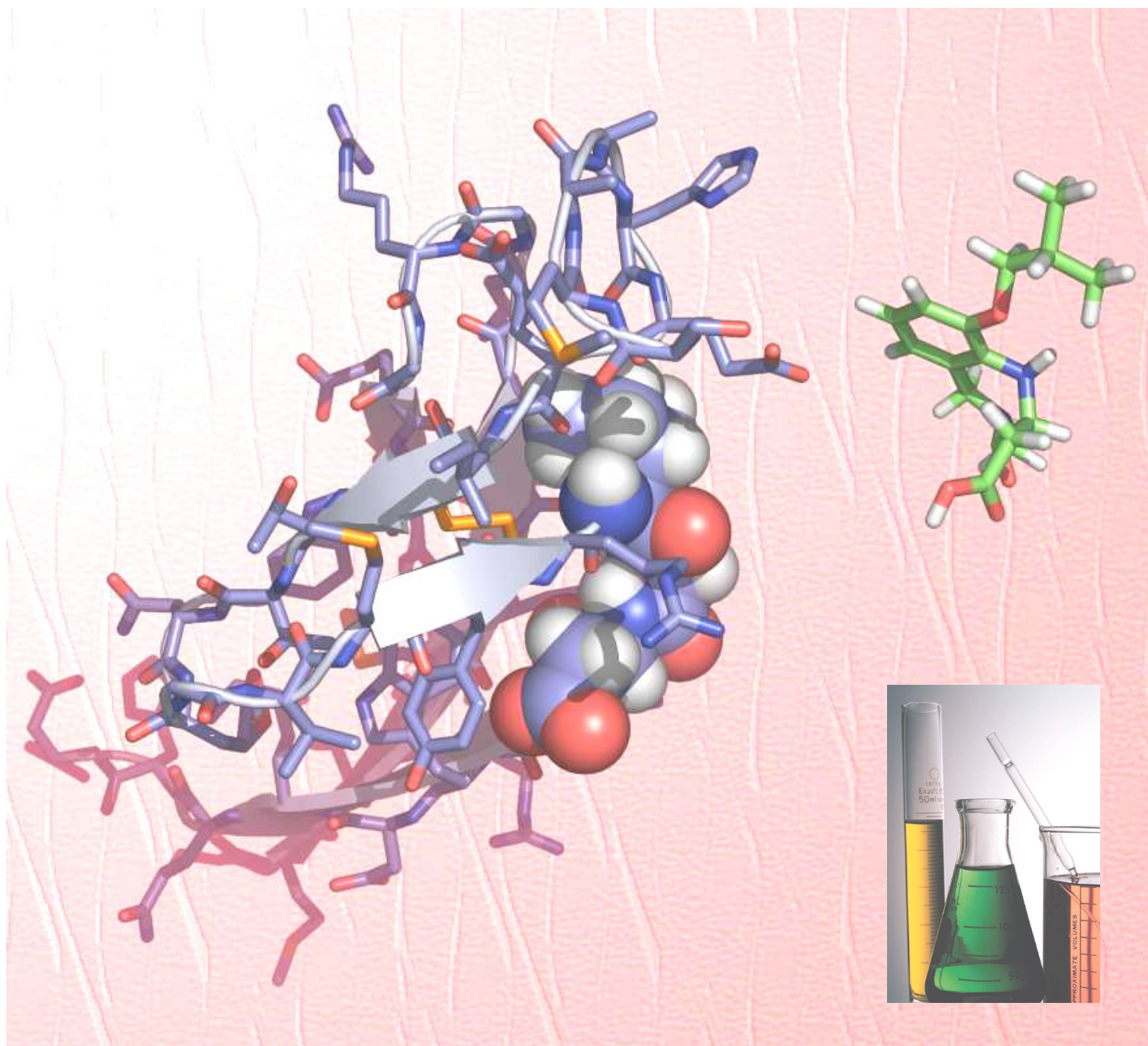


ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ II



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
2011

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ
ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΙΙ

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ: ΑΓ. Π. ΚΑΤΑΧΑΝΑΚΗΣ & ΙΩΑΝΝΗΣ Ν. ΛΥΚΑΚΗΣ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2009

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ.....	5
ΚΟΙΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ.....	8
ΤΕΤΡΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ.....	12
ΑΛΟΦΟΡΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ.....	16
ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΒΕΝΖΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ.....	20
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ S_N^2	25
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ DIELS-ALDER.....	30
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ GRIGNARD.....	35
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	43
ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΑΠΩΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΛΑΔΙΟΥ-ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΕΣΤΕΡΑ.....	48
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΑΠΩΝΑ.....	52
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FRIEDEL-CRAFTS.....	57
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΗΣ ΣΟΥΛΦΟΥΡΩΣΗΣ.....	62
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ CANNIZZARO.....	64
ΑΛΔΟΛΙΚΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ.....	67
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WITTIG.....	71
ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ.....	75
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ (S)-3-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΟΥΤΑΝΙΚΟ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑ.....	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	84
ΓΥΑΛΙΝΑ ΣΚΕΥΗ.....	85
ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ.....	88

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ο εργαστηριακός αυτός οδηγός συγγράφηκε από τον κ. Ιωάννη Λυκάκη στα πλαίσια της σύμβασης του (ΠΔ 407, συμβασιούχος Επίκουρος Καθηγητής) με διδακτική υποχρέωση την αναμόρφωση και βελτίωση του μαθήματος Εργαστήρια Οργανικής Χημείας II, σε συνεργασία με τον εργαστηριακό υπεύθυνο κ. Αγαθόπου Καταχανάκη.

Ο κύριος σκοπός του εγχειριδίου αυτού είναι οι φοιτητές να κατανοήσουν σε μεγάλο βαθμό έννοιες που θεμελίωσαν τον τομέα Οργανικής Χημείας και να εξασκηθούν στην πραγματοποίηση σύνθεσης οργανικών ενώσεων.

Κάθε σχόλιο για τον εργαστηριακό οδηγό είναι ευπρόσδεκτο για την βελτίωση του στην επόμενη έκδοση.

Θερμές ευχαριστίες στην Καθηγήτρια κ. Ιουλία Σμόνου για την συγγραφή του πρώτου εργαστηριακού οδηγού, ο οποίος βοήθησε στην αναμόρφωση και συγγραφή της νέας αυτής έκδοσης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο εργαστηριακός αυτός οδηγός έχει σχεδιαστεί για να εισάγει τον φοιτητή σε ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ της οργανικής σύνθεσης και ανάλυσης. Οι τεχνικές αυτές θα χρησιμεύσουν στον φοιτητή σε κάθε επιστημονική του αναζήτηση σε πολύ διαφορετικούς χώρους.

Η ασφάλεια στο εργαστήριο οργανικής χημείας έχει ΠΡΩΤΕΥΟΥΣΑ σημασία. Πάντοτε πρέπει να συνειδητοποιείτε τους κινδύνους που περικλείει η χρήση οργανικών ενώσεων. Το επόμενο κεφάλαιο περιγράφει τις προφυλάξεις που πρέπει να λαμβάνονται όταν εκτελούνται οργανικές συνθέσεις και χρησιμοποιούνται πτητικές οργανικές ενώσεις. Πρέπει να διαβάσετε το κεφάλαιο αυτό ΠΡΟΣΕΚΤΙΚΑ πριν εισέλθετε στο εργαστήριο και βεβαιωθείτε ότι ακολουθείτε σωστά τις οδηγίες που θα εξασφαλίσουν τη μεγαλύτερη ασφάλεια για όλους.

Το Τετράδιο Εργαστηρίου είναι το τυπικό στοιχείο που αποτελεί τεκμήριο της εργαστηριακής δουλειάς. Είναι το ημερολόγιο για όλο το χρονικό διάστημα που καταναλώνεται στο εργαστήριο και απαιτεί προσεκτική σκέψη και προετοιμασία. Όλες οι επιστημονικές αναλύσεις απαιτούν εμπεριστατωμένες αποδείξεις. Μαθαίνοντας πως να τηρείτε κατάλληλα το τετράδιο θα προετοιμασθείτε στην σωστή καταγραφή πειραματικών αποτελεσμάτων σε χημικό, βιολογικό ή ιατρικό εργαστηριακό χώρο.

Η χρήση, η φροντίδα και το καθάρισμα των γυαλικών σκευών παίζουν μεγάλο ρόλο για την επιτυχή διεξαγωγή πειραμάτων στην οργανική χημεία. Η τάξη και η καθαριότητα στο εργαστήριο παίζουν μεγάλο ρόλο σε κάθε μελλοντική σας προσπάθεια. Οι συσκευές, το ντουλάπι και ο πάγκος σας θα πρέπει να είναι οργανωμένα κάθε στιγμή. Μαθαίνοντας να δουλεύετε τακτικά και αποτελεσματικά θα αποτελέσει ένα σημαντικό τμήμα της επιστημονική σας μόρφωσης. Οι υπεύθυνοι του εργαστηρίου έχουν την ικανότητα να συνεκτιμήσουν την ικανότητα σας στον εργαστηριακό χώρο, που θα περιληφθεί στον εργαστηριακό σας βαθμό.

Τα πειράματα που περιλαμβάνονται σε αυτόν τον οδηγό έχουν επιλέγει έτσι ώστε να εισάγουν τον νέο φοιτητή σε μια μεγάλη ποικιλία τεχνικών. Καλύπτονται οι βασικές μέθοδοι εκχύλισης, ανακρυστάλλωσης, απόσταξης, χρωματογραφίας λεπτής στιβάδος, χρωματογραφίας στήλης και αντιπροσωπευτικές συνθέσεις. Η οργανική χημεία είναι πειραματική επιστήμη με μεγάλο θεωρητικό υπόβαθρο. Για την σύνθεση, τον διαχωρισμό και την ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων απαιτείται μια σειρά διεργασιών, καθώς και η χρήση μικρών συσκευών (γυάλινες, ηλεκτρικές, μεταλλικές κλπ) ή μεγαλύτερων και πολυπλοκότερων οργάνων (NMR, IR, UV, GC, MS κλπ).

ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Η τήρηση των κανόνων ασφαλείας στο εργαστήριο οργανικής χημείας έχει πολύ μεγάλη σημασία για την προστασία όλων όσων ευρίσκονται και εργάζονται σε αυτό τον χώρο. Πρόκειται να χρησιμοποιήσετε μια μεγάλη ποικιλία πτητικών, εύφλεκτων, διαβρωτικών και τοξικών ουσιών, καθώς και ευαίσθητων και δαπανηρών οργάνων. Κακή ή λάθος χρήση αυτών των ουσιών μπορεί να βλάψει εσάς ή κάποιον συνάδερφό σας. Είναι απαραίτητο να είστε πάντα προσεκτικοί, χωρίς αυτό να σας εμποδίζει να εργάζεστε με άνεση για την παρασκευή των ενώσεων σας και την ανάλυση τους, όσο το δυνατόν επιτυχέστερα.

ΓΕΝΙΚΑ

Ποτέ μην δουλεύετε στο εργαστήριο μόνοι σας. Μην κάνετε πειράματα που δεν έχουν ελεγχθεί από κάποιον υπεύθυνο του εργαστηρίου. Πάντοτε να αναφέρετε στους υπεύθυνους του εργαστηρίου κάθε ατύχημα που μπορεί να σας συμβεί. Να αποφεύγετε επαφή χημικών ουσιών με το δέρμα και τα ρούχα σας. Να αποφεύγετε την εισπνοή οργανικών ατμών, ιδιαίτερα αρωματικών και χλωριωμένων διαλυτών.

ΑΠΑΓΟΡΕΥΕΤΑΙ ΑΥΣΤΗΡΑ ΤΟ ΚΑΠΝΙΣΜΑ ΚΑΙ ΤΟ ΦΑΓΗΤΟ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ.

A. ΓΥΑΛΙΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Γυαλιά ασφαλείας πρέπει πάντοτε να φοράτε στο εργαστήριο. Δεν θα επιτρέπεται σε κανέναν να δουλέψει εκεί, αν δεν έχει τα μάτια του προστατευμένα. Τυχόν επισκέπτες θα πρέπει επίσης να φοράνε γυαλιά ασφαλείας. Μην φοράτε ποτέ φακούς επαφής στο εργαστήριο. Οι οργανικοί ατμοί μπορεί να τους καταστρέψουν και αν τυχόν πέσουν καυστικά αντιδραστήρια στα μάτια δεν μπορούν να ξεπλυθούν ένα φοράτε φακούς επαφής.

B. ΓΑΝΤΙΑ

Εάν χρησιμοποιείτε διαβρωτικές ουσίες πρέπει να φοράτε γάντια. Τα ιατρικά γάντια δεν προστατεύουν τα χέρια σας από ισχυρά οξέα ή πολλούς διαλύτες. Για εξαιρετικά διαβρωτικές ουσίες υπάρχουν στο εργαστήριο χοντρά ελαστικά γάντια.

Γ. ΡΟΥΧΙΣΜΟΣ

Η εργαστηριακή ποδιά είναι πολύ χρήσιμη για την προστασία των ρούχων σας. Εάν δεν φοράτε ποδιά, τα ρούχα σας κινδυνεύουν να καταστραφούν. Σανδάλια ή άλλα ανοιχτά παπούτσια καλό θα είναι να αποφεύγονται στο εργαστήριο. Επίσης καλό είναι να αποφεύγονται κοντά ρούχα που αφήνουν τα πόδια σας εκτεθειμένα, εκτός αν φοράτε ποδιά. Μακριά μαλλιά θα πρέπει να συγκρατούνται πίσω από το πρόσωπο, ώστε να μην μπλέκονται σε συσκευές.

Δ. ΚΑΘΑΡΙΟΤΗΤΑ

Τα γυαλιά πρέπει να καθαρίζονται μετά από κάθε χρήση. Οι περισσότερες οργανικές ουσίες μπορούν να απομακρυνθούν από τα γυαλιά με ακετόνη. Να χρησιμοποιείτε μόνο

ακετόνη του εμπορίου για το πλύσιμο των γυαλικών. Ένα τελικό πλύσιμο με απορρυπαντικό θα διώξει κάθε οργανικό υπόλειμμα. Το στέγνωμα στον αέρα είναι ικανοποιητικό έκτος εάν απαιτούνται πολύ στεγνές συσκευές για ευαίσθητα στην υγρασία αντιδραστήρια. Οι φούρνοι για την ξήρανση γυαλικών δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για ξήρανση αντιδραστηρίων. Για την ξήρανση αντιδραστηρίων, όπως το KBr χρησιμοποιείται ειδικός φούρνος στον οποίο δεν πρέπει να μπαίνουν γυαλικά.

Μην χρησιμοποιείτε γυαλικά που είναι σπασμένα, ραγισμένα ή βρώμικα. Εάν πρόκειται να εφαρμόσετε αρκετές διαδικασίες με ελαττωμένη πίεση, οπότε ραγισμένα γυαλικά μπορεί να εκραγούν και να προκαλέσουν ατύχημα.

Το ντουλάπι σας πρέπει να διατηρείται καθαρό και τακτοποιημένο. Μην τοποθετείτε ποτέ ακάθαρτα αντικείμενα στο ντουλάπι σας. Εάν πρόκειται να αποθηκεύσετε ουσίες στο ντουλάπι σας, σιγουρευτείτε πρώτα ότι έχετε βάλει ετικέτα με τα σωστά στοιχεία και έχετε κλείσει με ασφαλή τρόπο.

Ο πάγκος σας αντικατοπτρίζει τον τρόπο δουλειάς σας στο εργαστήριο. Απομακρύνετε βιβλία και χαρτιά από τον πάγκο σας. Να πετάτε τα βρώμικα χαρτιά στα καλάθια σκουπιδιών του εργαστηρίου. Μην αφήνετε ακάθαρτα γυαλικά στο νεροχύτη. Πλύνετε τα και αφήστε τα να στεγνώσουν στις ειδικές θέσεις που βρίσκονται πάνω από τους νεροχύτες. Οι νεροχύτες φράζουν πολύ γρήγορα εάν πετάτε στερεά υλικά. Ξηρά στερεά θα πρέπει να τοποθετούνται σε πλαστικές σακούλες με ετικέτα και να αφήνονται στην εστία σαν απόβλητα. Αραιά, μη διαβρωτικά, υδατοδιαλυτά υλικά μπορούν να διαλύονται στο νερό της βρύσης, αλλά τοξικές ουσίες ή υποψήφια καρκινογόνα πρέπει να φυλάσσονται ξεχωριστά και προσεκτικά σύμφωνα με τις υποδείξεις των βοηθών.

Όλοι οι οργανικοί διαλύτες πρέπει να αποχύνονται στα κατάλληλα δοχεία που υπάρχουν στο εργαστήριο. Εάν παρατηρήσετε καπνό ή οτιδήποτε ασυνήθιστο σε αυτά τα δοχεία ενημερώστε τον υπεύθυνο σας. Μην πετάτε στερεές ουσίες, υδατικά διαλύματα ή ανόργανες ουσίες στα δοχεία για τους ακάθαρτους οργανικούς διαλύτες.

E. ΠΥΡΟΣΒΕΣΤΗΡΕΣ

Σε περίπτωση φωτιάς κλειστές όλες τις συσκευές θέρμανσης και απομακρύνετε όλα τα εύφλεκτα και τους διαλύτες. Οι πυροσβεστήρες βρίσκονται κοντά στις πόρτες του εργαστηρίου. Υπάρχουν επίσης πυροσβεστήρες στους τοίχους του διαδρόμου. Εάν χρειαστεί να σβήσετε μια φλόγα κατ' αρχήν πρέπει να είστε ψύχραιμοι. Πολλές μικρές φωτιές σε φιάλες ή ποτήρια μπορούν να σβήσουν απλώς τοποθετώντας ένα άφλεκτο κάλυμμα (π.χ. ένα μεγάλο ποτήρι ή μια ύαλο ωρολογίου) πάνω από τη συσκευή ώστε το οξυγόνο να μην μπορεί να αναζωπυρώσει την φωτιά. Εάν πρόκειται να χρησιμοποιήσετε τον πυροσβεστήρα θυμηθείτε να βγάλετε τον πόρο ασφαλείας. Επίσης θυμηθείτε ότι ο ξηρός χημικός πυροσβεστήρας δημιουργεί μεγάλη αναστάτωση στο εργαστήριο γι' αυτό η χρήση του πρέπει να είναι περιορισμένη και στην ποσότητα μόνο που απαιτείται για το σβήσιμο της φλόγας. ΜΗΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΕ ΝΕΡΟ. Ο υπεύθυνος του εργαστηρίου πρέπει πάντοτε να ενημερώνεται για τις συνθήκες του ατυχήματος.

Z. ΧΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

Πάντοτε να θυμάστε ότι πρόκειται να χρησιμοποιείτε εύφλεκτες, πτητικές και πιθανόν τοξικές ουσίες. Γι' αυτό φροντίστε να μην τις πλησιάζετε σε φλόγες και άλλες πηγές

θέρμανσης. Ο αιθέρας έχει πολύ χαμηλό σημείο ανάφλεξης και μπορεί να ανάψει ακόμη και με την θερμαντική πλάκα του μαγνητικού αναδευτήρα. Οι οργανικοί διαλύτες εξατμίζονται γρήγορα, γι' αυτό πρέπει τα δοχεία τους να είναι πωματισμένα. Όμως θυμηθείτε ότι οποιαδήποτε οργανική ουσία που είναι πωματισμένη δεν πρέπει ποτέ να θερμαίνεται. **ΠΟΤΕ ΜΗΝ ΘΕΡΜΑΙΝΕΤΕ ΕΝΑ ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΧΩΡΙΣ ΝΑ ΠΑΡΕΤΕ ΤΙΣ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΕΣ ΠΡΟΦΥΛΑΞΕΙΣ.**

Οι απαγωγοί εστίες χρησιμοποιούνται για τον χειρισμό ουσιών που απαιτούν εξαιρετικές προφυλάξεις. Δεν χρησιμοποιούνται σαν χώροι αποθήκευσης αποβλήτων. Όσο σημαντικό είναι να αποφεύγεται η επαφή των αποβλήτων με τον αέρα, τόσο σημαντικό είναι να αποφεύγεται η μόλυνση του νερού. Διαβρωτικά αέρια πρέπει να απορροφούνται από κατάλληλες παγίδες (π.χ. αέριο HCl σε υδατική βάση). Πτητικοί οργανικοί διαλύτες πρέπει να συμπυκνώνονται, όπου είναι δυνατόν και μετά να μεταφέρονται στα δοχεία αποβλήτων.

Η. ΕΓΚΑΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΛΛΑ ΑΤΥΧΗΜΑΤΑ

Εγκαύματα μπορούν να προκληθούν από θέρμανση ή από χημικά. Σε περίπτωση θερμικού εγκαύματος, κύλισμα στο έδαφος βοηθάει το σβήσιμο της φλόγας. Οι καταιονιστήρες νερού είναι οι καταλληλότεροι για να σβήσουν οι φλόγες και να ξεπλυθούν τα χημικά. Απομακρύνετε τα ρούχα και τυλίξτε τον τραυματισμένο με μια κουβέρτα για να αποφύγει το shock. Καλέστε αμέσως για ιατρική βοήθεια. Σε περίπτωση χημικού εγκαύματος ξεπλύνετε αμέσως καλά με κρύο νερό επί 15 λεπτά και επαναλάβετε το ίδιο, αν ο πόνος επανέρχεται. Ξεπλύνετε τα χημικά με ένα ήπιο απορρυπαντικό και νερό. Η σύγχρονη πρακτική συνιστά να μην χρησιμοποιούνται άλλα χημικά για την εξουδετέρωση, κρέμες, λοσιόν ή σκόνες. Εάν τα χημικά έχουν έρθει σε επαφή με μεγάλο τμήμα του σώματος, γρήγορα αφαιρέστε τα μολυσμένα ρούχα, ενώ βρίσκεστε κάτω από τον καταιονηστήρα ασφάλειας. Τα δευτερόλεπτα μετρούν σε τέτοιες περιπτώσεις και δεν θα πρέπει να υπάρχει καμία καθυστέρηση για λόγους ευπρέπειας. Η ιατρική βοήθεια είναι απαραίτητη

Εάν αποχυθεί κάποιο χημικό (στερεό ή υγρό) στον πάγκο ή σε άλλο σημείο του εργαστηρίου πρέπει πάντοτε να καθαρίζετε αμέσως. Διαφορετικά μπορεί να μολώνει το πείραμά σας ή να προκαλέσει κάποιο ατύχημα. Εάν δεν ξέρετε πως ακριβώς να το καθαρίσετε ρωτήστε τον επιτηρητή σας. Πάντοτε είναι προτιμότερο να μάθετε πώς να κάνετε κάτι σωστά, παρά να το αναβάλετε αφήνοντας κάποιον άλλο να το φροντίσει.

Σε περίπτωση που τιναχθούν χημικά στα μάτια σας, ξεπλύνετε τα καλά με νερό για 15 λεπτά χρησιμοποιώντας τη συσκευή για το πλύσιμο ματιών που βρίσκεται έξω από το εργαστήριο. Διαφορετικά ξαπλώστε τον τραυματισμένο στο πάτωμα και ξεπλύνετε τα μάτια του με νερό (υδροβολέα), κρατώντας τα όσο το δυνατόν ανοικτά. Μετά από 15 λεπτά συνεχούς πλυσίματος ακολουθείτε τις ιατρικές συμβουλές, ασχέτως σοβαρότητας τραυματισμού.

Εάν κοπείτε από σπασμένο γυαλί, ξεπλύνετε την πληγή, αφαιρέστε τα κομμάτια του γυαλιού και πιέστε για να σταματήσει η αιμορραγία. Εάν η πληγή είναι σοβαρή και η αιμορραγία δεν σταματά, πιέστε την πληγή με μία αποστειρωμένη γάζα, τυλίξτε τον τραυματισμένο και ζητήστε αμέσως ιατρική βοήθεια.

ΚΟΙΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Οι διαλύτες παραθέτονται σε σειρά ελαττούμενης πολικότητας.

Όταν απαιτείται δεύτερος διαλύτης για ένα μίγμα, απαιτούνται δοκιμές, που πολλές φορές οδηγούν σε αποτυχίες. Τα πιο κλασικά μίγματα είναι διαιθυλαιθέρας - μεθανόλη (ή αιθανόλη) για στερεά με ικανότητα σχηματισμού υδρογονοδεσμών (κυρίως αμίδια, αλκοόλες) και πολλά φυσικά προϊόντα και διαιθυλαιθέρας - πετρελαϊκός αιθέρας (ή βενζόλιο) για πολικές ενώσεις (κυρίως εστέρες, αλκοόλες) και υδρογονάνθρακες.

