL). Prikupljeni organski sloj osuši se iznad bezvodnog MgSO₄ te se pročisti kolonskom kromatografijom.

5. vježba: Sinteza Schiffovih baza u kugličnom mlinu

Kemijska reakcija:

i.) Priprava (*E*)-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)-4-metoksifenol:



Kemikalije:

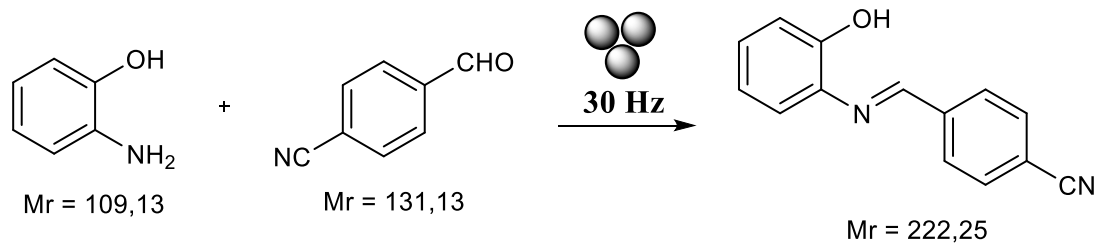
0,150 g (1,37 mmol) *o*-aminofenola

0,140 mL (1,0 eq = 1,37 mmol, 1,04 g/mL) benzaldehida

5 mg ZnO (nč)

0,300 mL etanola

ii.) Priprava (*E*)-4-(((2-hidroksifenil)imino)metil)benzonitrila:



Kemikalije:

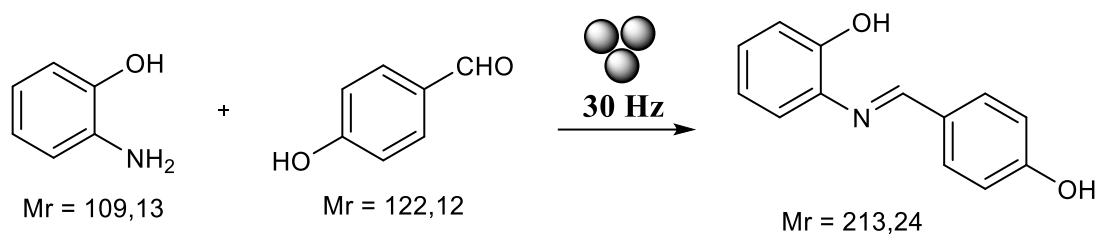
0,150 g (1,37 mmol) *o*-aminofenola

0,180 g (1,0 eq = 1,37 mmol) 4-cijanobenzaldehida

5 mg ZnO (nč)

0,300 mL etanola

iii.) Priprava (*E*)-2-((4-hidroksibenziliden)amino)fenol:



Kemikalije:

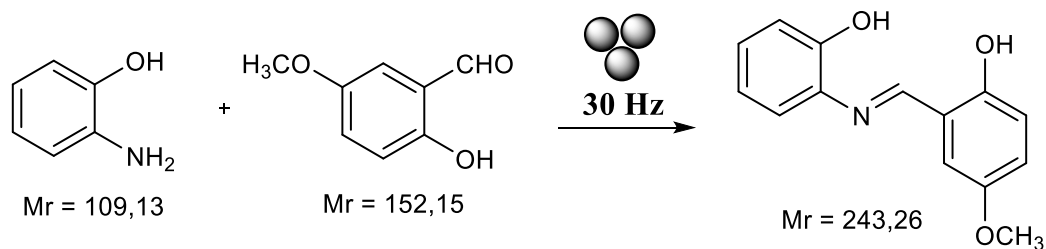
0,150 g (1,37 mmol) *o*-aminofenola

0,167 mL (1,0 eq = 1,37 mmol) 4-hidroksibenzaldehida

5 mg ZnO (nč)

0,300 mL etanola

iv.) Priprava (*E*)-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)-4-metoksifenol:



Kemikalije:

0,150 g (1,37 mmol) *o*-aminofenola

0,209 g (1,0 eq = 1,37 mmol) 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehida

5 mg ZnO (nč)

0,300 mL etanola

Postupak:

Čelične posudice napune se odgovarajućim benzaldehidom, *o*-aminofenolom, etanolom i nanočesticama cinkovog oksida. Reakcijska smjesa mljevena je 30 min na 30 Hz. Tijek reakcije praćen je TLC-om. Nakon završetka, reakcijskoj smjesi dodan je diklormetan (1 mL) te je odfiltrirana, otapalo upareno pri sniženom tlaku do suha, a sirovi produkt pročišćen kolonskom kromatografijom (CH₂Cl₂ : MeOH = 100 : 1).