

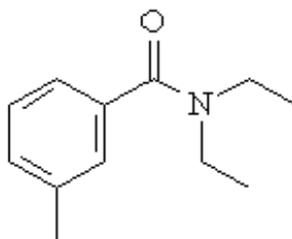
Задача 35. Синтез репеллента DEET

А. Введение

DEET – тривиальное название N,N-диэтил-м-толуамида, многоцелевого репеллента, разрешенного к непосредственному нанесению на кожу. DEET, одно из немногих веществ, эффективно отпугивающих комаров, с 1957 г. разрешено в США к широкому применению. В настоящее время Агентство по защите окружающей среды зарегистрировало около 230 препаратов, содержащих DEET и производимых 70 различными компаниями. Треть населения США ежегодно пользуется DEET.

Б. Характеристики DEET

- Химическая структура:



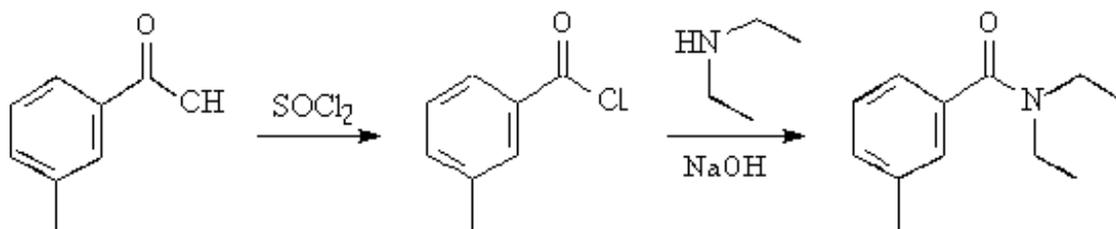
N,N-диэтил-м-толуамид

- Физические свойства:

Плотность (25°C)	0.996
Растворимость в воде	практически нерастворим
Растворимость в других растворителях	растворим в этаноле, эфире, хлороформе, бензоле
Температура плавления (1 торр)	111°C
Давление пара (160°C)	19 торр
Запах	не имеет
Цвет	бесцветный

В. Синтез DEET

DEET можно синтезировать, исходя из *m*-метил-бензойной кислоты (*m*-толуиловая кислота). Сначала *m*-толуиловую кислоту превращают в соответствующий хлорангидрид. Далее реакцией хлорангидрида с диэтиламином в присутствии основания (NaOH) получают целевой продукт.

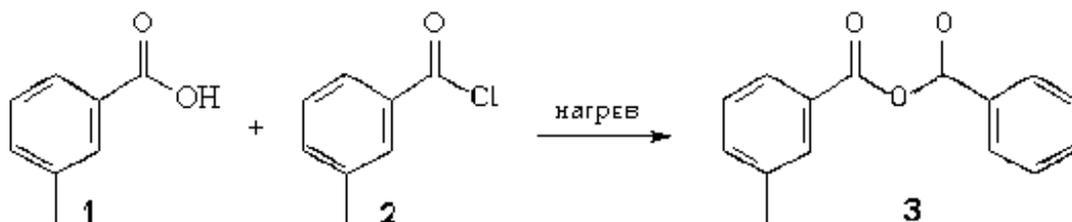


Возможны два альтернативных способа получения реакционноспособного хлорангидрида с применением тионилхлорида:

- нагревание *m*-толуиловой кислоты с тионилхлоридом (SOCl₂);

б) реакцией *m*-толуиловой кислоты с тионилхлоридом при комнатной температуре в присутствии каталитического количества пиридина.