Διαλύτης	σ.ζ. (°C)	Αναφλεξιμότητα ^α	Τοξικότητα ^α	Καλός για	Δεύτερος διαλύτης για μίγμα
Νερό	100	0	0	Άλατα, αμίδια, μερικά καρβοξυλικά οξέα	Ακετόνη, διοξάνη, αλκοόλες, ακετονιτρίλιο
Οξικό Οξύ	118	+	++	-//-	Νερό
Ακετονιτρίλιο	81,6	+++	+++	Πολικές ενώσεις	Νερό, Et ₂ O, C ₆ H ₆
Μεθανόλη	64,5	+++	+	Γενικά, εστέρες, νίτρο και βρωμοενώσεις	Νερό, Et ₂ O, C ₆ H ₆
Αιθανόλη	78,3	+++	0	-//-	H ₂ O, υδρογονάνθρακες, EtOAc
Ακετόνη	56	+++	+	-//-	H ₂ O, υδρογονάνθρακες, Et ₂ O
Πυριδίνη	115,6	+++	++	Αδιάλυτες ενώσεις υψηλού σ.τ.	H ₂ O, υδρογονάνθρακες, MeOH
Οξικός αιθυλεστέρας	77,1	+++	+	Γενικά, εστέρες	Et ₂ O, C ₆ H ₆ , υδρογονάνθρακες
Μεθυλενοχλωρίδιο	42	0	++	Γενικά, ενώσεις χαμηλού σ.τ.	EtOH, υδρογονάνθρακες
Αιθέρας	35,5	++++	++	-//-	Ακετόνη, υδρογονάνθρακες
Χλωροφόρμιο	61,7	0	++++	Γενικά, χλωρίδια οξέων	EtOH, υδρογονάνθρακες
Τετραχλωράνθρακας	76,5	0	++++	Μη πολικές ενώσεις, ανυδρίτες, χλωρίδια οξέων	Et ₂ O, C ₆ H ₆ , υδρογονάνθρακες
Τολουόλιο	110,6	+++	++	Αρωματικά, υδρογονάνθρακες	Et ₂ O, EtOAc κλπ
Βενζόλιο	80,1	+++	+++	-//-	Et ₂ O, EtOAc, υδρογονάνθρακες
Λιγροίνη	90-110	+++	+	Υδρογονάνθρακες	EtOAc, C ₆ H ₆ , CH ₂ Cl ₂
Πετρελαϊκός αιθέρας	35-60	++++	+	-//-	Κάθε διαλύτης του πίνακα
Εξάνιο	69	++++	+	-//-	-//-
Κυκλοεξάνιο	80,7	+++	+	-//-	-//-

^α Περισσότερα + σημαίνουν αύξηση αναφλεξιμότητας ή τοξικότητας.

➤ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Συχνά κατά την εκχύλιση υδατικών διαλυμάτων σχηματίζονται γαλακτώματα με τους οργανικούς διαλύτες, οπότε δυσχεραίνεται ο διαχωρισμός. Συνήθως σχηματίζονται όταν

το διάλυμα είναι αλκαλικό. Προσθήκη αραιού H_2SO_4 (εφόσον επιτρέπεται) μπορεί να σπάσει το γαλάκτωμα.

Γενικές μέθοδοι για το σπάσιμο του γαλακτώματος:

- προσθήκη ενός άλατος στην υδατική στιβάδα ($NaCl$, Na_2SO_4 κλπ),
- προσθήκη μερικών σταγόνων αλκοόλης ή αιθέρα (ιδιαίτερα όταν η οργανική στιβάδα είναι χλωροφόρμιο),
- φυγοκέντριση του μίγματος (από τις πιο πετυχημένες τεχνικές).

Διαλύτης	σ.ζ. (°C)	Αναφλεξιμότητα ^α	Τοξικότητα ^α	Σχόλια
Βενζόλιο	80,1	+++	+++	Σχηματίζεται εύκολα γαλάκτωμα, κατάλληλο για αλκαλοειδή και φαινόλες από διαλύματα γνωστού PH
Τετραχλωράνθρακας	76,5	0	++++	Εύκολα ξηραίνεται, κατάλληλος για μη πολικές ενώσεις
Χλωροφόρμιο	61,7	0	++++	Εύκολα ξηραίνεται, μπορεί να σχηματίσει γαλάκτωμα
Αιθέρας	34,5	++++	++	Απορροφά μεγάλες ποσότητες νερού, γενικά καλός
Οξικός αιθυλεστέρας	77,1	+++	+	Απορροφά μεγάλες ποσότητες νερού, καλός για πολικές ενώσεις
Freon 11 Freon 113	24	0	+	Τα Freon κατάλληλα για πτητικές μη πολικές ενώσεις. Αρκετά δαπανηρά
Μεθυλενοχλωρίδιο	40	0	++	Μπορεί να σχηματίσει γαλάκτωμα
Πεντάνιο	36,1	++++	+	Ξηραίνεται εύκολα
Εξάνιο	69	++++	+	Ξηραίνεται εύκολα. Κακός διαλύτης για πολικές ενώσεις
Ειπάνιο	98,4	+++	+	-/-
^α Περισσότερα + σημαίνουν αύξηση αναφλεξιμότητας ή τοξικότητας.				

➤ ΞΗΡΑΝΤΙΚΑ

Ξηραντικά για υγρά

Τα καλύτερα ξηραντικά είναι αυτά που αντιδρούν γρήγορα και μη αντιστρεπτά με το νερό (και όχι με τον διαλύτη ή την διαλυμένη ουσία). Πολλά από αυτά είναι επικίνδυνα και πρέπει να χρησιμοποιούνται μετά από προξήρανση με ένα λιγότερο βίαιο ξηραντικό. Αυτές οι ουσίες συνήθως χρησιμοποιούνται για την ξήρανση διαλυτών που πρόκειται να αποσταχθούν.

Ξηραντικό	Προϊόντα σχηματισμού με H_2O	Σχόλια
Na (εύφλεκτο)	$NaOH$, H_2	Άριστο για κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες και αιθέρες. Ποτέ μην χρησιμοποιείτε με αλογονωμένες ενώσεις.
CaH	$Ca(OH)_2$, H_2	Ένα από τα καλύτερα ξηραντικά. Βραδύτερο από το $LiAlH_4$, αλλά το ίδιο κατάλληλο και ασφαλέστερο. Κατάλληλο για υδρογονάνθρακες, αιθέρες, αμίνες, εστέρες, αλκοόλες (με περισσότερους από 4 άνθρακες). Μην το χρησιμοποιείτε για αλδεΐδες και

		ενεργές καρβονυλοενώσεις.
LiAlH ₄ (εύφλεκτο)	LiOH, Al(OH) ₃ , H ₂	Μόνο για αδρανείς διαλύτες (υδρογονάνθρακες, άρυλο αλογονίδια, αιθέρες). Αντιδρά με κάθε όξινο υδρογόνο και με τις περισσότερες δραστικές ομάδες. Προσοχή στη χρήση του. Η περίσσεια του μπορεί να καταστραφεί με σιγανή προσθήκη EtOAc.
BaO, CaO	Ba(OH) ₂ , Ca(OH) ₂	Αργό αλλά αποτελεσματικό, καλό κυρίως για αλκοόλες και αμίνες, αλλά όχι με ενώσεις ευαίσθητες σε ισχυρές βάσεις.
P ₂ O ₅	HPO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₄ P ₂ O ₇	Πολύ γρήγορο και αποτελεσματικό. Πολύ όξινο. Απαιτείται προξήρανση. Μόνο με αδρανείς ουσίες (υδρογονάνθρακες, αιθέρες, αλογονίδια, οξέα).

Ξηραντικά για διαλύματα ή και διαλύτες

Ουσία	Ικανότητα ^α	Ταχύτητα ^β	Σχόλια
CaSO ₄	½ H ₂ O	Πολύ γρήγορο	Εμπορική ονομασία «Drierite». Πωλείται με δείκτη χρώματος. Πολύ αποτελεσματικό. Όταν είναι ξηρό ο δείκτης (CoCl ₂) είναι μπλε και μετατρέπεται σε ροζ όσο απορροφά νερό (CoCl ₂ , 6H ₂ O). Χρήσιμο σε θερμοκρασίες από -50°C έως +86°C. Μερικοί διαλύτες μεταβάλλουν το χρώμα του CoCl ₂ (ακετόνη, αλκοόλες, πυριδίνη κλπ).
CaCl ₂	6 H ₂ O	Πολύ γρήγορο	Όχι πολύ αποτελεσματικό και κατάλληλο μόνο για υδρογονάνθρακες και αλκυλαλογονίδια (σχηματίζει σύμπλοκα ή αντιδρά με πολλές άζω ή όξο ενώσεις)
MgSO ₄	7 H ₂ O	Γρήγορο	Γενικά άριστο ξηραντικό. Πολύ αδρανές αλλά μπορεί να είναι ελαφρά όξινο (να αποφεύγεται σε ουσίες πολύ ευαίσθητες σε οξέα). Μπορεί να διαλύεται σε μερικούς οργανικούς διαλύτες.
Molecular Sieves 4A	Υψηλή	Γρήγορο	Πολύ αποτελεσματικό. Απαιτείται προξήρανση με ένα πιο κοινό ξηραντικό.
Na ₂ SO ₄	10 H ₂ O	Αργό	Επίσης τα Sieves 3A είναι εξαιρετικά. Πολύ ήπιο, φθηνό, αργό, μεγάλης ικανότητας, κατάλληλο για χονδρική προξήρανση, αλλά μην θερμανθεί το διάλυμα.
K ₂ CO ₃	2 H ₂ O	Γρήγορο	Καλό για εστέρες, νιτρίλια, κετόνες και ιδιαίτερα αλκοόλες. Μην χρησιμοποιείτε με όξινες ουσίες.
NaOH, KOH	Πολύ υψηλή	Γρήγορο	Ισχυρό, αλλά μόνο για αδρανή διαλύματα, όπου το ξηραντικό μένει αδιάλυτο. Ιδιαίτερα καλό για αμίνες.
H ₂ SO ₄	Πολύ υψηλή	Γρήγορο	Πολύ αποτελεσματικό. Μόνο για κεκορεσμένους ή ακόρεστους υδρογονάνθρακες ή αλογονίδια(μετακινεί ολεφίνες και άλλες «βασικές» ενώσεις).
Alumina ή Silica Gel	Πολύ υψηλή	Γρήγορο	Ιδιαίτερα καλό για υδρογονάνθρακες. Πρέπει να κονιορτοποιείται. Ενεργοποιείται μετά την χρήση του με θέρμανση (300° για SiO ₂ , 500° για Al ₂ O ₃)
^α moles H ₂ O/moles ξηραντικής ουσίας (maximum)			
^β σχετική ταχύτητα			

Molecular Sieves

Είναι συνθετικοί ζεόλιθοι με μέγεθος πόρων ικανό να απορροφά εκλεκτικά μόρια μικρού μεγέθους.

Τύπος	Μέγεθος πόρου (Α)	Σχόλια
-------	-------------------	--------

3A	3	Απορροφά H ₂ O, NH ₃ , κατάλληλο για ξήρανση πολικών υγρών.
4A	4	Απορροφά H ₂ O, EtOH, H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ . Κατάλληλο για ξήρανση μη πολικών υγρών και αερίων.
5A	5	Απορροφά n-C ₄ H ₉ OH και n-C ₄ H ₁₀ , όχι ισοενώσεις και δακτύλιους C ₄ ή μεγαλύτερους.
10X	8	Απορροφά υψηλά διακλαδισμένους υδρογονάνθρακες και αρωματικά, κατάλληλο για καθαρισμό και ξήρανση αερίων.
13X	10	Απορροφά di-n-βουτυλαμίνη, όχι tri-n-βουτυλαμίνη. Ιδιαίτερα καλό για ξήρανση εξαμεθυλ-φωσφοραμιδίου. [(CH ₃) ₂ N] ₃ PO.

Ψυκτικά Μίγματα

100 μέρη πάγου	+ 20 μέρη NaCO ₃	-2°C
100 μέρη πάγου	+ 30 μέρη NaCl	-11°C
100 μέρη πάγου	+ 50 μέρη NaNO ₃	-18°C
100 μέρη πάγου	+ 150 μέρη CaCl ₂	-49°C
Ξηρός πάγος	+ ακετόνη ή ισοπροπυλική αλκοόλη	-78°C
Υγρό άζωτο		-180°C

ΤΕΤΡΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Η γραπτή επικοινωνία είναι η πιο σημαντική μέθοδος με την οποία ένας χημικός μεταδίδει την δουλειά του στην επιστημονική κοινότητα. Η λειτουργία αυτή ξεκινάει με την αναφορά σε ένα τετράδιο εργαστηρίου. Η προετοιμασία των επιστημονικών δημοσιεύσεων σε περιοδικά ή άρθρων που παρουσιάζονται σε επιστημονικές συναντήσεις - συνέδρια κλπ, πηγάζει από τις πληροφορίες που προέρχονται από πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρονται στο εργαστηριακό τετράδιο. Ειδικά για τους χημικούς στη βιομηχανία είναι ιδιαίτερα σοβαρό στην περίπτωση που χρειάζεται κάλυψη για λήψη πατέντας.

Είναι πολύ σημαντικό οι μελλοντικοί επιστήμονες, σε οποιαδήποτε πεδίο, να μάθουν την τέχνη να κάνουν λεπτομερή αναφορά της εργασίας τους. Ένα εργαστηριακό τετράδιο περιέχει όλες τις πληροφορίες - κλειδιά, ώστε η εργασία που περιγράφεται, να μπορεί να επαναληφθεί επακριβώς από κάποιον άλλο, είτε μελλοντικό φοιτητή, είτε επιστήμονα.

Τι πρέπει να περιέχει κάθε εργαστηριακή αναφορά:

1. Ημερομηνία εκτέλεσης του πειράματος
2. Τίτλο πειράματος
3. Σκοπό της αντίδρασης
4. Σχήμα της αντίδρασης-Μηχανισμός αντίδρασης
5. Πίνακα αντιδρώντων και προϊόντων
6. Λεπτομέρειες της πορείας της αντίδρασης
7. Μετρήσεις-Αποτελέσματα-Συμπεράσματα
8. Πιθανές βιβλιογραφικές αναφορές για το προϊόν ή την πορεία
9. Αναλυτικά ή φασματογραφικά στοιχεία, αν υπάρχουν.

Ειδικά στο σημείο 6 είναι υποχρέωση του φοιτητή να αναφέρει τις ποσότητες των αντιδρώντων, την συσκευή που χρησιμοποίησε, πειραματικές συνθήκες και την μέθοδο απομόνωσης του προϊόντος. Οποιαδήποτε μεταβολή στο χρώμα ή τη θερμοκρασία θα πρέπει να αναφέρονται προσεκτικά. Μια από τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν έναν σωστό χημικό είναι η υπομονή - επιμονή και η παρατηρητικότητα του.

Επιπλέον για τη σωστή τήρηση του τετραδίου:

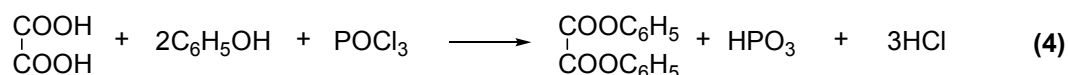
1. Πιο κατάλληλα είναι τα τετράδια με χοντρό τετράδιο.
2. Οι σελίδες να είναι αριθμημένες.
3. Κάθε αριστερή σελίδα να χρησιμοποιείται για σημειώσεις, υπολογισμούς κλπ και η δεξιά για την αναφορά.
4. Η αναφορά να είναι καθαρογραμμένη.
5. Σε βιομηχανικά ερευνητικά εργαστήρια απαιτείται και η υπογραφή στο τέλος του πειράματος.
6. Οι αναφορές να είναι γραμμένες με σαφήνεια και οργάνωση, ώστε οποιοσδήποτε πρόκειται να επαναλάβει το πείραμα να μην δυσκολεύεται.

Παρακάτω παρουσιάζεται μια λεπτομερής γραπτή αναφορά σαν παράδειγμα για το τετράδιό σας.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΣΕ ΕΝΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΤΕΤΡΑΔΙΟ

16 Αυγούστου 1985 (1)

Παρασκευή διφαινυλ-εστέρα ηλεκτρικού οξέος (2)



Όπου απαιτείται μηχανισμός αντίδρασης πρέπει να γράφεται αναλυτικά μετά την αντίδραση.

Ο διφαινυλεστέρας του ηλεκτρικού οξέος παρασκευάζεται σαν ένα παράδειγμα μιας σειράς εστέρων δικαρβοξυλικών οξέων, που πρόκειται να μελετηθούν. (3)

Η πορεία αυτή βασίζεται στην βιβλιογραφική αναφορά:

Daub, G. H.; Johnson, W. S. "Organic Syntheses" Wiley, New York, 1963; Collect. Vol. IV, p. 390.

(8)

(5)

Ένωση	M.B.	Βάρος ή όγκος	mmol	σ.τ. (°C)	σ.ζ. (°C)
ηλεκτρικό οξύ	118,09	118mg	1	182	
Φαινόλη	94,4	188mg	2		182
Οξυχλωρίδιο του φωσφόρου	153,33	84ml	0,9		105,3
Διφαινυλεστέρας ηλεκτρικού οξέος	270,29				121

(6)

Σε σφαιρική φιάλη των 3,0ml, που είναι εφοδιασμένη με μικρό μαγνητικό αναδευτήρα και κάθετο ψυκτήρα που φέρει ξηραντικό σωλήνα με CaCl₂, προστέθηκαν 118mg (1mmol) ηλεκτρικού οξέος, 188mg (2mmol) φαινόλης και 84ml (0,9mmol) POCl₃. Το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 115°C με ελαιόλουτρο επί 1,5 ώρες. Η αντίδραση έγινε στην απαγωγό εστία διότι παράγεται αέριο HCl κατά την πρόοδο της αντίδρασης. Ο ξηραντικός σωλήνας μετακινήθηκε για να προστεθεί από την κορυφή του ψυκτήρα τολουόλιο 0,5ml με μια πιπέττα Pasteur και μετά ξανατοποθετήθηκε. Το μίγμα μετά θερμάνθηκε για 1 ώρα επιπλέον στους 115°C.

Το θερμό διάλυμα του τολουολίου διαχωρίστηκε από το κόκκινο με μορφή σιροπιού υπόλειμμα του φωσφορικού οξέος με μια πιπέττα Pasteur. Το εκχύλισμα του τολουολίου διηθήθηκε από διηθητικό χαρτί γρήγορης ροής και το διήθημα συλλέχθηκε σε μια κωνική φιάλη των 10ml.

Το φωσφορικό οξύ στη συνέχεια εκχυλίστηκε δύο φορές από 1,0ml θερμού τολουολίου τη φορά. Τα εκχυλίσματα αυτά συλλέχθηκαν με πιπέτα Pasteur, διηθήθηκαν και το διήθημα τοποθετήθηκε στην ίδια κωνική φιάλη. Τα διαλύματα αυτά του τολουολίου συμπυκνώθηκαν μέχρι όγκου περίπου 0,6ml με θέρμανση σε ελαιόλουτρο (7). Το ανοιχτοκίτρινο υγρό υπόλειμμα αφέθηκε να ψυχθεί στη θερμοκρασία δωματίου. Ο διφαινυλεστέρας του ηλεκτρικού οξέος απομονώθηκε με μορφή άχρωμων κρυστάλλων. Το στερεό απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό με φιάλη Buchner και ξεπλύθηκε τρεις φορές από 0,5ml ψυχρού διαιθυλεστέρα. Το προϊόν τοποθετήθηκε σε ένα κρυσταλλωτήριο για να ξηρανθεί την νύχτα.

(7) Απόδοση: 181ml (67%) προϊόντος με σ.τ. 120-121 °C.

(8) (Θεωρητικό σ.τ. 121 °C, "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 60th ed; CRCpress: Boca Raton, FL, 1979#s 197, p. C-501).

(9) Το φάσμα IR δείχνει τις αναμενόμενες κορυφές για την ένωση (εδώ μπορεί να παρατεθεί το φάσμα σε μια ξεχωριστή σελίδα του τετραδίου).

1. Γράψτε την εξίσωση της αντίδρασης π.χ.

	C_4H_9OH	+	CH_3COOH	→	$CH_3COOC_4H_9 + H_2O$
Μορ. Βάρος	74		60		116
Αριθμός Moles	1		1		1
Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν	74g 1mol		180g 3moles		108g

2. Προσδιορίστε το αντιδρόν με την μικρότερη αναλογία.

Στην περίπτωση αυτή είναι η βουτυλική αλκοόλη.

3. Υπολογίστε τη θεωρητική απόδοση του προϊόντος βάσει του συστατικού με την μικρότερη αναλογία.

Στην περίπτωση μας συνάγεται ότι λαμβάνοντας 1mol αλκοόλης παράγεται 1mol εστέρος δηλ. η θεωρητική απόδοση είναι 116g. εστέρος.

4. Προσδιορίστε την πραγματική (πειραματική) απόδοση.

Στο παράδειγμα παράγονται 108g. εστέρος.

5. Υπολογίστε την εκατοστιαία απόδοση δηλ.

$$\% \text{ απόδοση} = 108 / 116 \times 100 = 93\%$$

Στόχος σας σε κάθε αντίδραση στο εργαστήριο θα είναι η μεγαλύτερη δυνατή απόδοση σε προϊόν.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

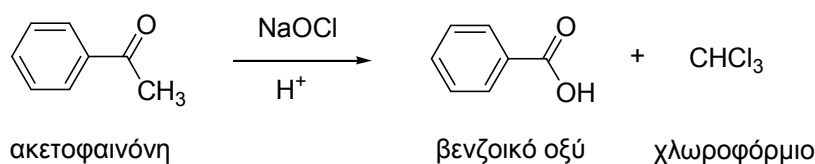
Θεωρητική ποσότητα (προϊόντος ή αντιδρώντος που βρίσκεται σε αναλογία αντίδρασης) μιας αντίδρασης είναι το ποσό του προϊόντος (σε g ή moles) που θα παίρναμε σε ιδανικές συνθήκες, δηλ. αν η ισορροπία της αντίδρασης ήταν τελείως μετατοπισμένη προς τα δεξιά, δεν υπήρχαν παραπροϊόντα και αν δεν υπήρχαν απώλειες κατά την απομόνωση και τον καθαρισμό.

ΠΕΙΡΑΜΑ 1

ΑΛΟΦΟΡΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Η γνωστή αλοφορμική αντίδραση συχνά χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της παρουσίας μιας μεθυλο-κετόνης (ή ενώσεων που μπορούν να οξειδωθούν σε μεθυλοκετόνες όπως R-CH(OH)-CH₃). Επίσης η αντίδραση αυτή είναι συνθετικά χρήσιμη για την παρασκευή οργανικών οξέων.

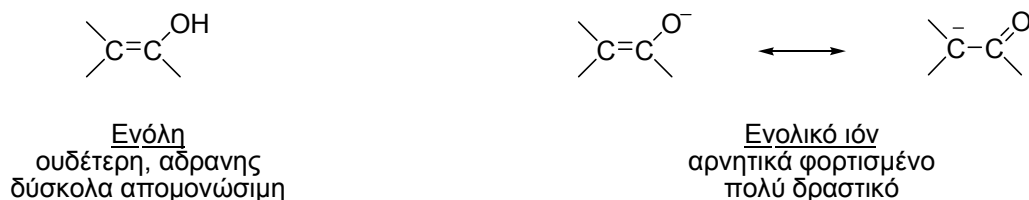
Περιλαμβάνει αντίδραση της α-μεθυλοκετόνης με ένα αλογόνο σε αλκαλικό περιβάλλον.



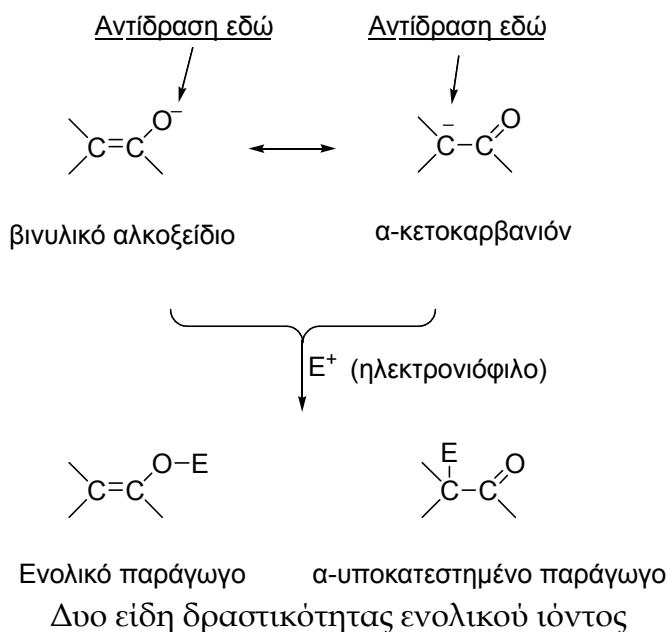
Το αρχικό στάδιο είναι ο σχηματισμός ενός ενολικού ενδιάμεσου ιόντος, το οποίο στην συνέχεια αντιδρά γρήγορα με το αλογόνο.

Τα ενολικά ιόντα είναι γενικά πολύ πιο χρήσιμα από τις ενόλες διότι:

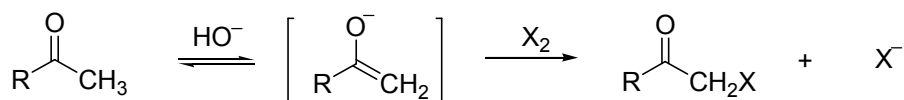
1. είναι απομονώσιμα (σχηματίζονται εύκολα από τις καρβονυλοενώσεις παρουσία ισχυρής βάσης)
2. πολύ πιο δραστικά από τις ενόλες. Αυτό διότι φέρουν ένα πλήρες αρνητικό φορτίο που τα κάνει πιο πυρηνόφιλα από τις ουδέτερες ενόλες. Επομένως η α-θέση των ενολικών ιόντων είναι πολύ δραστική με ηλεκτρονιόφιλα.



Γενικά τα ενολικά ιόντα αντιδρούν σαν καρβανιόντα και δίδουν α-υποκατεστημένες καρβονυλοενώσεις.



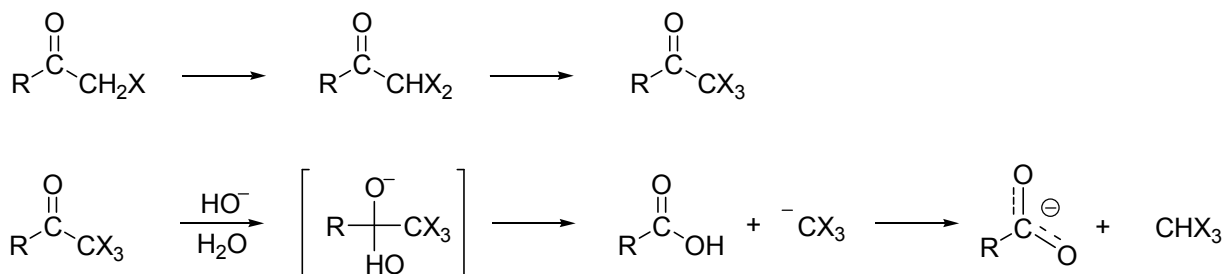
Στην αλοφορμική αντίδραση το αρχικά σχηματιζόμενο ενολικό ιόν αντιδρά με το αλογόνο και δίδει την α-μονοαλογονωμένη κετόνη.



Το προϊόν R-CO-CH₂X είναι πιο όξινο από το αρχικό R-CO-CH₃ λόγω του ηλεκτρονιόφιλου επαγωγικού φαινομένου του αλογόνου. Επομένως μετατρέπονται γρήγορα σε ενολικά ιόντα και αυτά αλογονώνονται.

Εάν χρησιμοποιηθεί περίσσεια βάσης και αλογόνου, τότε οι μεθυλοκετόνες τριαλογονώνονται και μετά διασπώνται με βάση την αλοφορμική αντίδραση.

Η αλοφορμική αντίδραση μετατρέπει μεθυλοκετόνες σε καρβοξυλικά οξέα και ένα αλοφόρμιο (CHCl₃, CHBr₃, CHI₃). Ιδιαίτερα το ιωδοφόρμιο, CHI₃, είναι στερεό, κρυσταλλικό, κίτρινο που καθιζάνει από το διάλυμα της αντίδρασης. Γι' αυτό η ιωδοφορμική αντίδραση χρησιμοποιείται σαν τεστ για την ανίχνευση α-μεθυλοκετονών.



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΟΞΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ-ΙΩΔΟΦΟΡΜΙΟΥ

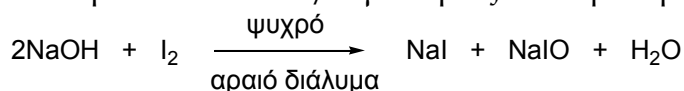
Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης του πειράματος: 1.5 ώρες



Ενώση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
ακετόνη	58,08	0,6ml	8,18	56		0,791
NaOH 10%	40	14ml	35			
ιωδοφόρμιο	393,73				120-123	4,008
I ₂	253,8					

Σε ποτήρι των 200 ml που περιέχει μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 10 ml απεσταγμένο H₂O και 0,6 ml ακετόνης. Προστίθενται 14 ml διαλύματος NaOH 10% w/v. Στη συνέχεια προστίθενται με πιπέττα, υπό ανάδευση, σταγόνες ιωδίου σε KI έως ότου το μίγμα πάρει μόνιμα το βαθύ χρώμα του ιωδίου (το διάλυμα παρασκευάζεται διαλύοντας 20 g KI και 10 g I₂ σε 100 ml νερό). Μετά από λίγο αρχίζει η κρυστάλλωση του ιωδοφορμίου, που έχει χαρακτηριστικό έντονο κίτρινο χρώμα.

Συλλέγεται το ίζημα με διήθηση σε χωνί Buchner, ξεπλένεται με απεσταγμένο νερό και 2-προπανόλη. Οι κρύσταλλοι ξηραίνονται σε διηθητικό χαρτί και ανακρυσταλλώνονται από 2-προπανόλη. Σε κωνική φιάλη των 50 ml βάζουμε την ποσότητα του ιωδοφορμίου που πήραμε από την διήθηση και 5 ml 2-προπανόλη. Σε δεύτερη κωνική τοποθετούμε 15 ml 2-προπανόλης και θερμαίνουμε τις δύο κωνικές. Το διάλυμα γίνεται καφέ λόγω του ιωδίου που ελευθερώνεται. Το διάλυμα ψύχεται σε παγόλουτρο και στην συνέχεια προστίθενται σταγόνες από ψυχρό διάλυμα NaOH 5% w/v για την εξουδετέρωση του ιωδίου.



Το μίγμα διηθείται και απομονώνεται το ιωδοφόρμιο. Το ίζημα εκπλένεται με πετρελαϊκό αιθέρα, ξηρένεται και υπολογίζεται η απόδοση και μετράται το σημείο τήξης.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Σε 20 ml διαλύματος ακετόνης 6% (v/v) προσθέτουμε 30 ml διαλύματος NaOH 12 % (w/v). Στην συνέχεια προσθέτουμε σιγά σιγά I₂ μέχρι το διάλυμα να αποκτήσει το χρώμα του ιωδίου. Αν η απόδοση της αντίδρασης είναι 80 %:

α) Πόσα g CHI₃ θα σχηματιστούν;

β) Μετά την απομόνωση του CHI₃ στο υδατικό διάλυμα υπάρχει και αιθανικό νάτριο (aq). Με ποια διαδικασία θα μπορέσετε να απομονώσετε τα αιθανικό οξύ σε καθαρή μορφή;

Δίνεται T_b^ο CH₃COOH=118°C και T_b^ο H₂O=100°C

2. Προτείνετε ένα μηχανισμό για το δεύτερο στάδιο της αλοφορμικής αντίδρασης, δηλ. τη διάσπαση του ενδιάμεσου τριαλογονομεθυλοκετόνης σε ιόν καρβοξυλίου και αλοφόρμιο. Τι γενικό είδος αντίδρασης καρβονυλομάδος περιλαμβάνεται;

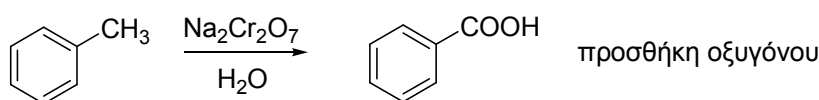
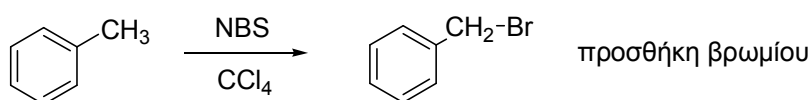
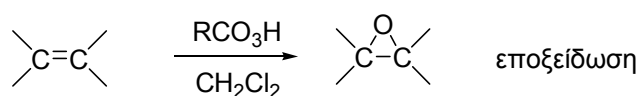
3. Το τεστ ιωδοφορμίου, όπως είδαμε στο πείραμα, δίδει θετικά αποτελέσματα εκτός από τις μεθυλοκετόνες και με ενώσεις που περιέχουν την ομάδα $-C(OH)-CH_3$. Αυτό οφείλεται στην οξείδωση της αλκοόλης σε μεθυλοκετόνη. Γράψτε μια εξίσωση ισορροπίας για την μετατροπή αυτής της δευτεροταγούς αλκοολικής ομάδας σε μια μεθυλοκετόνη παρουσία I_2 και $NaOH$. Προσδιορίστε τι οξειδώνεται και τι ανάγεται.

ΠΕΙΡΑΜΑ 2

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΒΕΝΖΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΜΑΓΓΑΝΙΚΟ ΚΑΛΙΟ

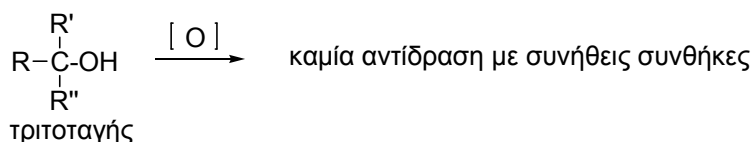
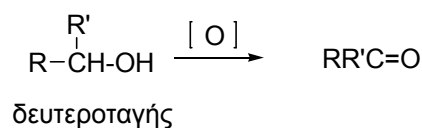
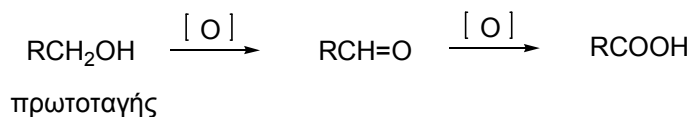
Στην οργανική χημεία αναγωγή ορίζεται η πρόσληψη δύο ηλεκτρονίων από ένα άτομο και οξείδωση η απώλεια ηλεκτρονίων από ένα άτομο.

Στην οργανική χημεία συχνά είναι δύσκολο να αποφασίσεις εάν ένα άτομο κερδίζει ή χάνει ηλεκτρόνια στη διάρκεια μιας αντίδρασης με αποτέλεσμα οι όροι οξείδωση και αναγωγή να έχουν λιγότερο ακριβείς έννοιες. Μια αναγωγή σε οργανικά μόρια είναι μια αντίδραση στην οποία είτε προστίθενται υδρογόνο ή απομακρύνεται ένα ηλεκτραρνητικό στοιχείο (οξυγόνο, άζωτο, ή αλογόνο) από ένα μόριο. Αντίστροφα, μια οξείδωση στην οργανική χημεία είναι μια αντίδραση στην οποία είτε μετακινείται υδρογόνο ή προστίθενται ένα ηλεκτραρνητικό στοιχείο σε ένα μόριο.



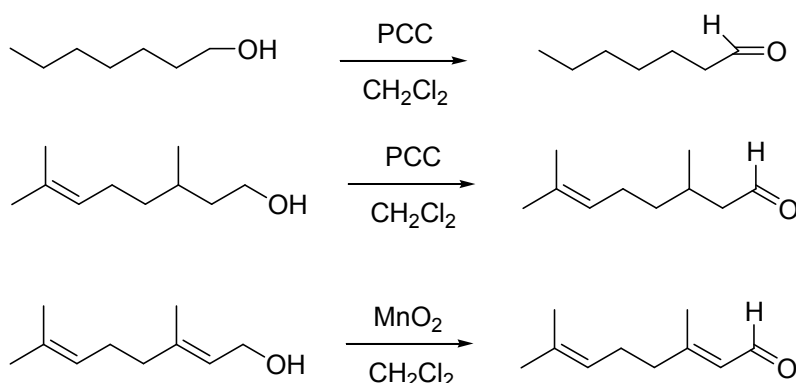
ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ

Η πιο σημαντική αντίδραση των αλκοολών είναι η οξείδωση τους προς καρβονυλικές ενώσεις. Οι πρωτοταγείς αλκοόλες δίνουν ως προϊόν αλδεΐδες ή καρβοξυλικά οξέα. Οι δευτεροταγείς δίνουν κητόνες, ενώ οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν αντιδρούν με τα περισσότερα οξειδωτικά αντιδραστήρια εκτός από πολύ δραστικές συνθήκες στα οποίες πραγματοποιείται πρώτα διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας (όπου [O]=ισχυρό οξειδωτικό μέσο).



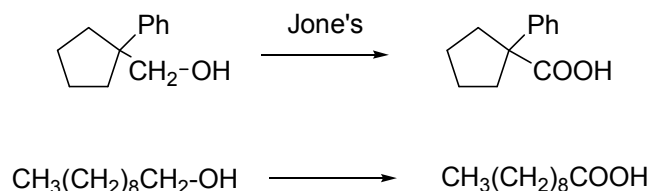
Η οξείδωση πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών μπορεί να γίνει με ένα μεγάλο αριθμό αντιδραστηρίων περιλαμβανομένων των : KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 και αραιό HNO_3 .

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται είτε σε αλδεύδες ή σε καρβοξυλικά οξέα, ανάλογα με την επιλογή του οξειδωτικού αντιδραστηρίου και τις συνθήκες αντίδρασης. Ίσως η καλύτερη μέθοδος για παρασκευή αλδεύδων από πρωτοταγείς αλκοόλες σε εργαστηριακή κλίμακα είναι με τη χρήση του pyridinium chlorochromate (PCC), $\text{C}_5\text{H}_6\text{NCrO}_3\text{Cl}$. Αυτό το αντιδραστήριο ανακαλύφθηκε το 1975 και τώρα χρησιμοποιείται ευρέως. Ένα ακόμα αντιδραστήριο εκλεκτικής οξείδωσης πρωτοταγών αλλυλικών αλκοολών σε αλδεύδες ευρείας χρήσης είναι το MnO_2 .

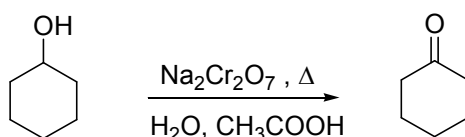


Τα περισσότερα οξειδωτικά όπως το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) σε υδατικό θεικό οξύ (αντιδραστήρια Jones') οξειδώνουν πρωτοταγείς αλκοόλες σε καρβοξυλικά οξέα.

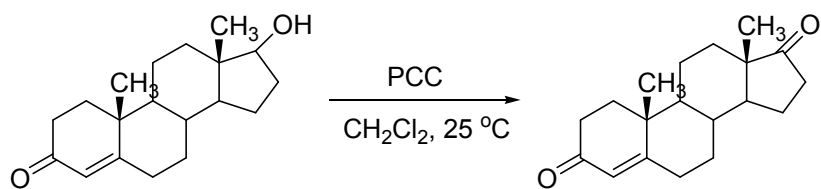
Στην οξείδωση Jones' αλδεύδες σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα αλλά δεν μπορούν συνήθως να απομονωθούν διότι οξειδώνονται περαιτέρω αμέσως.



Για ευρείας κλίμακας οξειδώσεις χρησιμοποιείται το διχρωμικό νάτριο σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος.

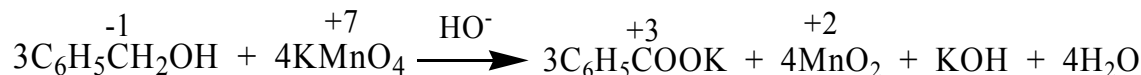


Για πιο ευαίσθητες αλκοόλες χρησιμοποιείται το PCC ή το Jones' αντιδραστήριο δεδομένου ότι οι αντιδράσεις είναι ηπιότερες και γίνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όλες αυτές οι οξειδώσεις γίνονται με μηχανισμό E2 (προτεινόμενος μηχανισμός).



ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΒΕΝΖΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ ΣΕ ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ ΜΕ ΥΠΕΡΜΑΓΓΑΝΙΚΟ ΚΑΛΙΟ ΣΕ ΒΑΣΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 3 εργαστηριακές ώρες. Το πείραμα αυτό παρουσιάζει την οξείδωση μιας αρωματικής αλκοόλης προς καρβοξυλικό οξύ.



Φυσικές ιδιότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
Βενζυλική αλκοόλη	108	2 ml	19			1.045
KMnO ₄	158	6 g	38			
NaOH 10%w/v		20 ml				

Σε σφαιρική ή κωνική φιάλη των 250 ml τοποθετούμε 6 g υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄), 50 ml νερού, 2 ml βενζυλικής αλκοόλης και 10 ml NaOH 10% w/v. Αναδεύουμε ισχυρά για περίπου 20 λεπτά και στην συνέχεια θερμαίνουμε την φιάλη για 30 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση.

Μετά την θέρμανση προσθέτουμε σταγόνες αιθανόλης με προσοχή ώστε να αναχθεί η περίσσεια του KMnO₄ σε MnO₂. Το μίγμα ψήχεται σε παγόλουτρο. Διηθούμε υπό κενό και στην συνέχεια κάνουμε έκπλυση με ψυχρό νερό δύο φορές. Στην συνέχεια συλλέγουμε το διήθημα το οποίο περιέχει το άλας του βενζοϊκού οξέος. Ακολουθεί οξόνιση του διαλύματος προσθέτοντας σιγά - σιγά πυκνό HCl (37% w/w) μέχρι το διάλυμα να γίνει όξινο. Το βενζοϊκό οξύ αποβάλλεται σαν ίζημα. Το ίζημα που σχηματίζεται (ακάθαρτο βενζοϊκό οξύ) μεταφέρεται σε χωνί και διηθείτε υπό κενό. Το ίζημα εκπλένεται με ψυχρό νερό δύο φορές.

Κάνουμε ανακρυστάλλωση με νερό. Διηθούμε υπό κενό και κάνουμε δυο εκπλύσεις του ιζήματος πάνω στο χωνί με ψυχρό νερό. Αφήνουμε το ίζημα για περίπου δέκα λεπτά πάνω στο χωνί μέχρι να γίνει η ξήρανση του. Η ξήρανση ολοκληρώνεται σε ξηραντήρα κενού ή στο φούρνο. Ζυγίζουμε και προσδιορίζουμε το σημείο τήξης (122,5 °C). Υπολογίστε την απόδοση της αντίδρασης.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις πλήρης οξείδωσης των CH₃OH, HCH=O, CH₃CH₂OH, CH₃CH(OH)CH₃ και (CH₃)₂CHCH₂OH με KMnO₄ παρουσία CH₃COOH.
2. Να γραφούν τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων πλήρης οξείδωσης των HOCH₂CH₂OH, HOCH₂CH=O, και (CH₃)₂C=CHCH(OH)CH₃ με KMnO₄ και με PCC.
3. Σε τρία διαφορετικά δοχεία χωρίς ετικέτα περιέχονται στο κάθε ένα ξεχωριστά μία πρωτοταγή, μία δευτεροταγή και μία αλλυλική αλκοόλη. Περιγράψτε τα οξειδωτικά

αντιδραστήρια που θα χρησιμοποιήσετε καθώς και οποιοδήποτε άλλο αντιδραστήριο για να βρείτε ποια αλκοόλη περιέχεται σε κάθε δοχείο.

4. Σε σφιαρική φιάλη τοποθετούνται 2 ml βενζυλικής αλκοόλης ($d=1.045\text{g/ml}$), 11g KMnO_4 και περίσσεια διαλύματος KOH . Μετά το τέλος της αντίδρασης προστίθεται περίσσεια διαλύματος HCl και παράγονται 1,5 g βενζοϊκού οξέος. Να υπολογιστεί η απόδοση τη αντίδρασης.

ΠΕΙΡΑΜΑ 3

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ
ΣΕ ΚΕΚΟΡΕΣΜΕΝΟ ΑΝΘΡΑΚΑ S_N²

Οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης σε πρωτοταγή και δευτεροταγή άνθρακα, που φέρει μια αποχωρούσα ομάδα έχουν δύο μηχανιστικά χαρακτηριστικά:

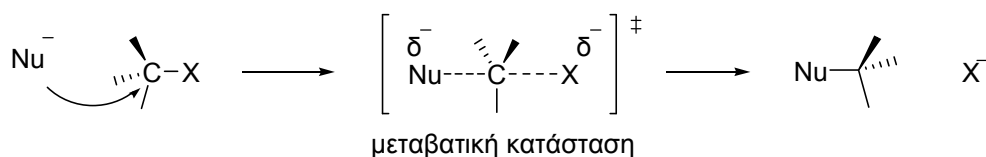
1. Γίνονται με πλήρη αναστροφή της στερεοχημείας στο χειρόμορφο κέντρο άνθρακος.
2. Ακολουθούν κινητική δευτέρας τάξεως με νόμο ταχύτητας.

$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{R}_x][\text{Nu}:^-]$$

Ο μηχανισμός της S_N² αντίδρασης είναι ο παρακάτω:

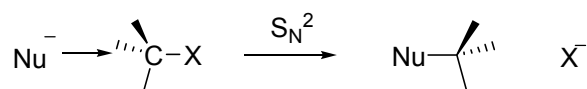
Το πυρηνόφιλο Nu:⁻ χρησιμοποιεί το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του για να προσβάλλει το αλκυλαλογονίδιο 180° μακριά από το αλογόνο. Αυτό οδηγεί σε μια μεταβατική κατάσταση με ένα μερικώς σχηματισμένο δεσμό C-Nu και ένα μερικώς διασπασμένο δεσμό C-X.

Η στερεοχημεία στον άνθρακα αντιστρέφεται όταν ο δεσμός C-Nu σχηματισθεί πλήρως και το αλογόνο αποχωρεί με το ζεύγος ηλεκτρονίων από τον αρχικό δεσμό C-X.



Η αντίδραση συμβαίνει όταν ένα ηλεκτρονιακό ζεύγος του πυρηνόφιλου Nu:⁻ ωθεί την αποχωρούσα ομάδα X: με το δικό της ηλεκτρονιακό ζεύγος. Αυτό μπορεί να συμβεί μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης στην οποία ο νέος δεσμός Nu-X είναι μερικά σχηματισμένος, συγχρόνως με τον παλιό δεσμό C-X που είναι μερικά διασπασμένος και στον οποίο το αρνητικό φορτίο μοιράζεται μεταξύ του εισερχόμενου πυρηνόφιλου και της εξερχόμενης αποχωρούσας ομάδας. Η μεταβατική κατάσταση πρέπει να έχει τους απομένοντες 3 δεσμούς σε ένα επίπεδο.

Η αναστροφή της στερεοχημείας μπορεί να παρομοιασθεί με μια ομπρέλα που γυρίζει ανάποδα λόγω του ανέμου:



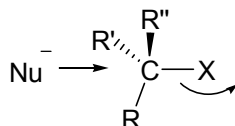
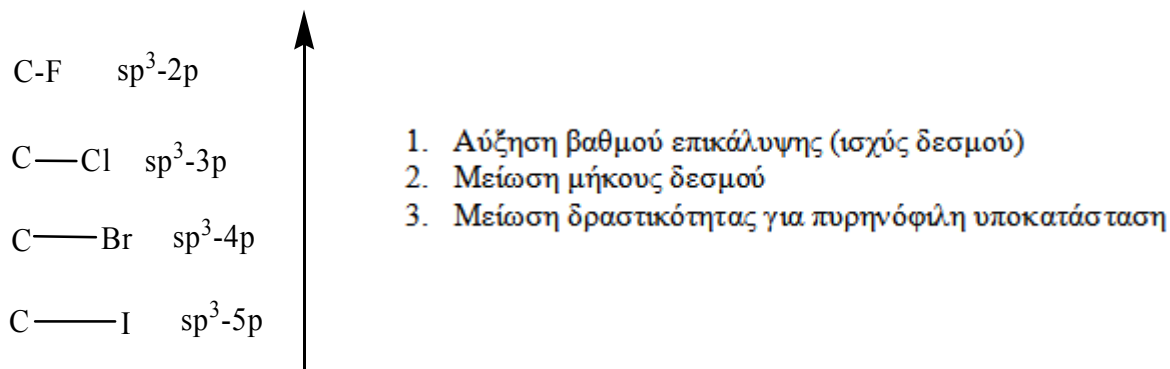
Ο μηχανισμός αυτός προτάθηκε από τους Hughes και Ingold και εξηγεί και τη δευτέρας τάξεως κινητική για τις S_N² αντιδράσεις. Η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο και είναι διμοριακή. Δύο μόρια (πυρηνόφιλο και αλκυλαλογονίδιο) συμμετέχουν στο στάδιο του οποίου η ταχύτητα μετράται.

Η αντίδραση μιας αντίδρασης S_N² επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες:

1. Φύση υποστρώματος: Εάν στο υπόστρωμα υπάρχουν ογκώδεις υποκαταστάτες, τότε 1) το άτομο του άνθρακα είναι στερεοχημικά παρεμποδισμένο και δύσκολα προσβάλλεται

από ένα πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, 2) η μεταβατική κατάσταση είναι υψηλότερης ενέργειας διότι έχουν αυξηθεί η ηλεκτρονιακές απόσεις, 3) έχει μειωθεί το δ⁺ του άνθρακα λόγω του I⁺ των αλκυλίων και προσβάλλεται δύσκολα από το πυρηνόφιλο.

Ο δεσμός C-X δεν πρέπει να είναι πολύ ισχυρός (μικρή επικάλυψη) για να μπορεί να διασπαστεί εύκολα, π.χ. C-I.



όπου

R = R' = R'' = H,

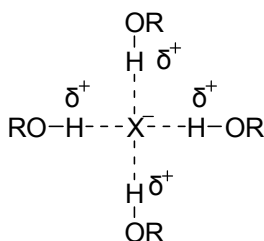
R = R' = R'' = άλκυλο

γρήγορη αντίδραση

αργή αντίδραση

Γι' αυτό το μεθυλοαλογονίδια είναι τα πιο δραστικά για S_N² αντιδράσεις και ακολουθούν τα μη υποκατεστημένα πρωτοταγή υποστρώματα: CH₃X > RCH₂X > R₂CHX > R₃CX με ίδιο αλογόνο.