При активации *m*-толуиловой кислоты каталитическим количеством пиридина выход и чистота конечного продукта выше, чем при активации нагреванием. При активации кислоты нагреванием в качестве промежуточного продукта образуется ангидрид, дающий в дальнейшем и целевой, и побочные продукты:



Г. Экспериментальная часть

m-Толуиловую кислоту (0.5 г, 3.7 ммоль), сухой эфир (0.2 см³), пиридин (2 капли) и 99.5% SOCl₂ (0.55 см³, 7.6 ммоль) перемешивают в течение 8 минут при комнатной температуре в неплотно закрытой круглодонной колбе на 5 см³. Реакцию выполняют в вытяжном шкафу. Избыток SOCl₂ удаляют при комнатной температуре под вакуумом 25 мм рт. ст. Раствор из колбы переносят пипеткой в смесь диэтиламина (1.3 см³, 12 ммоль) и 10% NaOH (5 см³) при 0 °С. После перемешивания в течение 1 мин раствор дважды экстрагируют порциями эфира по 15 см³. Эфирные фракции сушат над MgSO₄ или Na₂SO₄ и отфильтровывают, после чего добавляют 1 см³ толуола, чтобы при испарении азеотропной смеси полностью удалить все следы воды и пиридина. Растворитель быстро испаряют. В круглодонной колбе остается DEET в виде прозрачного масла.

Вопросы

а. Запишите следующие данные:

- Масса вашего продукта.
- Рассчитанный теоретический выход.
- Фактический выход в процентах от теоретического.

б. В процессе активации *m*-толуиловой кислоты образование ангидрида **3** снижает выход по следующей причине [отметьте галочкой правильные утверждения]:

- ангидрид не реагирует с диэтиламином;
- ангидрид реагирует с диэтиламином, давая, наряду с целевым продуктом, некоторые побочные продукты;
- ангидрид легко реагирует с диэтиламином, давая, благодаря симметрии молекулы, 50% целевого продукта и 50% исходной *m*-толуиловой кислоты;

в. Если мы хотим использовать ИК-спектроскопию для идентификации ангидрида **3**, образующегося при нагревании *m*-толуиловой кислоты, следует найти в спектре характеристическое поглощение, характерное для:

- валентных колебаний ароматических С–Н связей при ~3065 см⁻¹;
- валентных колебаний алифатических С–Н связей при ~2987-2880 см⁻¹;
- симметричных и антисимметричных колебаний сопряженных связей С=О в ангидриде при ~1763 см⁻¹ и 1720 см⁻¹.

[укажите **все** подходящие варианты].

Отчет

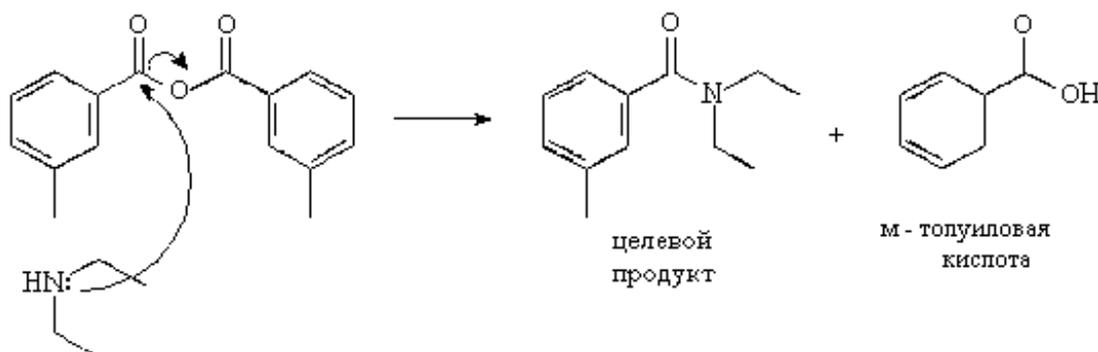
а. Запишите следующие данные:

I. Масса вашего продукта: 0.68 г

II. Рассчитанный теоретический выход: 0.70 г

III. Фактический выход в процентах от теоретического: 97%

б. В процессе активации *m*-толуиловой кислоты образование ангидрида 3 снижает выход по причине [отметьте галочкой правильные утверждения]: ангидрид не реагирует с диэтиламино; ангидрид реагирует с диэтиламино давая, наряду с целевым продуктом, некоторые побочные продукты; ангидрид легко реагирует с диэтиламино давая, из-за своей симметрии, 50% целевого продукта и 50% исходной *m*-толуиловой кислоты.



в. Характеристическими являются две интенсивные полосы при 1763 см^{-1} и 1720 см^{-1} , соответствующие симметричным и антисимметричным колебаниям сопряженных связей C=O в ангидриде.