2. Το είδος του διαλύτη: Οι πρωτικοί διαλύτες επιβραδύνουν την S_N² διότι ελαττώνουν την δραστικότητα πολλών πυρηνόφιλων με δεσμούς υδρογόνου.



Επιδιαλυτώμενο ανιόν με ελαττώμενη πυρηνοφιλικότητα

Πολικοί απρωτικοί διαλύτες συχνά χρησιμοποιούνται για την αύξηση της ταχύτητας σε S_N² αντιδράσεις π.χ. CH₃CN, DMF, DMSO, HMPA.

3. Η φύση του πυρηνόφιλου: Οτιδήποτε ουδέτερο άτομο ή αρνητικά φορτισμένο ιόν μπορεί να δράσει σαν πυρηνόφιλο, εφόσον διαθέτει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων. Η δραστικότητα διαφόρων πυρηνόφιλων διαφέρει και έχει μεγάλη σημασία ο διαλύτης στον

οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση. Χωρίς να είναι απόλυτα επακριβείς οι εξηγήσεις, μπορούν να αναφερθούν διάφοροι λόγοι:

- α. η πυρηνοφιλία μπορεί χονδρικά να παραλληλισθεί με τη βασικότητα. Δεδομένου ότι πυρηνοφιλία είναι ένα μέτρο της τάσης μιας βάσης κατά Lewis να συνδεθεί με ένα άτομο άνθρακος στην S_N^2 αντίδραση και βασικότητα είναι ένα μέτρο της τάσης μιας βάσης για ένα πρωτόνιο, είναι εύκολο να συσχετισθούν αυτά τα δυο είδη συμπεριφοράς.
- β. η πυρηνοφιλία συνήθως αυξάνει όσο προχωράμε προς τα κάτω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Έτσι HS^- είναι πιο πυρηνόφιλο από το HO^- ενώ στα αλογονίδια η σειρά δραστηριότητας είναι: $I^- > Br^- > Cl^-$, σε πρωτικό πολικό διαλύτη. Ενώ στην αέρια φάση ισχύει το αντίθετο.

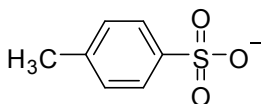
4. Η φύση της αποχωρούσας ομάδας. Καλύτερες αποχωρούσες ομάδες είναι αυτές που έχουν ασθενή δεσμό με τον άνθρακα, π.χ. C-I, καθώς και αυτές που μπορούν να σταθεροποιήσουν το αρνητικό φορτίο συνήθως με δομές συντονισμού (ή μεγαλύτερο μέγεθος στοιχείων ίδιας ομάδας). Δεδομένου ότι η σταθερότητα του ανιόντος σχετίζεται με την βασικότητα, μπορούμε να πούμε ότι οι καλύτερες αποχωρούσες ομάδες θα είναι οι ασθενέστερες βάσεις. Σημειώστε ότι οι ασθενέστερες βάσεις, που είναι οι πιο δραστικές σαν αποχωρούσες ομάδες, είναι ανιόντα που προέρχονται από τα ισχυρότερα οξέα.

ΠΙΝΑΚΑΣ: Συσχέτιση αποχωρούσας ομάδας με βασικότητα.

Τα ανιόντα ισχυρών οξέων είναι καλές αποχωρούσες ομάδες στην S_N^2 αντίδραση.

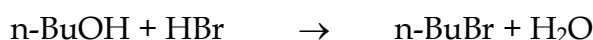
Αποχωρούσα ομάδα	pK_a συζυγούς οξέος	Σχετική δραστηριότητα
Παρατολουολοσουλφονυλο-*	-6,5	60.000
I^-	-9,5	30.000
Br^-	-9,0	10.000
Cl^-	-7,0	200
F^-	3,2	1
$CH_3CO_2^-$	4,8	~0
HO^-	15,7	~0
$CH_3CH_2O^-$	16	~0
H_2N^-	35	~0

*



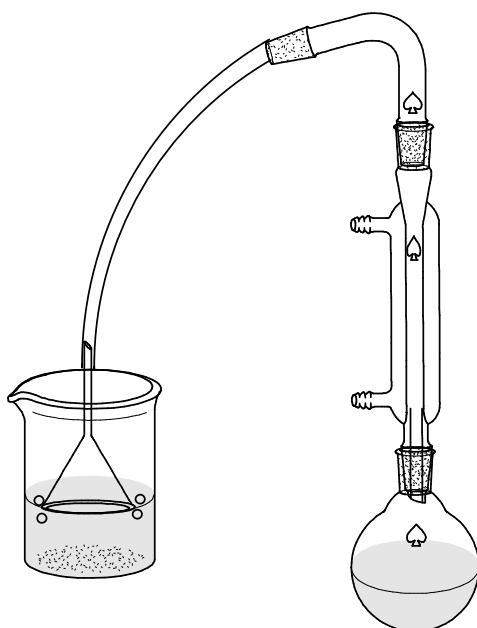
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ η-ΒΟΥΤΥΛΟΒΡΩΜΙΔΙΟΥ

Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 4 ώρες



Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
n-BuOH	74,12	8,0 ml	80,43	117,7	-90	0,810
NaBr	102,90	13.6 g	131,2		755	3,210
H ₂ SO ₄ 98%	98,08	15 ml σε 15 ml H ₂ O	276			1,840
n-BuBr	137,03			100-104	-112	1,276

Σε σφαιρική φιάλη των 100ml που φέρει κάθετο ψυκτήρα, εφοδιασμένο με παγίδα, όπως φαίνεται στο σχήμα, και μαγνητικό αναδευτήρα, προστίθενται 8 ml n-βουτυλικής αλκοόλης και 13.6 g NaBr άνυδρο. Η παγίδα που είναι συνδεδεμένη στην κορυφή του ψυκτήρα είναι απαραίτητη για την απορρόφηση των ατμών HBr. Χρειάζεται προσοχή, ώστε το χωνί να μην βυθίζεται στο διάλυμα NaOH περισσότερο από 1 ή 2mm από την επιφάνεια, για να μην υπάρχει κίνδυνος αναρρόφησης του διαλύματος στο ψυκτήρα.



Στη συνέχεια παρασκευάζεται ένα διάλυμα H₂SO₄ ως ακολούθως:

Σε 15 ml κρύου νερού, σε φιάλη των 100 ή 150ml, προστίθενται 15ml πυκνού H₂SO₄ σιγά-σιγά και με περιοδική ανάδευση. Προσοχή: Το οξύ θα προστεθεί στο νερό και όχι το αντίστροφο. Το θερμό αυτό διάλυμα του οξέος ψύχεται ρίχνοντας νερό της βρύσης γύρω από τη φιάλη και το ψυχρό αραιωμένο οξύ αποχύνεται με ένα χωνί στη φιάλη της αντίδρασης. Το όλο μίγμα αναδεύεται ισχυρά και μετά αρχίζει η ροή του νερού στον ψυκτήρα. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού υπό ανάδευση περίπου 1 ώρα με ένα ελαιόλουτρο. Στη συνέχεια το μίγμα ψήχεται με υδατόλουτρο και όταν σταματήσει ο βρασμός αφαιρείται η παγίδα και ο ψυκτήρας.

Απομόνωση προϊόντος

Προσθέτουμε 50 ml νερό και κάνουμε ανάδευση για την διάλυση των στερεών. Το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και προσθέτουμε 40 ml CH₂Cl₂.

Πραγματοποιείται εκχύλιση. Το ακάθαρμο βουτυλοβρωμίδιο (δηλ. η κάτω στιβάδα) διαχωρίζεται και η υδατική φάση εκχυλίζεται άλλη μία φορά με 30 ml διχλωρομεθανίου. Οι οργανικές στιβάδες συλλέγονται και μεταφέρονται σε ποτήρι στο οποίο προσθέτουμε 10 ml H₂SO₄ ίδιας συγκέντρωσης με το αρχικό. Κάνουμε ανακίνηση το φάσεων με σπάτουλα προσεχτικά. Μεταφέρεται το διάλυμα σε διαχωριστική χοάνη αφού προηγουμένως έχει ψηχτεί και διαχωρίζονται οι φάσεις. Η πάνω φάση είναι η οργανική. Κάνουμε δύο εκχυλίσεις με 20 ml περίπου κάθε φορά. Κάνουμε δύο εκχυλίσεις με προσοχή με NaHCO₃ 5 % w/v για την εξουδετέρωση της πιθανής περίσσειας του θεικού. Ακολουθεί μία τελευταία εκχύλιση με νερό 20 ml για να απομακρυνθούν τα άλατα. οξέος. Τέλος η οργανική στιβάδα μεταφέρεται σε μικρή κωνική φιάλη και ξηραίνεται με Na₂SO₄. Το διαυγές διάλυμα διηθείται και το διήθημα μεταφέρεται σε αποστακτική συσκευή όπου και αποστάζει καθαρό το προϊόν στους 99-103°C.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

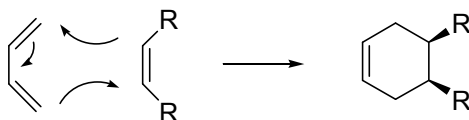
1. Γιατί χρησιμοποιείται για την αντίδραση πυκνό H₂SO₄;
2. Ποιο αντιδραστήριο σε καθένα από τα ακόλουθα ζεύγη είναι πιο πυρηνόφιλο; Εξηγείστε την επιλογή σας.
 α. (CH₃)₂N⁻ και (CH₃)₂NH β. (CH₃)₃B και (CH₃)₃N: γ. HO⁻ και HS⁻ (σε πολικό πρωτικό διαλύτη)
3. Να κατατάξετε τις παρακάτω οργανικές ενώσεις με αυξανόμενο χαρακτήρα για S_N² αντίδραση, σε ίδιο διαλύτη και με ίδιο πυρηνόφιλο:
 α. (CH₃)₃C-Br CH₃CH₂CH₂CH₂Br CH₃CH₂CHBrCH₃
 β. (CH₃)₂CHCHBrCH₃ (CH₃)₂CHCH₂Br (CH₃)₃CCH₂Br
 γ. CH₃CH₂CH₂OCH₃ CH₃CH₂CH₂OTos CH₃CH₂CH₂Br
4. Ποια από κάθε ζεύγος αντιδράσεων θα περιμένατε να προχωρεί γρηγορότερα;
 α. Η S_N² αντικατάσταση με Ιωδίδιο σε CH₃Cl ή σε CH₃-OTos
 β. Η S_N² αντικατάσταση με οξικό ανιόν σε βρωμοαιθάνιο ή βρωμοκυκλοεξάνιο.
5. Να προβλέψτε την στερεοχημεία των προϊόντων και να γράψετε το στερεοχημικό τους τύπο για την αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης του (*R*)-2-βρωμο-βουτανίου με τα πυρηνόφιλα: α. CN⁻, β. CH₃COO⁻ και γ. CH₃S⁻.
6. Να γίνει κατάταξη όλων των ισομερών με ΜΤ = C₄H₉Br κατά σειρά αυξανόμενης δραστηριότητας για S_N² αντίδραση με ίδιο πυρηνόφιλο, ίδιο διαλύτη και θερμοκρασία, με αιτιολόγηση.
7. Να κατατάξετε τις παρακάτω ενώσεις κατά αυξανόμενη σειρά δραστηριότητας για S_N² αντίδραση, με ίδιο πυρηνόφιλο, διαλύτη και θερμοκρασία.
 CH₃I, CH₃Cl, CH₃F, CH₃Br, με αιτιολόγηση.
8. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης του πειράματος που περιγράφεται παραπάνω.

ΠΕΙΡΑΜΑ 4

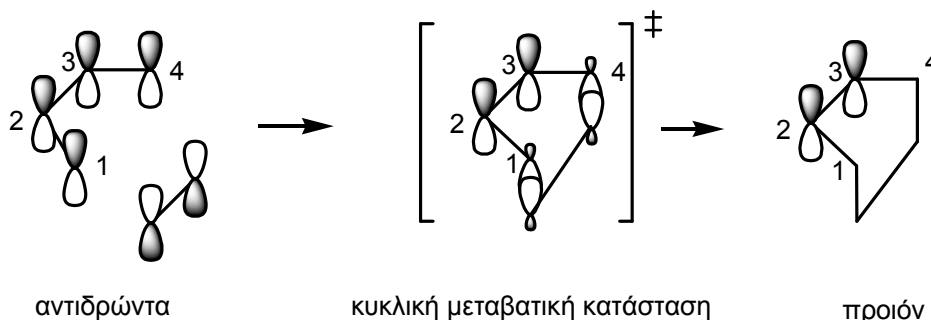
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ DIELS - ALDER

Η αντίδραση Diels-Alder είναι μια από τις σπουδαιότερες αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης στην Οργανική Χημεία και χρησιμοποιείται συχνά σαν κλειδί στην σύνθεση πολύπλοκων κυκλικών μορίων και φυσικών προϊόντων. Το 1950 απονεμήθηκε το Nobel Χημείας στους Otto Diels και Kurt Alder σαν αναγνώριση για την σπουδαία τους ανακάλυψη. Περιλαμβάνει την αντίδραση ενός συζυγιακού διενίου (4π-ηλεκτρονιακό σύστημα) με ένα αλκένιο-διενόφιλο (2π-ηλεκτρονιακό σύστημα), που έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός εξαμελούς δακτυλίου.

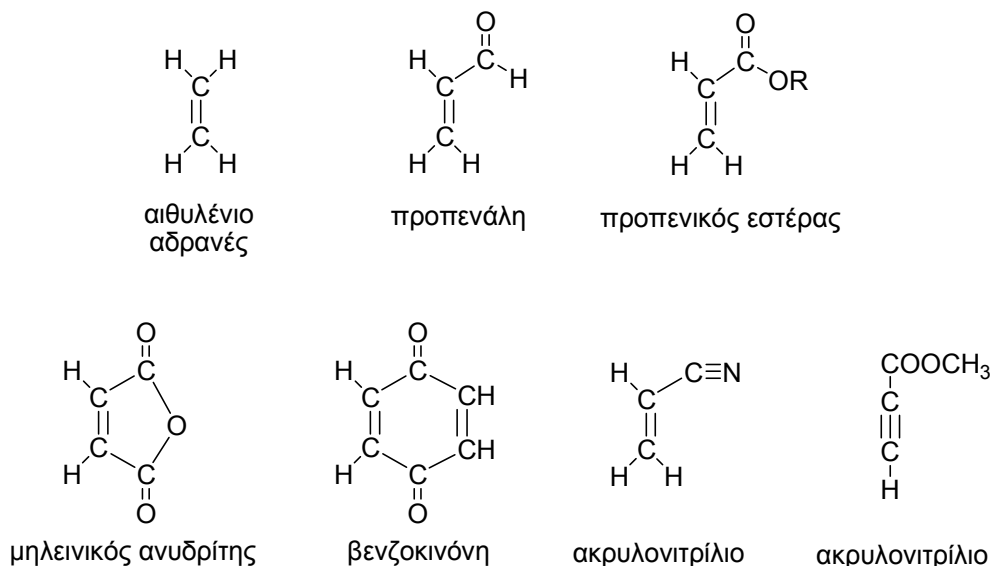
Η αντίδραση, όπως φαίνεται και στο σχήμα, είναι σύγχρονη (σε ένα στάδιο) και συμβαίνει με σ-επικάλυψη των 2p τροχιακών του αλκενίου-διενόφιλου με τα 2p τροχιακά των ανθράκων 1 και 4 του διενίου.



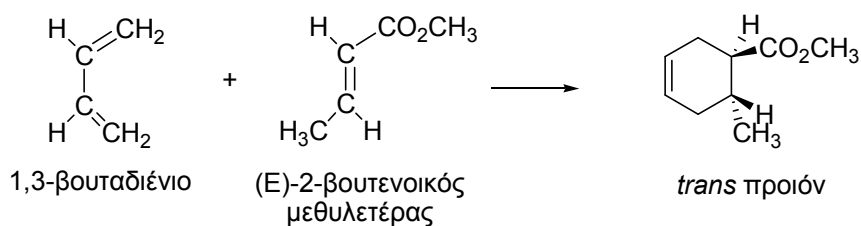
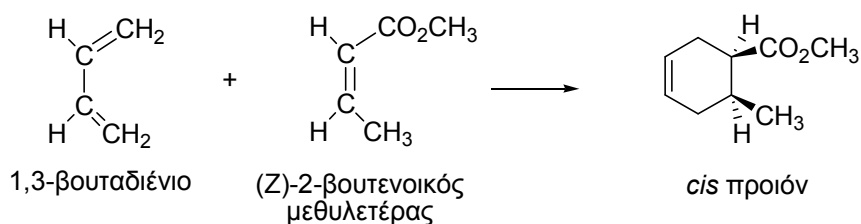
Κατά τη μεταβατική κατάσταση μετατρέπονται δυο π-δεσμοί των αντιδρώντων σε δυο νέους σ-δεσμούς με αλλαγή υβριδισμού δυο ανθράκων από sp^2 σε sp^3 .



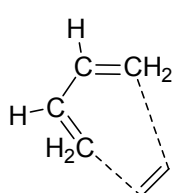
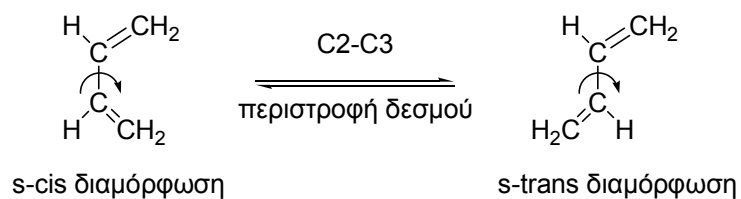
Η αντίδραση αυτή, που καλείται και (4+2) κυκλοπροσθήκη, γίνεται γρήγορα και σε υψηλές αποδόσεις εάν το αλκένιο - διενόφιλο φέρει υποκαταστάτες ηλεκτρονιόφιλες ομάδες και το διένιο ηλεκτρονιοδότες ομάδες. Έτσι α,β-ακόρεστοι εστέρες, κετόνες, νιτρίλια κλπ είναι εξαιρετικά διενόφιλα, ενώ το αιθυλένιο είναι φτωχό διενόφιλο και απαιτεί πολύ υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες για να αντιδράσει.



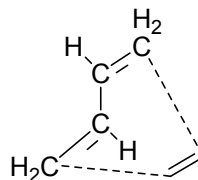
Η αντίδραση Diels-Alder είναι στερεοεκλεκτική: η στερεοχημεία του αρχικού διενίου διατηρείται στα προϊόντα. Έτσι αν γίνει μια αντίδραση με ένα *cis*-αλκένιο, παράγεται το *cis*-υποκατεστημένο κυκλοεξένιο. Αντίστροφα, Diels-Alder αντίδραση με *trans* αλκένιο δίδει *trans* υποκατεστημένο κυκλοεξενικό παράγωγο.



Ένα διένιο για να μπορεί να δώσει Diels-Alder αντίδραση θα πρέπει να μπορεί να πάρει *s-cis* μορφή οι ακραίοι άνθρακες 1 και 4 του διενίου είναι αρκετά κοντά, ώστε να αντιδράσουν μέσω μίας κυκλικής μεταβατικής κατάστασης και να σχηματίσουν ένα νέο δακτύλιο. Στην περίπτωση της *s-trans* μορφής τα άκρα του διενίου είναι αρκετά μακριά, ώστε να επικαλύπτουν ικανοποιητικά τα *p*-τροχιακά του διενόφιλου.



επιτυχής αντίδραση

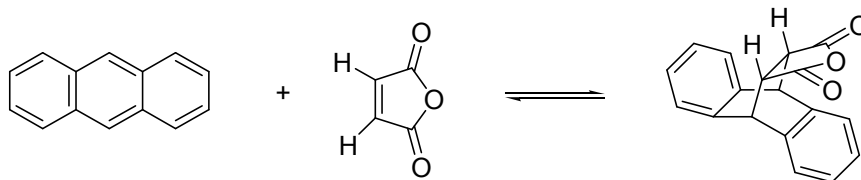


καμία αντίδραση

Η αντίδραση του κυκλοπενταδιενίου με μηλεϊνικό ανυδρίτη είναι δυνατόν να δώσει δυο προϊόντα το ενδο και το εξω, διότι υπάρχουν δυο δυνατοί τρόποι προσέγγισης των δυο μορίων. Η ενδο μορφή προτιμάται διότι υπάρχει επικάλυψη όχι μόνο των p-ηλεκτρονίων αλλά και επικάλυψη με τα p-ηλεκτρόνια των καρβονυλομάδων.

DIELS-ALDER ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΘΡΑΚΕΝΙΟΥ ΜΕ ΜΗΛΕΪΝΙΚΟ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

Στο πείραμα αυτό παρουσιάζεται Diels-Alder αντίδραση όπου το διένιο είναι ένα πολυαρωματικό σύστημα.



Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 2 εργαστηριακές ώρες.

Φυσικές ιδιότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

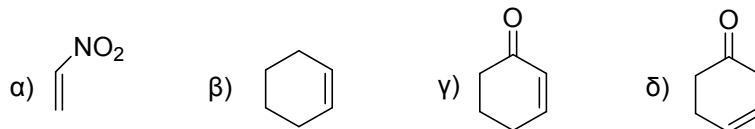
Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.τ. (°C)	σ.β. (°C)
Ανθρακένιο	178.24	0.5g	2.8	216	
Μηλεϊνικός ανυδρίτης	98.06	0.28g	2.8	60	
Ξυλόλιο		8 ml			131-135
9,10-α,β σουκινικός ανυδρίτης	276			261-262	

Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται 0.5g ανθρακένιου, 0.28g μηλεϊνικού ανυδρίτη και 8 ml ξηρού ξυλολίου. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού με ελαιόλουτρο επί μιάμιση (1,5) ώρα υπό ανάδευση. Κατά την θέρμανση το αρχικό κίτρινο χρώμα του μίγματος σταδιακά εξαφανίζεται. Το διάλυμα μεταφέρεται θερμό σε ποτήρι των 50 ml το οποίο βρίσκεται σε υδατόλουτρο. Η σφαιρική ξεπλένεται με 5 ml πετρελαϊκού αιθέρα και το μίγμα ψύχεται αρχικά σε υδατόλουτρο και στην συνέχεια σε παγόλουτρο ώστε να ολοκληρωθεί η κρυστάλλωση. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με χωνί Buchner και ξεπλένονται πάνω στο χωνί με πετρελαϊκό αιθέρα. Ακολουθεί ανακρυστάλλωση χρησιμοποιώντας 5 ml ξυλόλιο σε μία κωνική φιάλη των 50 ml. Παράλληλα τοποθετούνται και άλλα 15 ml ξυλολίου σε μία δεύτερη κωνική και θερμαίνονται. Προσθέτουμε θερμό ξυλόλιο από την δεύτερη κωνική στην πρώτη μέχρι πλήρη διάλυσης των ουσιών. Αφού διαλυθεί το διάλυμα σε υδατόλουτρο και μετά σε παγόλουτρο για την δημιουργία κρυστάλλων. Ακολουθεί έκπλυση με πετρελαϊκό αιθέρα και ζύρανση του στερεού το φούρνο. Το στερεό προϊόν ζυγίζεται και υπολογίζεται η απόδοση της αντίδρασης.

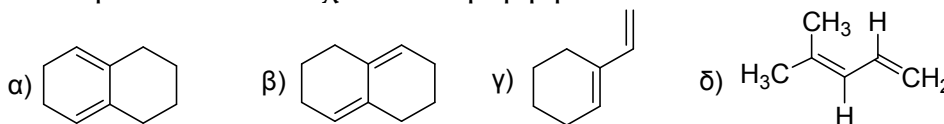
Επισήμανση: Το ανθρακένιο που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας, για τον λόγο αυτό ανακρυστάλλωνεται με αιθανόλη 95 %. Μίγμα ξυλολίων με σ.ζ. 137-140 °C είναι κατάλληλο και για την ζήρανση του χρησιμοποιούνται molecular sieves.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις θα περιμένατε να είναι καλά διενόφιλα για Diels-Alder και γιατί.

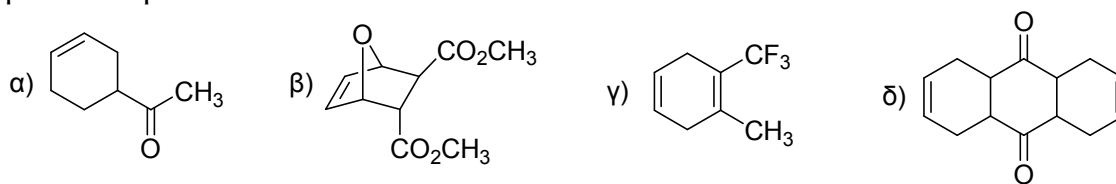


2. Ποια από τα παρακάτω διένια έχουν *s-cis* μορφή και ποια *s-trans*;

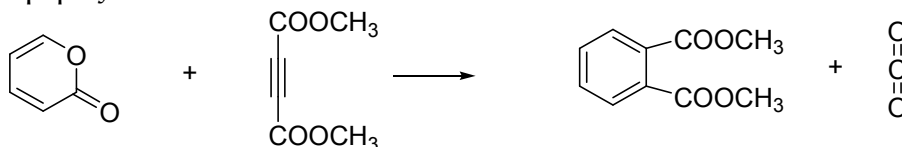


3. Δώστε μια εξήγηση γιατί το ανθρακένιο σχηματίζει ένα προϊόν Diels-Alder αντίδρασης στην 9,10 θέση. Για ποιο λόγο χρησιμοποιήθηκε μίγμα ξυλολίων ως διαλύτης αντίδρασης και όχι το τολουόλιο τα οποία έχουν παραπλήσια δομή ($T_{b(\text{τολουολίου})}=110^{\circ}\text{C}$).

4. Προσδιορίστε το διένιο και το διενόφιλο που θα μπορούσε να οδηγήσει σε κάθε ένα από τα παρακάτω προϊόντα.

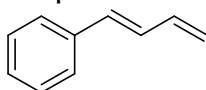


5. Η παρακάτω αντίδραση πραγματοποιείται μέσω δύο αντιδράσεων Diels-Alder μια κανονική και μία αντιστρεπτή. Να γραφούν οι αντιδράσεις αυτές και σχεδιάστε τα μόρια που παίρνουν μέρος.



6. Γιατί χρησιμοποιήσαμε ως διαλύτη μίγμα ξυλολίων για την αντίδραση Diels-Alder και όχι τολουόλιο ή βενζόλιο; (σ.β. τολουόλιου = 110°C , σ.β. βενζολίου = 80°C).

7. Πόσα διαφορετικά προϊόντα θα προκύψουν κατά την προσθήκη 1 ισοδύναμου HCl στο:

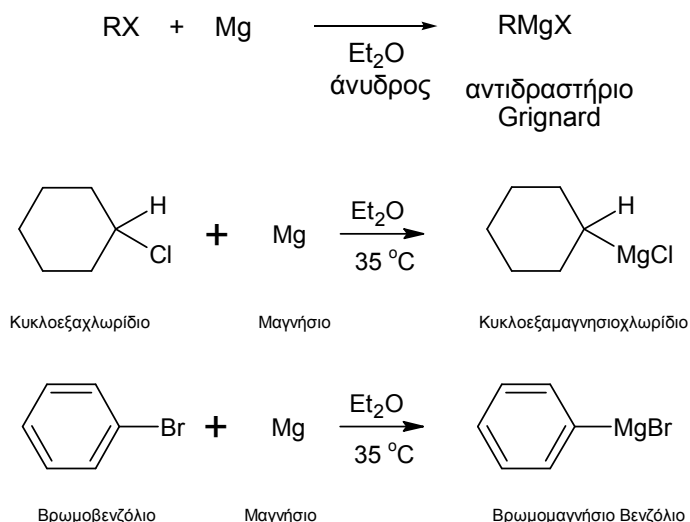


Ποιο προϊόν βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό και γιατί.

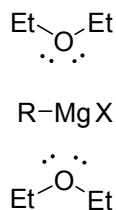
ΠΕΙΡΑΜΑ 5

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ GRIGNARD

Το 1912 ο Victor Grignard κέρδισε το βραβείο Nobel Χημείας για την δουλειά που ανέπτυξε πάνω στην αντίδραση ενός άλκυλο ή άρυλο αλογονιδίου με μαγνήσιο μέταλλο σε απόλυτο αιθέρα. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται Grignard κατά την οποία σχηματίζεται ένα άλκυλο ή άρυλο μαγνησιακό αλογονίδιο, που είναι από τα πιο χρήσιμα αντιδραστήρια στην οργανική χημεία. Η αντίδραση Grignard αποτελεί μια μέθοδο δημιουργίας δεσμού C-C κατά την οποία μπορεί να παρασκευαστεί σχεδόν μια οποιαδήποτε αλκοόλη. Η γενική αντίδραση είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$) γράφεται παρακάτω:

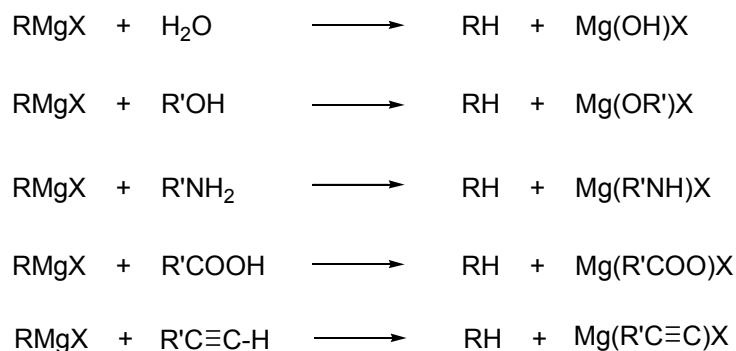


Ο απόλυτος (άνυδρος) διαιθυλαιθέρας είναι ο πιο συνηθισμένος διαλύτης κατά την παρασκευή οργανομαγνησιακών ενώσεων. Ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων των ατόμων οξυγόνου δύο μορίων αιθέρα συναρμολογούνται με το άτομο του μαγνησίου στο αλκυλομαγνήσιο αλογονίδιο, οπότε σχηματίζεται ένα σχετικά σταθερό σύμπλοκο, το οποίο σπανίως αναφέρεται σε απλές εξισώσεις που περιγράφουν αντιδράσεις αντιδραστηρίων Grignard.

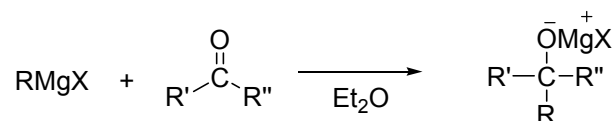


Τα αντιδραστήρια Grignard μπορούν να σχηματιστούν από πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή βρωμίδια και ιωδιδια καθώς και από άρυλο ή φαίνυλο βρωμίδια και ιωδιδια. Είναι πολύ δύσκολο να σχηματιστούν αντιδραστήρια Grignard από άρυλο, βίνυλο και κυκλοπρόπυλο χλωρίδια. Η σειρά της δραστηριότητας των αλογόνων είναι $I > Br > Cl > F$, και τα άλκυλοαλογονίδια είναι πιο δραστικά από τα άρυλο ή βίνυλο αλογονίδια. Μάλιστα, τα άρυλο και βινυλοχλωρίδια δεν μπορούν να σχηματίσουν αντιδραστήρια Grignard με διαιθυλαιθέρα. Όταν περισσότερο βίαιες συνθήκες απαιτούνται, το τετραϊδροφουράνιο (THF) χρησιμοποιείται ως διαλύτης.

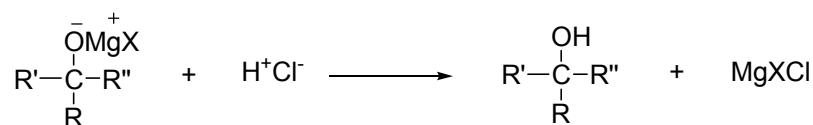
Για τον επιτυχή σχηματισμό ενός αντιδραστηρίου Grignard και την περαιτέρω αντίδραση του, πρέπει να αποφεύγεται η ύπαρξη υγρασίας, δεδομένου ότι το νερό παρεμποδίζει την αντίδραση του οργανικού αλογονιδίου με το μαγνήσιο. Το αντιδραστήριο Grignard είναι ισχυρή βάση και ισχυρό πυρηνόφιλο, με αποτέλεσμα να αντιδρά με όλα τα πρωτόνια ενώσεων περισσότερο όξινων από εκείνα των αλκενίων και αλκανίων. Επομένως αντιδρά εύκολα με νερό, αλκοόλες, αμίνες, θειόλες, οξέα κλπ. Με σχηματισμό του αντίστοιχου αλκανίου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



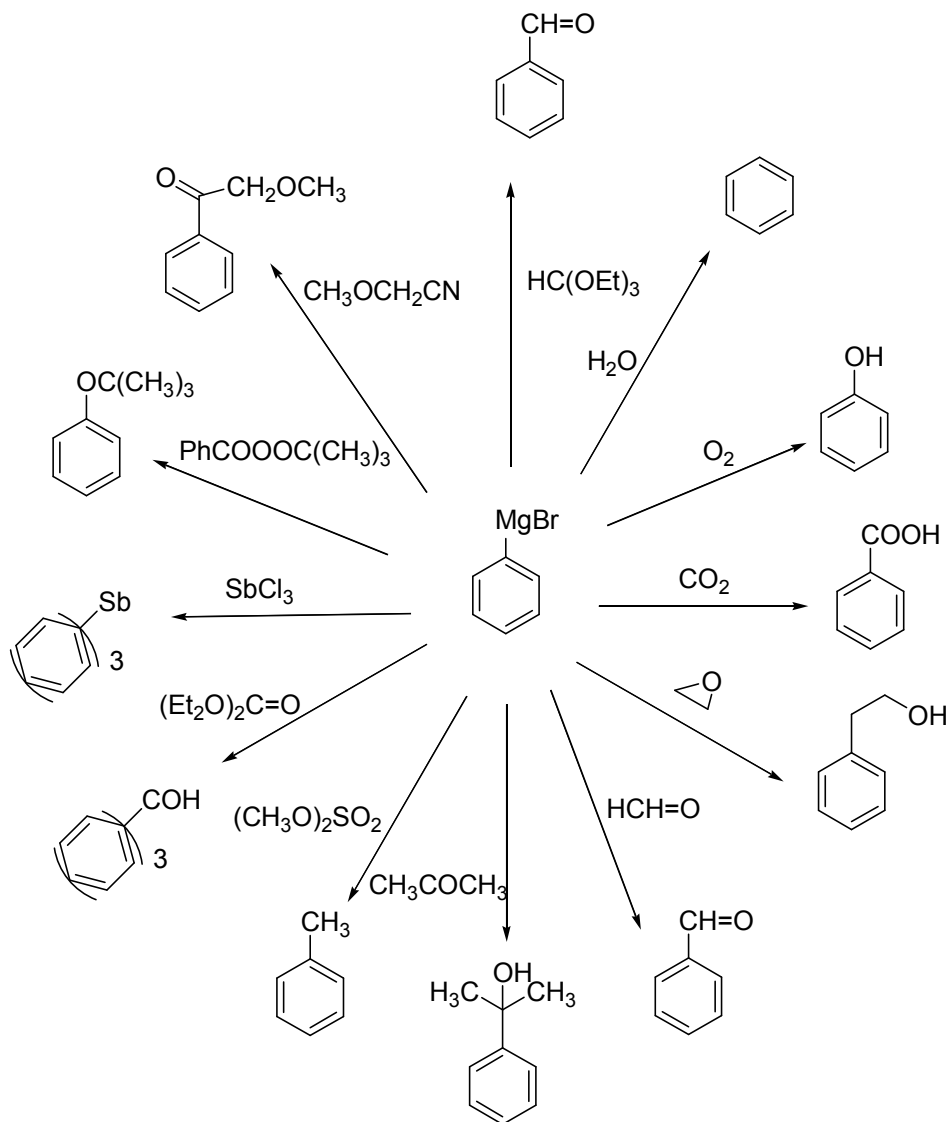
Το μέταλλο Mg, με την μορφή ρινισμάτων, έχει ένα επιφανειακό στρώμα οξειδίου, το οποίο παρεμποδίζει τον σχηματισμό του οργανομαγνησιακού άλατος. Για την επίτευξη της αντίδρασης Grignard είναι απαραίτητο να λειοτριβηθούν τα ρινίσματα αυτά προς την εμφάνιση νέας καθαρής επιφάνειας Mg. Η αντίδραση με το αλογονίδιο, που πραγματοποιείται σε απόλυτα ξηρό αιθέρα, αρχίζει από την επιφάνεια του μετάλλου όπου και παρατηρούνται φουσαλίδες. Με την εκκίνηση της εξώθερμης αυτής αντίδρασης, το μέταλλο διαλύεται και σχηματίζεται ένα διάλυμα του αντιδραστηρίου Grignard. Συνήθως το διάλυμα αυτό έχει χρώμα γκρι λόγω ακαθαρσιών του μετάλλου. Το αντιδραστήριο δεν απομονώνεται αλλά αντιδρά κατευθείαν (in situ) με την κατάλληλη καρβονυλο ένωση.



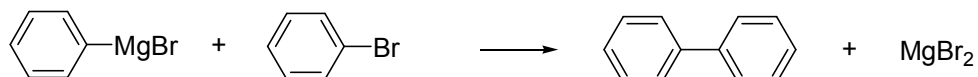
Η αντίδραση αυτή είναι εξώθερμη, όπως και ο σχηματισμός του οργανομαγνησιακού άλατος, σχηματίζοντας ένα αλκοξείδιο του μαγνησίου. Με μια απλή αντίδραση οξέος - βάσης το αλκοξείδιο αυτό μετατρέπεται στην αντίστοιχη αλκοόλη. Η αντίδραση αυτή συνήθως πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία (~ 0 °C) με την χρήση παγόλουτρου.



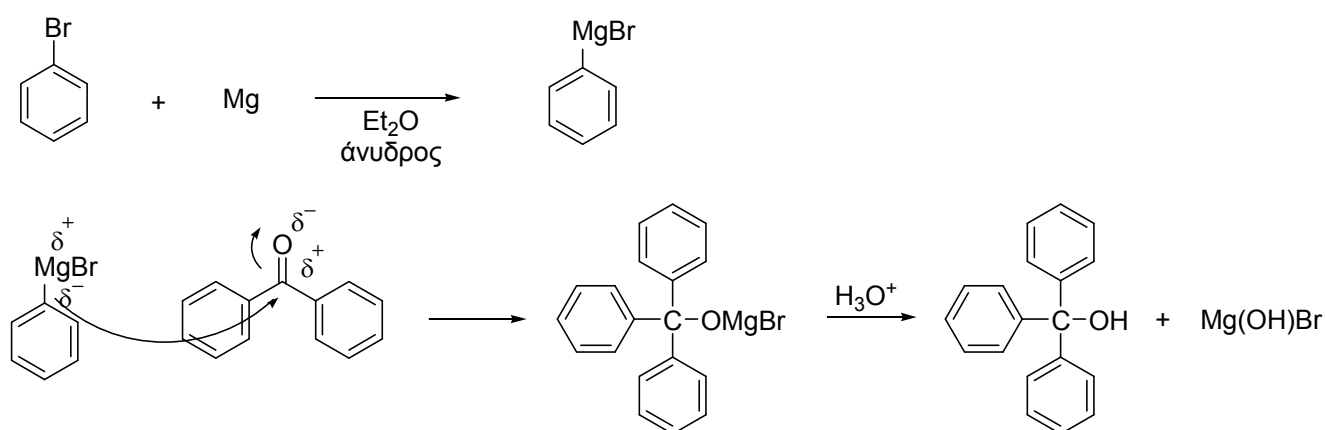
Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται μια σειρά από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις μιας οργανομαγνησιακής ένωσης.



Σε κάθε περίπτωση το ενδιάμεσο αλκοξειδίο θα πρέπει να υδρολυθεί ώστε να δώσει το επιθυμητό προϊόν. Στο παρακάτω πείραμα θα παρασκευαστεί μια τριτοταγή αλκοόλη από την αντίδραση του φαινυλο μαγνήσιο βρωμιδίου και της βενζοφαινόνης. Σαν βασικό παραπροϊόν σχηματίζεται το διφαινύλιο, από την αντίδραση του φαινυλο μαγνήσιο βρωμιδίου με μη αντιδράσαν βρωμοβενζόλιο. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την μείωση αυτής της αντίδρασης είναι το βρωμοβενζόλιο να προστίθενται αργά στο μίγμα της αντίδρασης, ούτως ώστε να αντιδρά αμέσως με το μαγνήσιο και να μην παραμένει σε μεγάλη συγκέντρωση στο διάλυμα. Το διφαινύλιο απομακρύνεται σαν περισσότερο διαλυτό με την χρήση υδρογονοανθρακικών διαλυτών, σε αντίθεση με την αλκοόλη η οποία παραμένει αδιάλυτη.



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ



Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 5 εργαστηριακές ώρες.

Φυσικές ιδιότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (oC)	σ.τ. (oC)	d
Μέταλλο Mg	24.31	1.4 g	57.6			
Βρωμοβενζόλιο	157.02	5.2 ml	49.7			1.491
Ξηρός αιθέρας		80 ml				
βενζοφαινόνη	182.22	9.11 g	50			
Τριφαινυλο μεθανόλη	260.34				164.2	

ΠΟΡΕΙΑ:

Απαραιτήτως πρέπει όλη η συσκευή της αντίδρασης να είναι στεγνή και ξηρή. Εάν τα γυαλικά σκεύη που θα χρησιμοποιηθούν δεν είναι καθαρά ξεπλύνετε με ακετόνη και τοποθετήστε τα στο φούρνο τουλάχιστον 20 λεπτά. Για το λόγο αυτό συγκεντρώστε όλα τα γυαλικά σκεύη που θα χρησιμοποιηθούν πριν αρχίσετε οτιδήποτε άλλο. Μόλις ο αιθέρας μεταφερθεί στην σφαιρική φιάλη η αντίδραση πρέπει να αρχίσει αμέσως. Ο αιθέρας δεν πρέπει να εκτεθεί σε ατμοσφαιρική υγρασία έστω και για μερικά λεπτά, διότι απορροφά πολύ γρήγορα αρκετή υγρασία, η οποία παρεμποδίζει την εκκίνηση της αντίδρασης. Το δυσκολότερο στάδιο της αντίδρασης Grignard είναι ο σχηματισμός του οργανομαγνησιακού άλατος, δηλαδή η εκκίνηση της αντίδρασης.

ΠΡΟΣΟΧΗ.!

Εάν η αντίδραση δεν ξεκινά αφού έχει προστεθεί αρκετή ποσότητα του αλκυλαλογονιδίου μπορεί να αρχίσει ξαφνικά ο βρασμός του αιθέρα και γρήγορα να γίνει βίαιος τόσο ώστε η αντίδραση να μην μπορεί να ελεγχθεί και να υπάρχει κίνδυνος πυρκαγιάς. Σε αυτή την περίπτωση κλείστε τον αναδευτήρα και ψύξτε την φιάλη με παγόλουτρο.

Εάν η αντίδραση δεν ξεκινά εύκολα, θα πρέπει να γίνει μια από τις ακόλουθες παρεμβάσεις:

- i) Προσθέστε ένα κόκκο ιωδίου
- ii) Προσθέστε μερικές σταγόνες μέθυλο ή αιθύλο ιωδιδίου
- iii) Προσθέστε μερικά ρινίσματα Mg σε 1 ml πυκνού διαλύματος του αλκυλο ή άρυλο αλογονιδίου σε ξηρό αιθέρα σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα, τρίψτε γρήγορα μερικά ρινίσματα Mg και προσθέστε τα στον δοκιμαστικό σωλήνα, έτσι ώστε να αρχίσει η αντίδραση. Μόλις η αντίδραση ξεκινήσει απόχυστε το μίγμα αυτό γρήγορα μέσα στην κύρια φιάλη της αντίδρασης

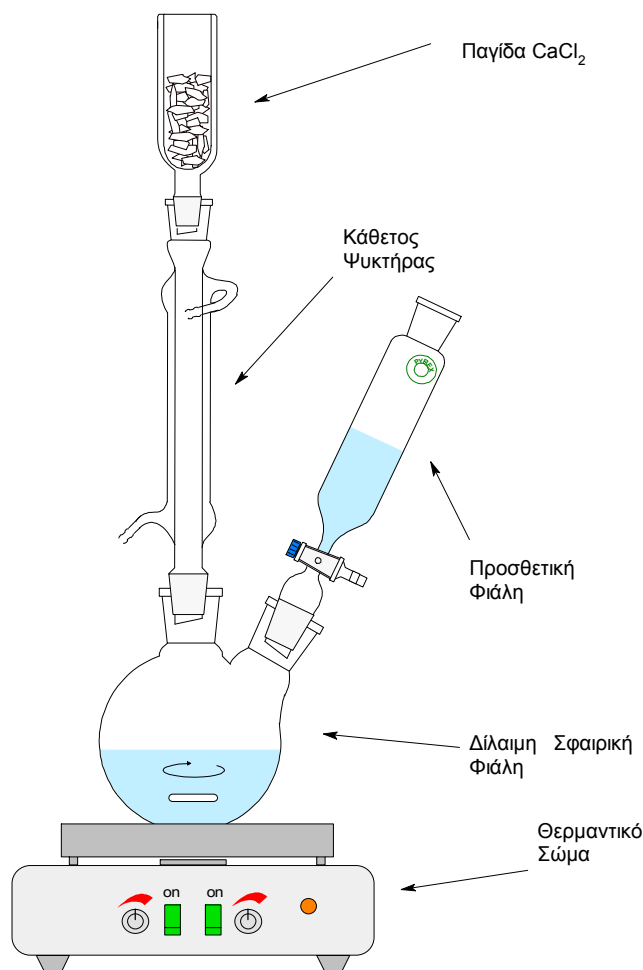
A. Παρασκευή φαινυλομαγνήσιοβρωμιδίου

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml με μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετείτε στον ένα λαιμό μια προσθετική φιάλη πωματισμένη, και στον άλλο λαιμό κάθετος ψυκτήρας καθαρός ο οποίος φέρει παγίδα CaCl_2 . Μην ανοίξετε την παροχή του νερού στον ψυκτήρα πριν η αντίδραση Grignard αρχίσει.

Ζυγίστε 1.4 g ρινίσματα Mg και τρίψτε τα για 2 λεπτά περίπου με ένα γουδί. Τοποθετείστε το Mg στην σφαιρική φιάλη. Πάρτε περίπου 20 ml άνυδρου αιθέρα σε ένα κύλινδρο και γρήγορα μεταφέρετε τον στην σφαιρική φιάλη. Στην συνέχεια ρίξτε ένα κόκκο ιωδίου και 1 ml βρωμοβενζολίου. Πωματίστε αμέσως την σφαιρική φιάλη μετά την προσθήκη του αιθέρα. Αποφύγετε την θέρμανση της φιάλης που μπορεί να προκαλέσει έκρηξη του αιθέρα οπότε και να πεταχτούν πώματα ψυκτήρας και προσθετική χοάνη. Βεβαιωθείτε ότι η στρόφιγγα (ή το πώμα) της προσθετικής είναι κλειστό και μετά προσθέστε 40 ml περίπου απόλυτου αιθέρα. Προσθέστε ακριβώς 4.2 ml βρωμοβενζόλιο στην προσθετική χοάνη. Μέσα σε 10-20 λεπτά θα πρέπει να παρατηρήσετε θόλωμα του διαλύματος, ένδειξη ότι η αντίδραση ξεκίνησε. Μέσα σε 5 λεπτά αφότου εμφανιστεί αυτό το θόλωμα, ο αιθέρας πρέπει να αρχίσει να βράζει και να επανασυμπυκνώνεται λόγω εξώθερμης αντίδρασης. Σε αυτό το σημείο ανοίξτε την παροχή του νερού στον ψυκτήρα και προσεχτικά και αργά ανοίξτε την στρόφιγγα της προσθετικής ώστε να προστεθεί το υπόλοιπο διάλυμα βρωμοβενζολίου στάγδην σε 20 περίπου λεπτά. Η ροή πρέπει να είναι τέτοια ώστε ο βρασμός του αιθέρα να παραμείνει σταθερός.

Εάν η αντίδραση δεν ξεκινά σε 20 περίπου λεπτά συμβουλευτείτε τον βοηθό ή υπεύθυνο του εργαστηρίου για το επόμενο βήμα.

Όταν η προσθήκη του βρωμοβενζολίου ολοκληρωθεί ακολουθεί βρασμός σε υδατόλουτρο προσεχτικά επί 20 λεπτά για να τελειώσει η αντίδραση. Ψύξτε την φιάλη με παγόλουτρο και ολόκληρο το μίγμα της αντίδρασης χρησιμοποιείται ως έχει για το επόμενο στάδιο.



B. Παρασκευή Τριφαινυλομεθανόλης

Στην προσθετική φιάλη αντίδρασης τοποθετούμε 9.11 g βενζοφαινόνης και διαλύεται με την προσθήκη περίπου 40 ml απόλυτου αιθέρα. Αρχίστε την προσθήκη της βενζοφαινόνης στο μίγμα του Grignard αντιδραστήριου υπό συνεχή ανάδευση με τέτοια ροή ώστε ο αιθέρας να κάνει ήπιο βρασμό. Η προσθήκη κρατάει περίπου 20 λεπτά. Η σφαιρική φιάλη θα είναι εμβαπτισμένη σε παγόλουτρο αφού η αντίδραση είναι εξώθερμη.

ΠΡΟΣΟΧΗ.!

Όταν το διάλυμα της βενζοφαινόνης προστεθεί όλο, τοποθετείστε επιπλέον περίπου 5 ml απόλυτου αιθέρα στην προσθετική χοάνη και προσθέστε τα στάγδην στην σφαιρική. Συνεχίζοντας την ανάδευση σε υδατόλουτρο θερμάνετε το μίγμα της αντίδρασης μέχρι βρασμού επί 30 λεπτά, ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Αφού ολοκληρωθεί και ο βρασμός αφήνουμε το μίγμα να ψυχθεί και προσθέτουμε περίπου 30 ml νερό στάγδην. Στην συνέχεια ακολουθεί στάγδην προσθήκη 50 ml διαλύματος HCl 10 % w/v. Η οξύνιση λαμβάνει χώρα σε παγόλουτρο λόγω της εξώθερμης αντίδρασης. Ένα λευκό ίζημα τριφαινυλομεθανόλης θα σχηματιστεί. Μεταφέρετε όλο το μίγμα σε διαχωριστική χοάνη και προσθέστε ακόμη 40 ml περίπου αιθέρα (όχι άνυδρου). Το ίζημα μετά την ανάδευση θα διαλυθεί στον αιθέρα, οπότε θα σχηματιστούν δύο στιβάδες μία αιθερική (πάνω) και μία υδατική (κάτω). Οι στιβάδες διαχωρίζονται και η υδατική στιβάδα εκχυλίζεται ακόμα μία φορά με 20 ml αιθέρα. Ενώστε τις δύο αιθερικές στιβάδες και εκχυλίστε 2 φορές με

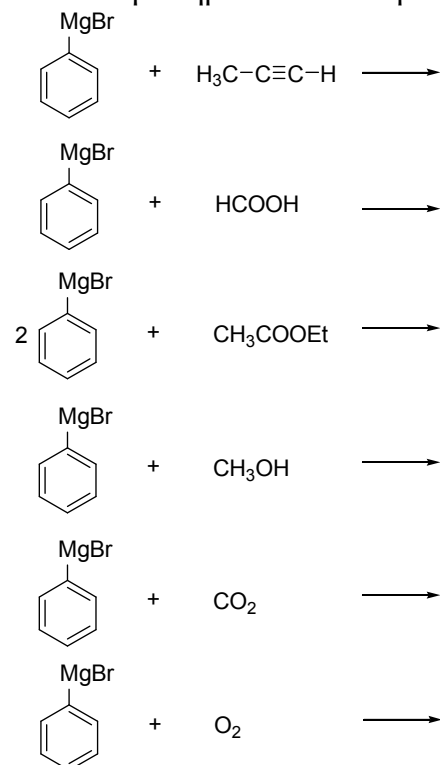
περίπου 20 ml κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 , κάθε φορά, ώστε να απομακρυνθεί όλο το τυχόν οξύ που παρέμεινε. Προσεκτικά απομακρύνετε την υδατική φάση και ξηράνετε την αιθερική με Na_2SO_4 σε κωνική φιάλη. Στην συνέχεια απομονώστε την αιθερική στιβάδα από το ξηραντικό με διήθηση, ξεπλύνετε το ξηραντικό με αιθέρα και όλα τα αιθερικά εκχυλίσματα τα αποστάζετε ώστε να απομονωθεί το στερεό προϊόν.

Εάν υπάρχει διφαινύλιο σαν παραπροϊόν (έχει χαρακτηριστική οσμή) απομακρύνεται ανακατεύοντας το ίζημα πολλές φορές με πετρελαϊκό αιθέρα, οπότε διαλύεται μόνο το διφαινύλιο το οποίο απομακρύνεται με διήθηση.

Το ίζημα ανακρυσταλλώνεται με 25 ml περίπου θερμή 2-προπανόλη. Το διάλυμα της ανακρυστάλλωσης αφήνεται να ψυχθεί οπότε η τριφαινυλομεθανόλη κρυσταλλώνεται αργά. Στην συνέχεια ακολουθεί διήθηση και μία ανακρυστάλλωση χρησιμοποιώντας ως διαλύτη ξυλόλιο περίπου 5 ml. Ακολουθεί ψύξη και διήθηση υπό κενό και δύο εκπλύσεις με πετρελαϊκό αιθέρα. Το στερεό ξηρένεται στο φούρνο, υπολογίστε το βάρος του καθαρού ανακρυσταλλωμένου προϊόντος, προσδιορίστε την απόδοση καθώς και το σημείο τήξης. Αναλύστε το ακάθαρτο και το ανακρυσταλλωμένο προϊόν με TLC σε πλάκα silica gel, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη ανάπτυξης ακετόνη.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Γιατί η γρήγορη προσθήκη του βρωμοβενζολίου στο μαγνήσιο διευκολύνει τον σχηματισμό του ανεπιθύμητου προϊόντος διφαινυλίου έναντι του φαινυλομαγνησιοβρωμιδίου.
2. Γιατί ο αιθέρας που χρησιμοποιείται στις αντιδράσεις Grignard πρέπει να είναι άνυδρος;
3. Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις:



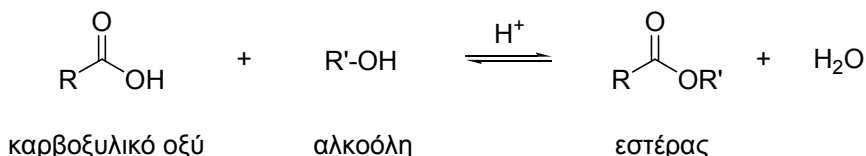
4. Η τριφαινυλομεθανόλη μπορεί να παρασκευαστεί και από την αντίδραση του βενζοϊκού αιθυλεστέρα με φαινυλομαγνήσιοβρωμίδιο. Να γραφεί ο μηχανισμός της αντίδρασης αυτής.
5. Όταν το μίγμα της αντίδρασης έχει οξινοστεί και τοποθετηθεί σε διαχωριστική χοάνη πολλές φορές παρατηρείται έκλυση φυσαλίδων στην μεσεπιφάνεια των δύο στιβάδων ή στην κάτω στιβάδα. Εξηγήστε γιατί συμβαίνει αυτό.
6. Ποιο είναι το αρχικό προϊόν που σχηματίζεται κατά την αντίδραση του φαινυλομαγνήσιοβρωμιδίου με ξηρό πάγο (CO_2).
7. Γράψτε την καρβονυλοένωση και το αντιδραστήριο Grignard που με αντίδραση τους σχηματίζουν τις παρακάτω ενώσεις:
- α) 2-μεθυλο-2-προπανόλη
 - β) 1-μεθυλοκυκλοεξανόλη
 - γ) 3-μεθυλο-3-πεντανόλη
 - δ) 2-φαινυλο-2-βουτανόλη
 - ε) βενζυλική αλκοόλη
8. Να γράψετε τις αντιδράσεις του $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$ με τα παρακάτω:
- α) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, β) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, γ) NH_3 , δ) CH_3COOH , ε) $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

ΠΕΙΡΑΜΑ 6

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Το πείραμα που περιγράφεται παρακάτω δείχνει την παρασκευή ενός οργανικού εστέρα από την αντίδραση ενός καρβοξυλικού οξέος με μια αλκοόλη, παρουσία ενός όξινου καταλύτη.

Η εστεροποίηση είναι μια από τις σπουδαιότερες αντιδράσεις στην Οργανική Χημεία και έχει μελετηθεί εκτενώς.



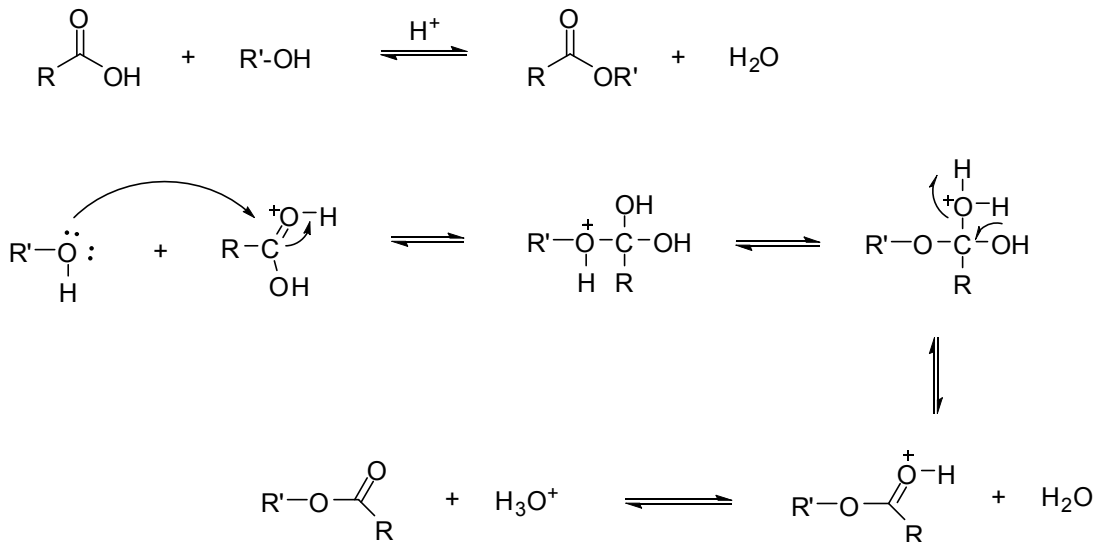
Οι εστέρες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία ουσιών σαν χημικά ενδιάμεσα στην οργανική σύνθεση και έχουν μεγάλη βιομηχανική χρήση (βαφές, φάρμακα, χρώματα κλπ). Απαντώνται ευρέως σαν φυσικά προϊόντα, υπό μορφή λιπαρών εστέρων, κηρών και λαδιών.

Υπάρχουν 4 κύριες πορείες εστεροποίησης:

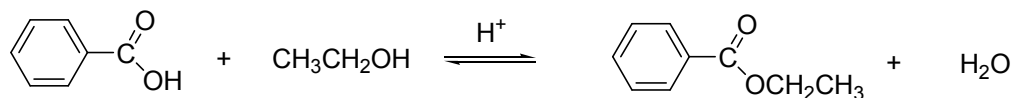
1. Απευθείας εστεροποίηση ενός καρβοξυλικού οξέος με μία αλκοόλη παρουσία όξινου καταλύτη.
2. Αντίδραση αλκοόλης με χλωρίδια οξέων, ανυδρίτες ή νιτρίλια.
3. Αντίδραση ενός άλατος καρβοξυλικού οξέος με ένα αλκυλαλογονίδιο.
4. Αντίδραση μετεστεροποίησης.

Ο πρώτος τύπος αντίδρασης καλείται εστεροποίηση Fischer και θα πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο.

Ο μηχανισμός προχωρεί με πυρηνόφιλη προσβολή της αλκοόλης πάνω στο πρωτονιωμένο καρβονύλιο του οξέος, οπότε σχηματίζεται ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Μεταφορά ενός πρωτονίου από ένα οξυγόνο σε άλλο σχηματίζει ένα δεύτερο τετραεδρικό ενδιάμεσο και μετατρέπει το υδροξύλιο σε καλή αποχωρούσα ομάδα. Απώλεια νερού δίνει ένα πρωτονιωμένο εστέρα. Απώλεια ενός πρωτονίου αναγεννά τον όξινο καταλύτη και παράγει τον εστέρα και νερό.



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑ



Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης του πειράματος: δυο εργαστηριακές μέρες.

Φυσικές Ιδιότητες Αντιδρώντων και Προϊόντων

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	Σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
Βενζοϊκό οξύ	122,12	4g	32,8	249	122,5	
Αιθανόλη	46	20ml	343	78		0,79
π. H ₂ SO ₄ 98%	98,08	1,5ml				1,840
Βενζοϊκός αιθυλεστέρας	150			203		1,09

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml, που φέρει κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 4 g βενζοϊκού οξέος, 20 ml αιθανόλης και 1,5 ml π.H₂SO₄. Το μίγμα βράζει σε υδατόλουτρο υπό ανάδευση επί 70 λεπτά, στη συνέχεια, αφού ψυχθεί, αφαιρείται ο ψυκτήρας και μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη, όπου προστίθενται 30ml απεσταγμένου νερού και 30 ml αιθέρα (με τον αιθέρα αυτό ξεπλένεται πρώτα η φιάλη για την παραλαβή μικρών ποσοτήτων εστέρα που έχουν παραμείνει στα τοιχώματα της). Γίνεται εκχύλιση και αφού αφαιρεθεί η αιθερική στιβάδα, γίνεται και δεύτερη εκχύλιση με 30 ml αιθέρα. Τα αιθερικά εκχυλίσματα ενώνονται, εκχυλίζονται πρώτα με 20 ml διαλύματος Na₂CO₃ 5% w/v (δύο φορές) και μετά με απεσταγμένο νερό (δύο φορές) (έλεγχος με πεχαμετρικό χαρτί).

Προσοχή: Στην ανατάραξη μπορεί να πεταχτεί το πώμα της χοάνης λόγω αυξημένης πίεσης από την έκλυση CO₂.

Το αιθερικό διάλυμα ξηραίνεται με 7g Na₂SO₄, μεταγγίζεται σε αποστακτική συσκευή, όπου αποστάζεται πρώτα ο αιθέρας και μετά ο βενζοϊκός μεθυλεστέρας υπό κενό βρύση (σ.ζ. 199°C / 760mmHg). Το απόσταγμα συλλέγεται κατευθείαν σε σφαιρική φιάλη των 100ml και ζυγίζεται το απομονωμένο προϊόν.

ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑ

Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 1.5-2 ώρες εργαστηρίου.

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml, που φέρει κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται a g βενζοϊκού αιθυλεστέρα και 12a ml διαλύματος NaOH 3N. Το μίγμα θερμαίνεται επί 60 λεπτά μέχρις ότου να μην διακρίνονται δυο ξεχωριστές στιβάδες.

Απομόνωση προϊόντος

Το μίγμα μεταφέρεται σε ποτήρι και ψύχεται με νερό της βρύσης και οξυνίζεται προσεκτικά με πυκνό HCl (προστίθενται με πιπέτα στάγδην), έως ότου να μην σχηματίζεται άλλο ίζημα (έλεγχος με πεχαμετρικό χαρτί). Το βενζοϊκό οξύ αποβάλλεται κρυσταλλικό. Παραλαμβάνεται με διήθηση σε χωνί Buchner, και αφού εκπλυθεί πάνω στο χωνί με ψυχρό νερό 2 φορές. Πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση με διαλύτη νερό και στην συνέχεια ψύχουμε, διηθούμε υπό κενό και το στερεό ξηραίνεται στο φούρνο.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Γιατί κατά την εξουδετέρωση του H_2SO_4 και του βενζοϊκού οξέος προσθέσαμε διάλυμα Na_2CO_3 και όχι διάλυμα NaOH;
2. Ποιος ο ρόλος του H_2SO_4 στην εστεροποίηση;
3. Εξηγείστε γιατί η αλκαλική υδρόλυση των εστέρων δεν είναι αντιστρεπτή, ενώ η όξινη υδρόλυση είναι αντιστρεπτή.
4. Εάν στο 5-υδροξυπεντανοϊκό οξύ προστεθεί όξινος καταλύτης, συμβαίνει μια ενδομοριακή εστεροποίηση. Ποια είναι η δομή του προϊόντος; Γράψτε την αντίδραση.
5. Γράψτε τον μηχανισμό όξινης υδρόλυσης του βενζοϊκού μεθυλεστέρα (ακριβώς το αντίστροφο της εστεροποίησης).
6. Πραγματοποιούνται δύο αντιδράσεις εστεροποίησης, στην πρώτη περιέχονται αιθανικό οξύ και μεθανόλη, ενώ στην δεύτερη περιέχονται χλωρο αιθανικό οξύ και μεθανόλη. Σε ποια από τις δύο αντιδράσεις θα παρατηρήσετε μεγαλύτερη ταχύτητα κάτω από ίδιες συνθήκες και γιατί.
7. Τοποθετούνται 4 g βενζοϊκού μεθυλεστέρα σε διάλυμα 40 ml NaOH 10% w/v. Να βρεθούν τα g άλατος του οξέος που θα παραχθούν εάν η αντίδραση θεωρηθεί μονόδρομη. Επίσης να υπολογιστούν τα ml διαλύματος HCl 37 % w/w με πυκνότητα 1.19 g/ml που απαιτούνται για την εξουδετέρωση του παραπάνω διαλύματος.

ΠΕΙΡΑΜΑ 7

ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΑΠΩΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΛΑΔΙΟΥ

Στα λίπη και λάδια τα λιπαρά οξέα βρίσκονται κύρια σαν γλυκερίδια δηλαδή εστεροποιημένα με γλυκερίνη. Επειδή τα γλυκερίδια υδρολύονται για διάφορους λόγους σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, πάντοτε στα φυσικά λίπη και λάδια ανευρίσκονται και ελεύθερα λιπαρά οξέα.

Η συνολική ποσότητα των λιπαρών οξέων προσδιορίζεται με τον αριθμό σαπωνοποίησης. Η ποσότητα των ελευθέρων λιπαρών οξέων προσδιορίζεται με τον αριθμό οξύτητας. Τέλος η ποσότητα των εστεροποιημένων οξέων εκφράζεται με τον αριθμό εστέρων.

Για ευκολότερη συσχέτιση των παραπάνω χημικών σταθερών, έχει επικρατήσει όλες αυτές να εκφράζονται σε χιλιοστόγραμμα υδροξειδίου του Καλίου (mg KOH) που χρειάζονται για να αντιδράσουν με 1 γραμμάριο λιπαρής ύλης. Παρ' όλα αυτά χρησιμοποιούνται και άλλοι τρόποι έκφρασης, ιδιαίτερα για την περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα.

Ο αριθμός σαπωνοποίησης και ο αριθμός οξύτητας προσδιορίζονται, με χημική ανάλυση ενώ ο αριθμός εστέρων υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\text{Αριθμός Εστέρων} = \text{Αριθμός Σαπωνοποίησης} - \text{Αριθμός Οξύτητας} .$$

Ο αριθμός οξύτητας από τον οποίο βρίσκεται η περιεκτικότητα της λιπαρής ύλης σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, η οξύτητα, όπως συνήθως ονομάζεται είναι η χημική ανάλυση που γίνεται πιο συχνά στα αναλυτικά εργαστήρια των λιπαρών υλών.

Ορισμός Αριθμού Σαπωνοποίησης

Αριθμός σαπωνοποίησης είναι ο αριθμός των χιλιοστογράμμων υδροξειδίου του Καλίου που απαιτούνται για τη σαπωνοποίηση ενός γραμμαρίου λιπαρής ύλης.

Αρχή του Προσδιορισμού.

Ποσότητα δείγματος λιπαρής ύλης διαλύεται σε ένα οργανικό διαλύτη, συνήθως αιθανόλη, και σαπωνοποιείται με επίδραση περίσσειας αιθανολικού διαλύματος, KOH η οποία και προσδιορίζεται.

ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΛΙΠΑΡΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης του πειράματος: τρεις εργαστηριακές ώρες.

- HCl 0,5 N
- KOH 0,5 N σε αιθανόλη 96% w/v
- Δείκτης Φαινολοφθαλεΐνη 1% w/v σε αιθανόλη 96% w/v
- Κωνικές ή Σφαιρικές Φιάλες 200 ml
- Υδροψυκτήρας
- Υδρόλουτρο ή Ηλεκτρικός Μανδύας Θερμάνσεως

Ζυγίστε σε σφαιρική φιάλη των 100 ml περίπου 2 gr διηθημένης λιπαρής ουσίας με ακρίβεια 1 mg. Προσθέστε με ακρίβεια 25 ml αλκοολικό διάλυμα 0,5 N από προχοΐδα και συνδέστε κάθετα τον υδροψυκτήρα στην σφαιρική φιάλη.

Θερμάνετε σε υδρόλουτρο και μόλις η αιθανόλη αρχίσει να βράζει ανακινείτε τη φιάλη κατά διαστήματα ωσότου το λάδι να διαλυθεί τελείως (Για να αποφύγετε απώλεια πτητικών εστέρων να ανακινείτε μόνο όταν η αιθανόλη βράζει. Επίσης συνιστάται η προσθήκη στην φιάλη γυάλινων σφαιριδίων ή πέτρας βρασμού ώστε ο βρασμός να διατηρείται ομαλός).

Για λιπαρά σώματα τα οποία σαπωνοποιούνται δύσκολα, η θέρμανση μπορεί να διαρκέσει και περισσότερο από μια ώρα. Γενικά η θέρμανση πρέπει να παρατείνεται κατά 15-30 λεπτά μετά από την τέλεια ομογενοποίηση και διαύγαση του μίγματος οπότε δεν είναι πια ορατές μικρές σταγόνες λίπους.

Στο ζεστό ακόμη διάλυμα προσθέστε 1 ml διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης και ογκομετρήστε την περίσσεια του KOH μέσα στο ζεστό σαπωνοδιάλυμα με HCl 0,5 N.

Το τέλος της αντίδρασης είναι αρκετά σαφές, διότι το υγρό, όταν γίνει όξινο, χρωματίζεται κίτρινο.

Σε κάθε σειρά προσδιορισμών εκτελείτε και ένα "λευκό" προσδιορισμό, στην ίδια ποσότητα διαλύματος KOH, για τον ίδιο χρόνο και κάτι από τις ίδιες συνθήκες.

Υπολογισμός

$$\text{Αριθμός Σαπωνοποίησης} = \frac{56,1N(l-d)}{b}$$

όπου

b = το βάρος του δείγματος (σε gr)

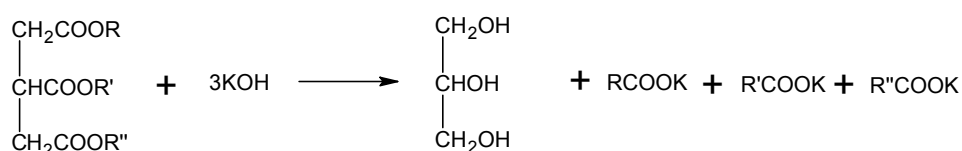
d = ο όγκος του HCl που καταναλώθηκε στον προσδιορισμό του δείγματος (σε ml)

l = τα ml του HCl που καταναλώθηκαν στον "λευκό" προσδιορισμό

N = Η κανονικότητα του HCl

Παρατηρήσεις

1. Ο προσδιορισμός στηρίζεται στην αντίδραση:



Η αντίδραση της σαπωνοποίησης χαρακτηρίζεται από μικρή ταχύτητα. Για να ευνοηθεί η αντίδραση από αριστερά προς τα δεξιά και να αυξηθεί και η ταχύτητα πρέπει να χρησιμοποιηθεί περίσσεια βάσεως, υψηλή θερμοκρασία και επίσης η λιπαρή ύλη να διαλύεται σε κάποιο οργανικό διαλύτη ώστε η αντίδραση να γίνει σε ομογενή φάση. Συνηθέστερα ο διαλύτης χρησιμοποιείται η αιθανόλη.

2. Η τιμή του αριθμού σαπωνοποίησης για λιπαρές ύλες που περιέχουν μικρές μόνο ποσότητες ασαπωνοποιήτων υλών εξαρτάται από το μοριακό βάρος των λιπαρών οξέων που υπάρχουν σ' αυτές και μάλιστα με σχέση αντίστροφα ανάλογη. Είναι προφανές ότι όσο μικρότερο είναι το μοριακό βάρος των εστεροποιημένων λιπαρών οξέων τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο αριθμός των απελευθερωμένων μορίων λιπαρών οξέων ανά γραμμάριο σαπωνοποιούμενου δείγματος δηλαδή τόσο μεγαλύτερος θα είναι και ο αριθμός σαπωνοποίησης. Επομένως ο αριθμός σαπωνοποίησης εκτός της σημασίας που έχει για τη συνηθισμένη εξέταση των λιπαρών υλών συμβάλλει και στην επιστημονική έρευνα για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των διαφόρων γλυκεριδίων και λιπαρών οξέων τα οποία αποχωρίζονται από τα διάφορα φυσικά και συνθετικά λίπη και έλαια.

Για καθαρά Λιπαρά Οξέα ισχύει η σχέση :

Αριθμός Σαπωνοποίησης (Α.Σ.) = Αριθμός Οξύτητας (Α.Ο.)

Πίνακας 1. Αριθμός Σαπωνοποίησης Ορισμένων Γλυκεριδίων.

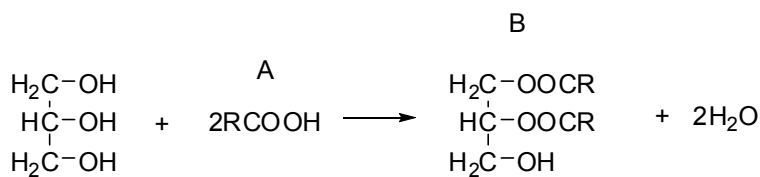
Γλυκερίδιο	Μορ.βάρος	Α.Σ	Γλυκερίδιο	Μορ.βάρος	Α.Σ
Βουτυρίνη	302	557	Στεατίνη	891	189
Καρυλίνη	407	358	Αραχιδίνη	975	173
Μυριστίνη	723	233	Ελαΐνη	885	190
Παλμιτίνη	807	209	Λινελαΐνη	878	192

Πίνακας 2. Αριθμός Σαπωνοποίησης των Σπυδαϊοτέρων Φυσικών Λιπών.

Α/Α	Είδος λιπαρού	Α.Σ.	Α/Α	Είδος λιπαρού	Α.Σ.
1	Αμυγδαλέλαιο	188-200	13	Σογιέλαιο	189-195
2	Αραβοσιτέλαιο	188-193	14	Φοινικέλαιο	196-206
3	Βαμβακέλαιο	192-198	15	Φοινικοπυρηνέλαιο	245-255
4	Γιγάρτέλαιο	178-193	16	Φυσικέλαιο (Αράπ.)	188-195
5	Γογγυλέλαιο	170-180	17	Βούτυρο Αγελάδας	220-233
6	Ελαιόλαδο	186-196	18	Βούτυρο Κατσίκας	222-242
7	Ηλιανθέλαιο	138-194	19	Βούτυρο Κακάο	194
8	Καρυέλαιο	139-197	20	Βούτυρο Προβάτου	228-237
9	Κικινέλαιο	175-183	21	Λίπος Βοδινό	191-200
10	Κοκοκαρυέλαιο	250-264	22	Λίπος Πρόβειο	192-198
11	Λινέλαιο	138-195	23	Λίπος Χοιρινό	193-200
12	Σησαμέλαιο	186-195	24	Λίπος Φάλαινας	160-224

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Οι Α.Σ. δύο κορεσμένων, μονοκαρβονικών και με ευθύγραμμη αλυσίδα οξέων Α και Β είναι αντίστοιχα 219,1 και 483. Ποια είναι τα οξέα Α και Β;
2. Μονογλυκερίδιο Α και διγλυκερίδιο Β έχουν σχηματιστεί από το ίδιο λιπαρό οξύ. Ποιο θα έχει μεγαλύτερο αριθμό απωνοποιήσεις και γιατί.
3. Σε 2 g λαδιού προσθέτουμε 20 ml διαλύματος ΚΟΗ 1Ν. Μετά την σαπωνοποίηση καταναλώσαμε 20 ml διαλύματος ΗCl 0.5Ν. Ποιος είναι ο αριθμός σαπωνοποίησης του λαδιού.
- 4.



Δίνεται το $M_r(\text{B})=288$. Εάν το Α έχει ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα.

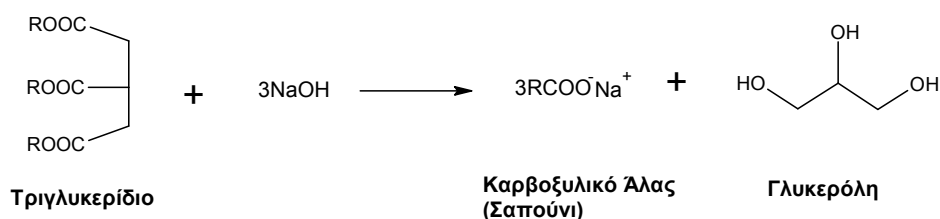
- α) Να βρεθεί ο συντακτικός τύπος του Β.
- β) Ποιος ο αριθμός σαπωνοποίησης του Α και του Β.

ΠΕΙΡΑΜΑ 8

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΑΠΩΝΑ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΩΝ

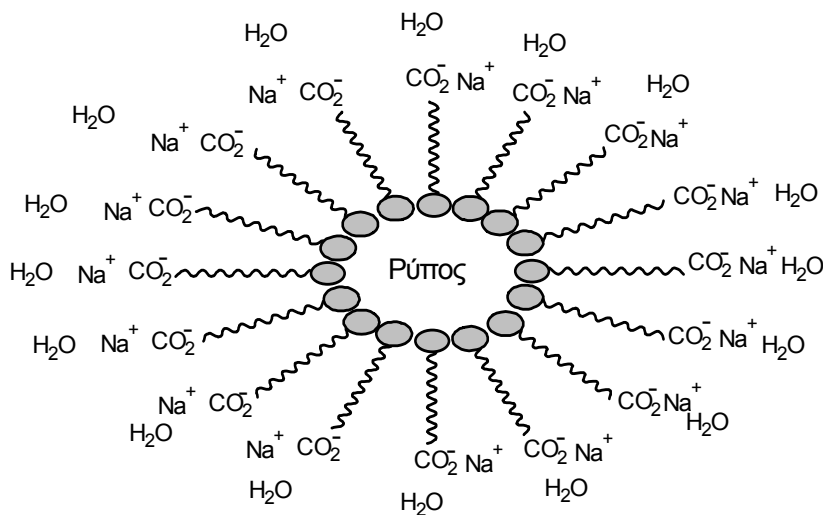
Σαπούνι

Η ύπαρξη των σαπώνων (κοινώς σαπούνια) ήταν γνωστή τουλάχιστον από το 600 π.Χ., όταν οι Φοίνικες παρασκεύαζαν ένα πηχτό υλικό κατά τον βρασμό λίπους αιγοπροβάτων με υπολείμματα στάχτης ξύλων. Όμως οι αντιρρυπαντικές ιδιότητες των σαπουνιών δεν ήταν ευρύτατα γνωστές και η χρήση του δεν ήταν διαδεδομένη μέχρι τον 18^ο αιώνα. Από χημική άποψη, το σαπούνι είναι ένα μίγμα από άλατα νατρίου ή καλίου λιπαρών οξέων με επιμήκεις ανθρακικές αλυσίδες που περιέχουν 12-18 άτομα C σε γραμμική διάταξη, και παράγονται κατά την αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση) ζωικών λιπών. Μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, σαν πηγή αλκαλίων χρησιμοποιείτο η στάχτη των ξύλων, έως ότου το NaOH άρχισε πλέον να γίνεται εμπορικά διαθέσιμο. Η γενική εξίσωση που ακολουθεί δείχνει την παρασκευή σαπουνιού από λίπος. Οι αλκυλομάδες R στο τριγλυκερίδιο, μπορεί να είναι ίδιες, ή διαφορετικές ανάλογα με τον τύπο του λίπους :

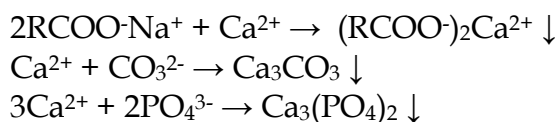


Τα σαπούνια έχουν απορρυπαντικές ιδιότητες, γιατί τα δύο άκρα ενός μορίου σαπουνιού είναι πολύ διαφορετικά. Το άκρο της μακριάς αλυσίδας με την πολική καρβοξυλική ομάδα, είναι ιονικό και ως εκ τούτου υδρόφιλο. Έτσι έχει την τάση να διαλύεται στο νερό. Αντίθετα η μακριά ανθρακική αλυσίδα του μορίου είναι άπολη και υδρόφοβη. Ως εκ τούτου το μόριο έχει την τάση να αποφεύγει τα μόρια του νερού και προσπαθεί να διαλυθεί σε οργανικό περιβάλλον. Το καθαρό αποτέλεσμα αυτών των δύο αντίθετης κατεύθυνσης τάσεων, είναι ότι τα σαπούνια έλκονται και από μια λιπαρή φάση και από το νερό, οπότε καθίστανται εξαιρετικοί απορρυπαντές.

Όταν μόρια σαπουνιού βρίσκονται σε διασπορά μέσα σε νερό, οι μακριές υδρογονανθρακικές αλυσίδες συσσωματώνονται σχηματίζοντας μια περιπλεγμένη υδρόφοβη σφαίρα, ενώ αντίθετα τα ιονικά άκρα που βρίσκονται στην επιφάνεια του συσσωματώματος τείνουν προς τα μόρια του νερού. Αυτά τα σφαιρικά συσσωματώματα ονομάζονται μκκήλια. Έτσι για παράδειγμα, σταγόνες λαδιού ή μιας λιπαντικής ουσίας όταν περιβληθούν από τα μη πολικά άκρα των μορίων του σαπουνιού στα κέντρα των μκκηλίων, διαλυτοποιούνται. Όταν οι ρύποι διαλυτοποιηθούν μπορούν εύκολα πλέον να απομακρυνθούν με ένα ξέπλυμα.



Το μειονέκτημα του σαπουνιού είναι ότι δεν έχει απορρυπαντικές ιδιότητες σε σκληρό νερό, αφού σχηματίζονται δυσδιάλυτα άλατα των καρβοξυλικών οξέων με το Ca^{2+} ή το Mg^{2+} . Για την αποφυγή αυτού του προβλήματος, γίνεται προσθήκη ανθρακικού νατρίου, ή φωσφορικού νατρίου. Τα ανιόντα των αλάτων αυτών μπορούν να ιζηματοποιήσουν τα ιόντα μαγνησίου και ασβεστίου.

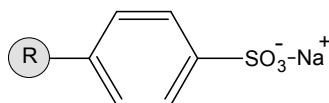


Τα σαπόνια θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον (οικολογικά), γιατί βιοαποικοδομούνται από τους μικροοργανισμούς.

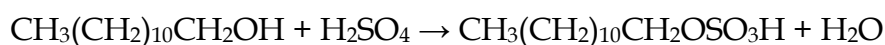
Απορρυπαντικά

Οι χημικοί έχουν αντιμετωπίσει τα προβλήματα που δημιουργήθηκαν από την χρήση σαπουνιών με τη σύνθεση μιας τάξης συνθετικών απορρυπαντικών, βασισμένα στα άλατα αλκυλοβενζοσουλφονικών οξέων που φέρουν επιμήκεις ανθρακικές αλυσίδες. Η αρχή δράσης των συνθετικών απορρυπαντικών είναι η ίδια με αυτή των σαπουνιών: Το αλκυλοβενζολικό άκρο του μορίου αλληλεπιδρά εκλεκτικά με τον οργανικό ρύπο, ενώ το φορτισμένο σουλφονικό άκρο αλληλεπιδρά με το νερό. Όμως σε αντίθεση με τα σαπόνια, τα σουλφονικά απορρυπαντικά δεν σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα με τα μεταλλικά ιόντα του σκληρού νερού.

Έτσι, το δραστικό μέρος των απορρυπαντικών είναι το άλας με νάτριο ενός σουλφονικού οξέος, που απαντά στον παρακάτω γενικό τύπο :

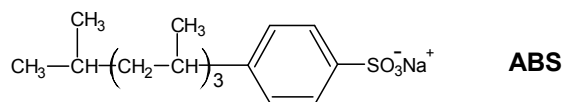


Ένα από τα πρώτα απορρυπαντικά που είχαν παρασκευασθεί, είναι το δωδεκανυλοθειικό νάτριο. Παράγεται κατά την επίδραση θεικού οξέος, ή χλωροσουλφονικού οξέος στην 1-δωδεκανόλη :

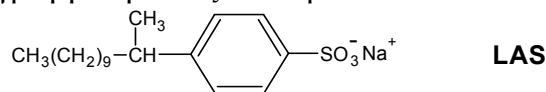




Τα πρώτα χαμηλού κόστους εμπορικά διαθέσιμα απορρυπαντικά (ABS) κατασκευάστηκαν το 1950, με πρώτη ύλη το προπυλένιο. Το προπυλένιο τετραμερίζεται κάτω από όξινες συνθήκες, και το παραγόμενο αλκένιο υφίσταται με το βενζόλιο αντίδραση Friedel - Crafts παρουσία AlCl_3 . Τα απορρυπαντικά αυτά δεν είναι ευθείας αλυσίδας, αλλά διαθέτουν αρκετές άκυκλο διακλαδώσεις.



Σύντομα όμως διαπιστώθηκε ότι προκαλούσαν αρκετά οικολογικά προβλήματα, καθότι οι μικροοργανισμοί είναι μεν σε θέση να βιοαποικοδομούν τα αλκυλοβενζολοσουλφονικά άλατα ευθείας αλυσίδας, όχι όμως τα διακλαδισμένα. Έτσι δημιουργήθηκε μόνιμος αφρισμός στις εξόδους των αποχετεύσεων. Σήμερα τα ABS έχουν καταργηθεί και αντικαταστάθηκαν από νέα βιοαποικοδομήσιμα απορρυπαντικά (LAS) των οποίων η δομή είναι περισσότερο γραμμική, όπως το παρακάτω :



Νέα προβλήματα από τα απορρυπαντικά

Τα απορρυπαντικά και τα σαπούνια δεν πωλούνται σαν καθαρές ενώσεις. Ένα τυπικό απορρυπαντικό περιέχει 8-20% αλκυλοβενζολοσουλφονικό άλας και 30-50% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Η υψηλή συγκέντρωση φωσφορικών, έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση του φαινομένου του ευτροφισμού στο υδάτινο οικοσύστημα. Τα φωσφορικά ιόντα αποτελούν τις κύριες θρεπτικές ενώσεις ανάπτυξης στα άλγη (φύκια). Η υπερβολική ανάπτυξη των φυκιών και κατόπιν η αποσύνθεση τους σε μια λίμνη έχει σαν αποτέλεσμα την χρησιμοποίηση μεγάλης ποσότητας του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου, το οποίο είναι άκρως απαραίτητο για την ανάπτυξη ζωικών οργανισμών (π.χ. ψάρια).

Λόγω αυτών των προβλημάτων, έχει ξεκινήσει έρευνα για τη χρησιμοποίηση νέων ενώσεων. Δύο νέες ενώσεις, το πυριτικό νάτριο και το υπερβορικό νάτριο, αντικατέστησαν τα φωσφορικά άλατα, όχι όμως με μεγάλη επιτυχία.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΑΠΩΝΑ

Πειραματικό μέρος: Στο πείραμα αυτό θα παρασκευαστεί σαπούνι από φυτικό λίπος. Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml, τοποθετείστε 12 ml ελαιόλαδο ($d = 0,91$) μαζί με 40 ml αιθανόλης. Στη συνέχεια παρασκευάστε διάλυμα NaOH διαλύοντας 16 g αυτού σε 40 ml νερού. Προσθέστε 10 ml του διαλύματος NaOH στη φιάλη σας και εφαρμόστε σ' αυτήν κάθετα υδροψυκτήρα. Τοποθετείστε την δίλαιμη σφαιρική φιάλη σας στην θερμαντική πλάκα και ξεκινήστε να θερμαίνετε με ταυτόχρονη ανάδευση. Μετά από μισή ώρα προσθέστε τα υπόλοιπα 30 ml του διαλύματος NaOH που είναι στην προσθετική φιάλη. Η προσθήκη αυτή θα γίνει αργά (σταγόνα-σταγόνα) και μέσα σε χρονικό διάστημα μισής ώρας. Αφού γίνει η προσθήκη του διαλύματος NaOH αφήστε το διάλυμα να βράσει για 45 λεπτά ακόμα. Κατά την διάρκεια του βρασμού ετοιμάστε τα εξής διαλύματα : διάλυμα αιθανόλης - νερού (1:1) τοποθετώντας 10 ml αιθανόλης και 10 ml νερού μέσα στην προσθετική φιάλη. Σε περίπτωση που το εν βρασμό διάλυμα σας αρχίσει να αφρίζει θα προσθέσετε αργά το παραπάνω διάλυμα που μόλις ετοιμάσατε. Το δεύτερο διάλυμα που θα ετοιμάσατε είναι κορεσμένο διάλυμα NaCl. Σε μεγάλο ποτήρι ζέσεως των 400 ml τοποθετείστε 100 ml νερού και διαλύστε σ' αυτό 35 g NaCl.

Αν το NaCl δεν διαλυθεί τελείως πραγματοποιήστε απλή διήθηση ώστε να απομακρυνθούν οι τυχόν προσμίξεις.

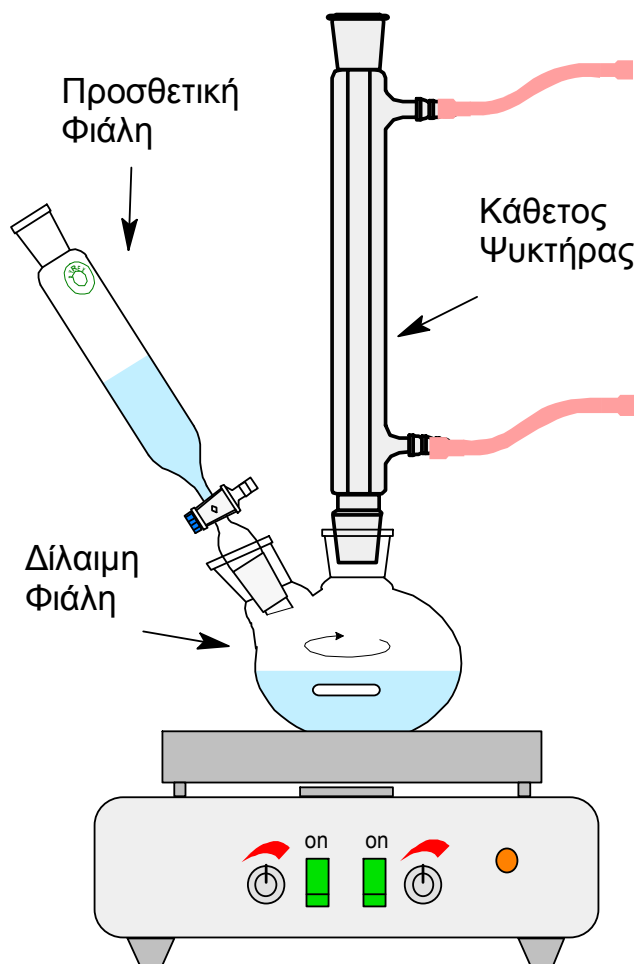
Θερμάνετε το διάλυμα NaCl ελαφρώς. Μετά το βρασμό του αρχικού διαλύματος σας, τοποθετείστε το σε ποτήρι ζέσεως και θερμάνετε ξανά για να το συμπυκνώσετε.

Όταν η θερμοκρασία φτάσει στους 82°C , τότε παρατηρείται ο σχηματισμός μιας λεπτής μεμβράνης (υμένιο) στην επιφάνεια του διαλύματος. Επίσης αυτό είναι μια ένδειξη ότι έχει απομακρυνθεί μέρος της αιθανόλης (σ.ζ. 78°C). Σταματήστε την θέρμανση και προσθέστε στο συμπυκνωμένο διάλυμα σας το ζεστό διάλυμα NaCl.

Στη συνέχεια ψύξτε με ανάδευση, το όλο διάλυμα σε παγόλουτρο μέχρι 25°C και παρατηρήστε τον σχηματισμό του σαπουνιού.

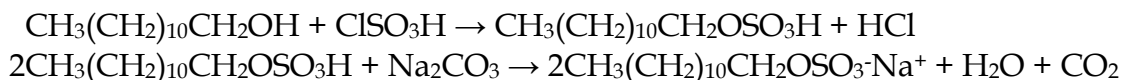
Τέλος πραγματοποιήστε διήθηση υπό κενό με τη χρήση του χωνιού Büchner τοποθετώντας απλό ηθμό σ' αυτό και κάνοντας 3 εκπλύσεις με κρύο νερό.

Κατόπιν αφήνεται το σαπούνι για ξήρανση στον ατμοσφαιρικό αέρα για μια ημέρα και μετά ζυγίστε το.



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΟΥ

Στο πείραμα αυτό θα παρασκευάσετε δωδεκυλοθειικό νάτριο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Στο πρώτο στάδιο, η δωδεκανόλη αντιδρά με το χλωροσουλφονικό οξύ σχηματίζοντας των δωδεκυλικό εστέρα του θειικού οξέος. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη υδατικού διαλύματος ανθρακικού νατρίου, οπότε παράγεται το άλας του νατρίου (απορρυπαντικό). Το υδατικό διάλυμα υφίσταται κορεσμό με στερεό ανθρακικό νάτριο και εκχυλίζεται με βουτανόλη-1. Το ανθρακικό νάτριο βοηθά στο διαχωρισμό των φάσεων (οργανικής και υδατικής), διαφορετικά οι δύο φάσεις δημιουργούν γαλάκτωμα και δεν διαχωρίζονται. Το απορρυπαντικό είναι περισσότερο διαλυτό στην βουτανόλη, απ' ό,τι στο νερό.

Τοποθετείστε σε στεγνό ποτήρι ζέσεως των 100 ml, 4.5 ml οξικού οξέος. Το οξικό οξύ ψύχεται στους 5 °C με τη βοήθεια παγόλουτρου και ακολουθεί αργή προσθήκη 1.8 ml χλωροσουλφονικού οξέος από μια προχοΐδα μέσα στον απαγωγό. Τα περιεχόμενα του ποτηριού ψύχονται με παγόλουτρο μέσα στον απαγωγό και λαμβάνεται προσοχή να μην γίνει εισαγωγή νερού μέσα στο ποτήρι της αντίδρασης. [Προσοχή : Χρησιμοποιείτε το χλωροσουλφονικό οξύ με ιδιαίτερη προσοχή και μόνο σε απαγωγό. Προκαλεί εγκαύματα στο δέρμα. Φοράτε γάντια].

Το περιεχόμενο του ποτηριού αναδεύεται διαρκώς και ακολουθεί προσθήκη 5 gr δωδεκανόλης μέσα σε χρονικό διάστημα 5 λεπτών. Η ανάδευση συνεχίζεται έως ότου διαλυθεί και αντιδράσει όλη η δωδεκανόλη (περίπου 30 ml). Το μίγμα της αντίδρασης αποχύνεται σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml που περιέχει 20 gr παγωμένο νερό. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη 15 ml βουτανόλης-1 και το μίγμα αναδεύεται για 3 περίπου λεπτά, ενώ ταυτόχρονα προστίθεται κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου (1-2 ml τη φορά), έως ότου το διάλυμα καταστεί αλκαλικό. Κατόπιν γίνεται προσθήκη στερεού ανθρακικού νατρίου και οι δύο στιβάδες αφήνονται να διαχωριστούν.

Η υπερκείμενη στιβάδα μαζί με μέρος της υδατικής μεταφέρονται σε διαχωριστική χοάνη. Η οργανική στιβάδα κρατείται και η υδατική απορρίπτεται. Η οργανική στιβάδα μεταφέρεται σε απαγωγό όπου εξατμίζεται η βουτανόλη σε θερμαινόμενη πλάκα. Με την εξατμισμό του διαλύτη, το απορρυπαντικό αρχίζει να ιζηματοποιείται. Όταν η βουτανόλη εξατμιστεί το απορρυπαντικό τοποθετείται σε φούρνο σε θερμοκρασία 80 °C για την ολοκληρωτική απομάκρυνση της υγρασίας, ή του διαλύτη. Η θερμοκρασία ξήρανσης δεν θα πρέπει να υπερβεί τους 80 °C γιατί υπάρχει ο κίνδυνος διάσπασης του απορρυπαντικού.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

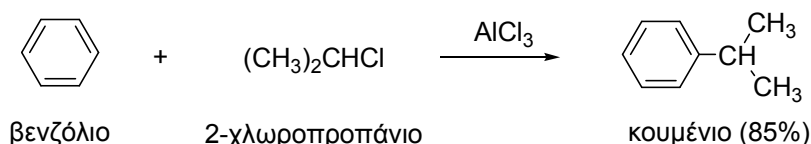
1. Γιατί προσθέτουμε διάλυμα NaCl στην παρασκευή σάπωνα;

ΠΕΙΡΑΜΑ 9

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FRIEDEL - CRAFTS

Ο Charles Friedel και ο James Crafts ανέφεραν το 1877 ότι ο βενζολικός δακτύλιος μπορεί να αλκυλιωθεί αντιδρώντας με ένα αλκυλοχλωρίδιο παρουσία καταλύτη τριχλωριούχου αργιλίου (AlCl₃).

Παράδειγμα:

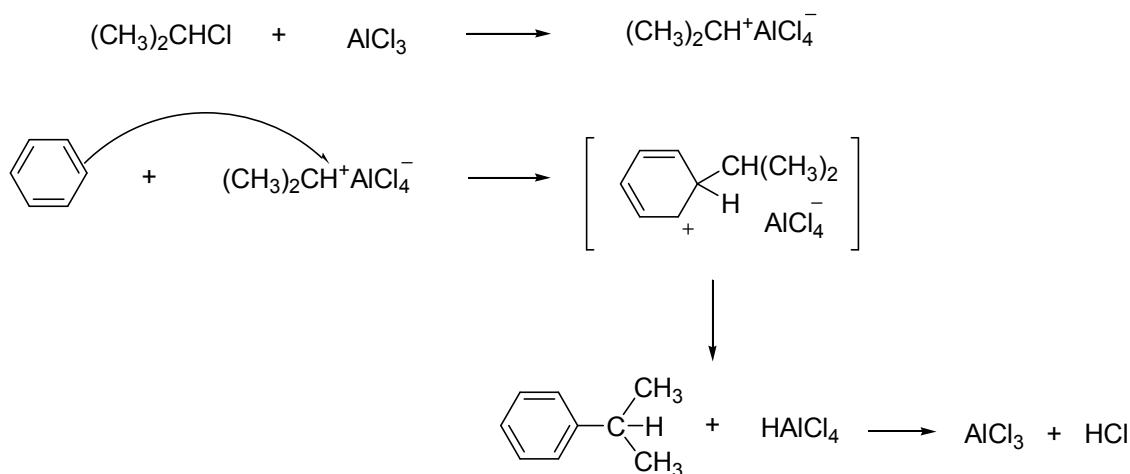


7 χρόνια νωρίτερα ο Bayer και οι συνεργάτες του ανέφεραν παρόμοιες αντιδράσεις, που χρησιμοποιούσαν αλδεύδες σαν αλκυλιωτικά και ισχυρά οξέα σαν καταλύτες.

Η αντίδραση Friedel - Crafts είναι αντίδραση αλκυλίωσης αρωματικών δακτυλίων. Περιλαμβάνει ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση, όπου ένας αρωματικός δακτύλιος προσβάλλει ένα καρβοκατιόν. Πολλοί διαφορετικά υποκατεστημένοι αρωματικοί δακτύλιοι δίδουν την αντίδραση και πολλοί διαφορετικοί καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς και διαφορετικές πηγές καρβοκατιόντων.

Το καρβοκατιόν δημιουργείται από αντίδραση ενός αλκυλοχλωριδίου με ένα καταλύτη οξύ κατά Lewis, όπως το AlCl₃. Πιστεύεται ότι το AlCl₃ δρα βοηθώντας το αλκυλοχλωρίδιο να ιονισθεί.

Ολόκληρος ο μηχανισμός Friedel - Crafts για την σύνθεση του κουμενίου δίδεται παρακάτω:

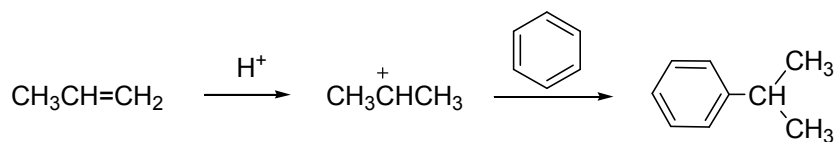


Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από τον αρωματικό δακτύλιο προσβάλλει το καρβοκατιόν, σχηματίζοντας ένα δεσμό C-C και ένα νέο ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

Απώλεια ενός πρωτονίου δίνει το ουδέτερο αρυλοπροϊόν.

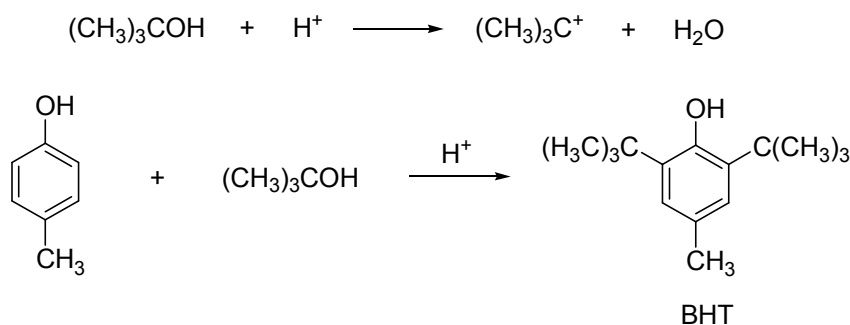
Καρβοκατιόντα που δημιουργούνται με διαφορετικό τρόπο, μπορούν επίσης να προσβληθούν από αρωματικούς δακτυλίους και να δώσουν αντίδραση Friedel - Crafts.

Η σύνθεση του cumene από βενζόλιο και προπένιο με μια όξινα καταλυόμενη Friedel - Crafts αντίδραση γίνεται ως εξής:



Επίσης καρβοκατιόντα που προέρχονται από αφυδάτωση αλκοολών με όξινο καταλύτη μπορούν να αλκυλιώσουν αρωματικούς δακτύλιους. Δηλαδή, αρωματικοί δακτύλιοι μπορούν να αλκυλιωθούν αν αντιδράσουν με αλκοόλες παρουσία ισχυρού οξέος. Οι τριτοταγείς αλκοόλες είναι πολύ κατάλληλες.

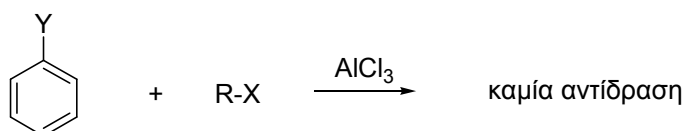
Το γνωστό συντηρητικό για τρόφιμα BHT (βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο) μπορεί να παρασκευαστεί από ένα μίγμα π-μεθυλοφαινόλης και 2-μέθυλο-2-προπανόλης με ισχυρό οξύ. Το απαραίτητο ενδιάμεσο καρβοκατιόν προέρχεται από:



Οι αλκυλιώσεις Friedel - Crafts γίνονται μόνο με αλκυλαλογονίδια και όχι άρυλο- ή βινυλοαλογονίδια, διότι τα αντίστοιχα καρβοκατιόντα τους είναι ασταθή στις συνθήκες Friedel - Crafts.

Αδρανοποιημένοι αρωματικοί δακτύλιοι δεν δίδουν Friedel - Crafts αντιδράσεις, γιατί:

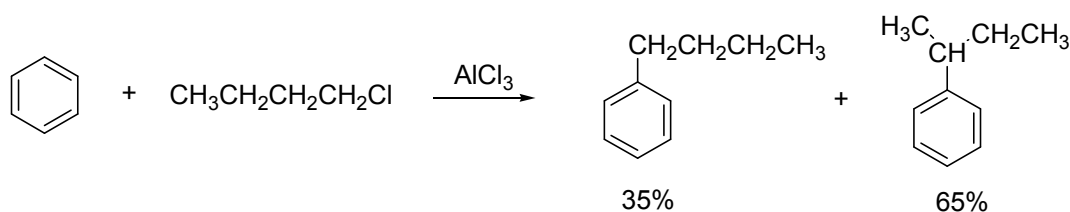
- α) είναι φτωχοί ηλεκτρονικά, και
- β) το ενδιάμεσο καρβοκατιόν που σχηματίζεται δεν είναι σταθερό.



Όταν Y = -NO₂, -CN, -SO₃H, -CHO, -COCH₃, -COOH, -COOCH₃, -N⁺R₃, (-NH₂, -NHR, -NR₂ σχηματίζουν αντίδραση οξέως βάσεως με όξινο καταλύτη, όπως AlCl₃ και αδρανοποιούνται)

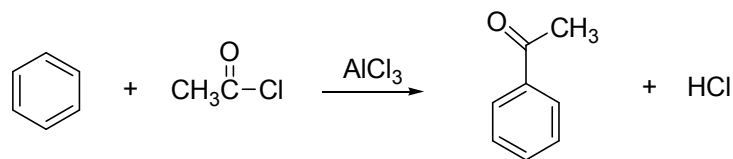
Πολλές φορές ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης (διαλύτη, θερμοκρασία κλπ) γίνεται εκλεκτική μετάθεση της αλκυλοομάδας.

Παράδειγμα:

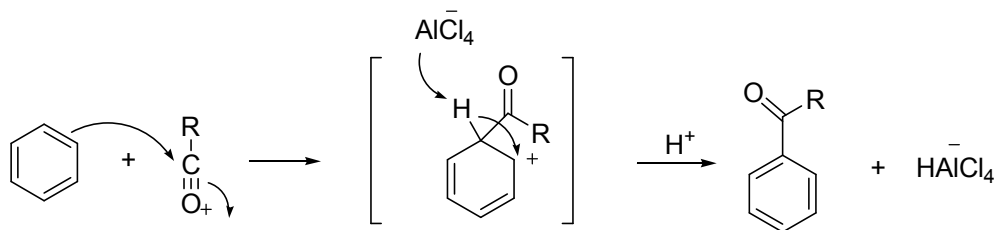
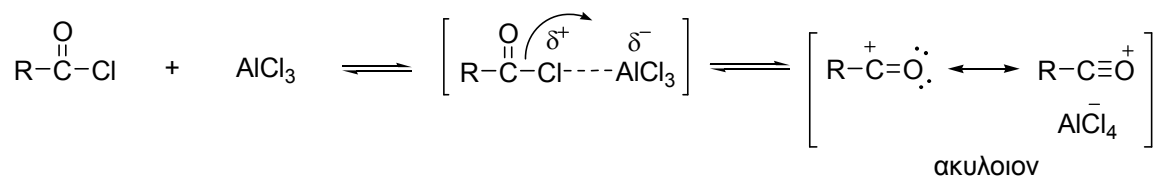


Γενικά αυτές οι μεταθέσεις γίνονται για την μετατροπή ασταθών καρβοκατιόντων σε σταθερότερα και έχουν σαν αποτέλεσμα σχηματισμό προϊόντων Friedel - Crafts.

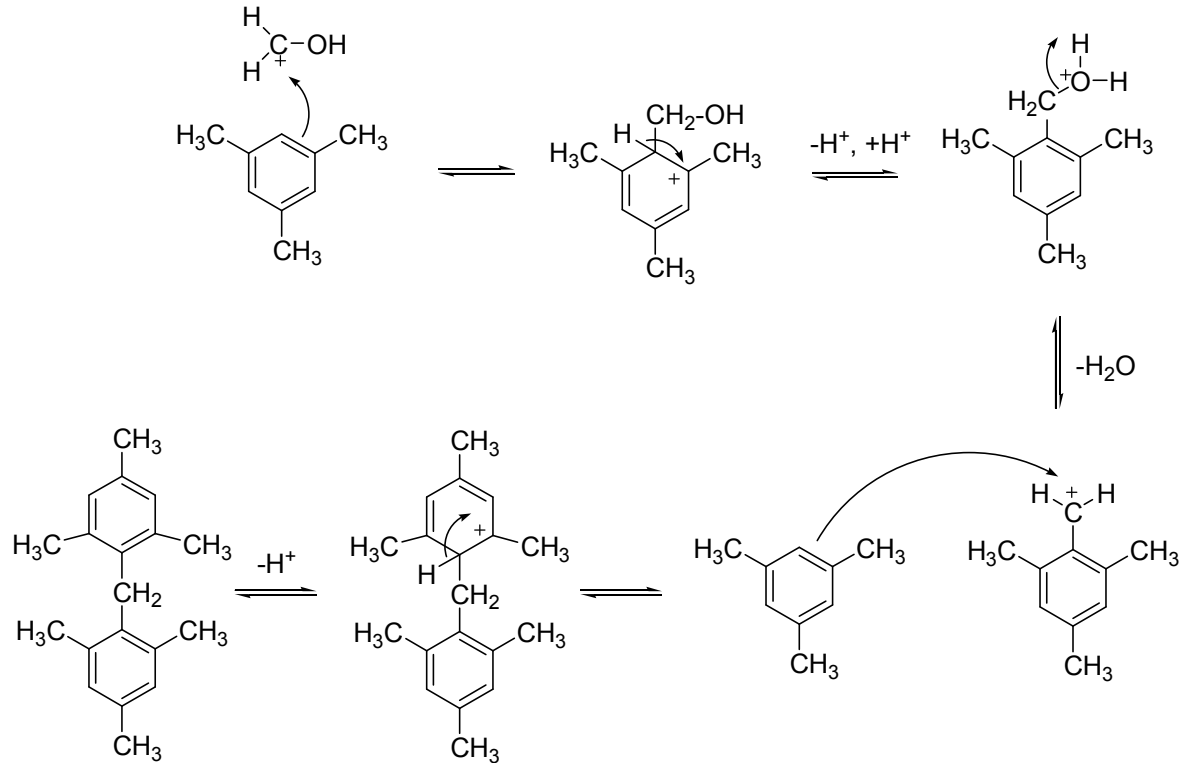
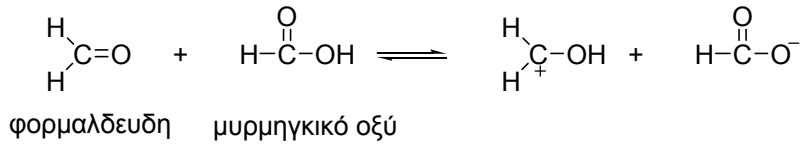
Όταν γίνεται η αλκυλίωση, μπορεί να γίνει και η ακυλίωση Friedel - Crafts.



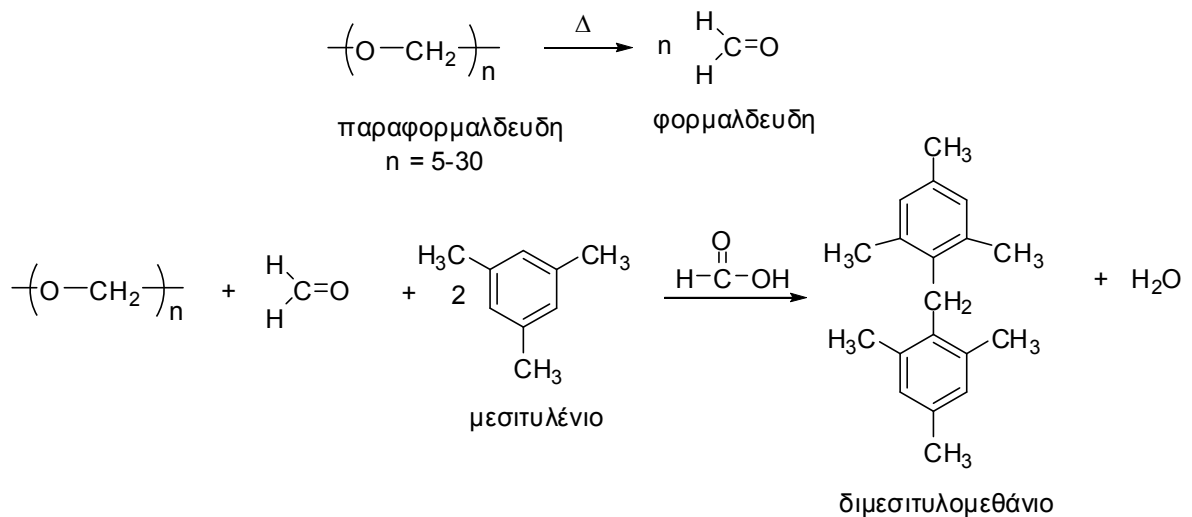
Ο μηχανισμός είναι αντίστοιχος με της αλκυλίωσης όπου στη θέση του καρβοκατιόντος δημιουργείται ένα ενδιάμεσο ακυλοϊόν.



Στο πείραμα που θα ακολουθήσει θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση της φορμαλδεΐδης με μεσιτυλένιο παρουσία μυρμηκικού οξέος. Η αντίδραση αυτή ανακαλύφθηκε από τον Bayer το 1872 και μοιάζει με την αντίδραση παρασκευής DDT.



Σε αντιδράσεις αυτού του τύπου χρησιμοποιείται η παραφορμαλδεϋδη, ένα πολυμερές που αποσυντίθεται αμέσως σε φορμαλδεϋδη.



Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης του πειράματος: 4 ώρες

Ένωση	M.B.	Βάρος ή όγκος	mmol	σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
παραλδεΐδη		0,2g			163-165	
μυρμηκικό οξύ	46,03	1,2ml		100-101	8,2-8,4	1,220
μεσιτυλένιο	120,20	2,7ml	20	162-164	-45	0,864

Σε σφαιρική φιάλη των 25ml που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται 0,2g παραφορμαλδεΐδη και 1,2ml μυρμηκικού οξέος 95%.

Προσοχή: Αποφύγετε κάθε επαφή με το μυρμηκικό οξύ ή τους ατμούς του. Εάν πέσει στο δέρμα σας ξεπλύνετε το αμέσως με άφθονο νερό και στη συνέχεια με διάλυμα NaHCO₃. Το μίγμα αυτό θερμαίνεται για 10 λεπτά και μετά προστίθεται 2,7ml (2,3g) μεσιτυλένιο από την κορυφή του ψυκτήρα. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού επί 1,5 ώρες. Στη συνέχεια μεταφέρουμε το μίγμα με προσοχή σε ποτήρι που περιέχει 20 ml θερμό NaOH 5% w/v για την εξουδετέρωση του μεθανικού οξέως. Το μίγμα αυτό ψύχεται αρχικά σε υδατόλουτρο και τέλος σε παγόλουτρο. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και πραγματοποιούνται δύο εκπλήξεις με 2-προπανόλη. Το ίζημα ανακρυσταλλώνεται με διαλύτη 2-προπανόλης-τολουολίου με αναλογία 3/1. Για την ανακρυστάλλωση χρησιμοποιούνται περίπου 5 ml από το μίγμα διαλυτών. Αφήνεται το διάλυμα να ψυχθεί στη θερμοκρασία δωματίου και μετά ψύχεται με υδατόλουτρο και στη συνέχεια με παγόλουτρο. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και τελική έκπλυση με κρύα 2-προπανόλη. Προσδιορίστε το σημείο τήξεως του ανακρυσταλλωμένου προϊόντος. Τα δείγματα προϊόντων θα χρησιμοποιηθούν για φάσματα NMR τα οποία θα συγκριθούν με πρότυπα της βιβλιογραφίας.

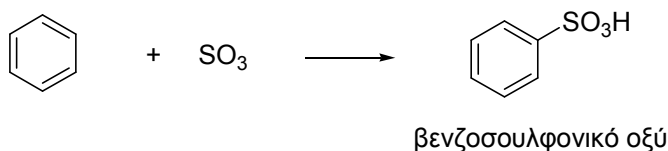
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Γράψτε τις παρακάτω αρωματικές ουσίες κατά σειρά δραστικότητας για Friedel - Crafts αλκυλίωση. Ποιες ενώσεις είναι αδρανείς παρουσία AlCl₃;
 α. βρωμοβενζόλιο β. τολουόλιο γ. φαινόλη
 δ. π-ξυλόλιο ε. νιτροβενζόλιο στ. φαινολαμίνη
2. Η φαινόλη ή το νιτροβενζόλιο είναι πιο δραστικό στην ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση με ίδιο ηλεκτρονιόφιλο και γιατί.
3. Σε τολουόλιο βάλαμε πρόπολο βρωμίδιο (CH₃CH₂CH₂Br) και AlCl₃, πόσα μονοπαράγωγα θα παραχθούν και ποιο είναι το κύριο προϊόν;
4. Γράψτε τις δομές των κύριων μονοαλκυλιωμένων προϊόντων της αντίδρασης των παρακάτω αρωματικών ενώσεων με χλωροαιθάνιο και AlCl₃.
 α. τολουόλιο γ. φαινόλη
 β. μ-ξυλόλιο δ. χλωροβενζόλιο
5. Να γραφούν πέντε αντιδράσεις στις οποίες σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα καρβοκατιόντα.

ΠΕΙΡΑΜΑ 10

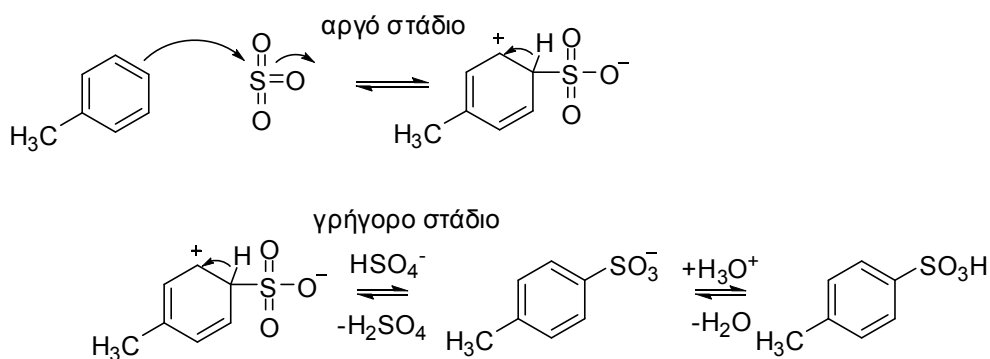
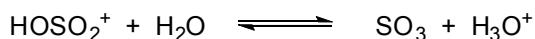
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΗΣ ΣΟΥΛΦΟΥΡΩΣΗΣ

Αρωματικοί δακτύλιοι μπορούν να σουλφουρωθούν όταν αντιδράσουν με πυκνό H₂SO₄.



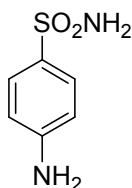
Το δραστικό ηλεκτρονιόφιλο είναι η HSO₃⁺ ή το ουδέτερο SO₃, ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης και η υποκατάσταση πραγματοποιείται με μηχανισμό δύο σταδίων, όπως και στην αντίδραση βρωμίωσης και νίτρωσης.

Η αρωματική σουλφούρωση είναι αντιστρεπτή ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης. Για παράδειγμα, η σουλφούρωση πραγματοποιείται με την παρουσία ισχυρού οξέος, ενώ η αποσουλφούρωση λαμβάνει χώρα σε θερμό αραιό υδατικό διάλυμα οξέος.



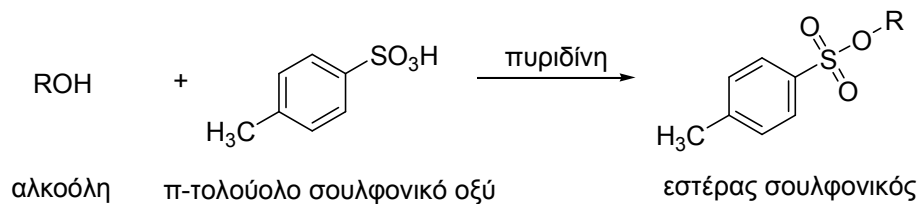
Τελικά θα προκύψει μίγμα που περιέχει περίπου 65% πάρα και 32% όρθο και 3% μέτα

Τα αρωματικά σουλφονικά οξέα είναι πολύτιμα ενδιάμεσα για την παρασκευή χρωμάτων και φαρμακευτικών παρασκευασμάτων, τα σουλφο-φάρμακα όπως είναι γνωστά. Αν και έχουν αντικατασταθεί σήμερα από πιο δραστικές ουσίες, τα σουλφο-φάρμακα χρησιμοποιούνται ακόμη για την θεραπεία της μηνιγγίτιδας. Αυτά τα φάρμακα παρασκευάζονται εμπορικά με πορείες που περιλαμβάνουν αρωματική σουλφούρωση ως κύριο στάδιο της αντίδρασης.

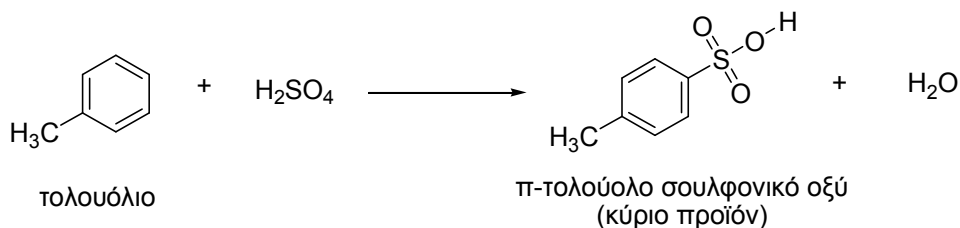


σουλφοναμίδιο (αντιβιοτικό)

Στο εργαστήριο θα παρασκευαστεί το παρα-τολουολοσουλφονικό οξύ, το οποίο είναι ισχυρό οξύ και χρησιμοποιείται σε πολλές αντιδράσεις ως όξινος καταλύτης. Οι εστέρες του με αλκοόλες και την αλκαλική υδρόλυση παρέχουν χρήσιμα ενδιάμεσα καρβωνιόντα.



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΑΡΑ-ΤΟΛΟΥΟΛΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ



Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 4 εργαστηριακές ώρες.

Φυσικές ιδιότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (°C)	Σ.τ. (°C)	d
Τολουόλιο	92.14	5.3 ml	49.87	111		0.867
πυκνό H ₂ SO ₄ 98% w/w	98.08	2.9 ml	53.36			1.840
π-τολουολοσουλφονικό οξύ	190.22				103-106	

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 5.3 ml τολουόλιου και 2.9 ml πυκνό-H₂SO₄. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού επί 1,5 ώρες με ελαιόλουτρο υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια το μίγμα αποχύνεται σε ποτήρι και ψύχεται, οπότε αποβάλλεται κρυσταλλικός ο μονοϋδρίτης του π-τολουολοσουλφονικού οξέος. Το προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση σε χωνί Buchner. Προσοχή Κατά την διήθηση να μην έλθετε σε επαφή με το π-H₂SO₄. Ακολουθεί ανακρυστάλλωση του οξέος με οξικό αιθυλεστέρα. Στην συνέχεια πραγματοποιούμε δύο εκπλύσεις του στερεού με μικρή ποσότητα πετρελαϊκού αιθέρα. Προσοχή πρέπει το προϊόν να μην έρθει σε επαφή με υγρασία, διότι είναι πολύ υγροσκοπικό. Υπολογίστε την απόδοση της αντίδρασης και το σημείο τήξης του ανακρυσταλλωμένου προϊόντος.

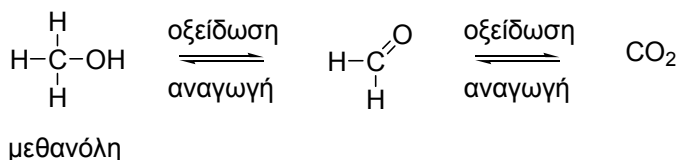
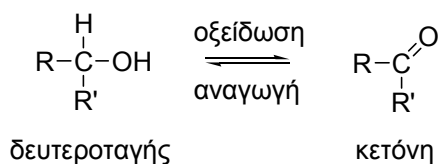
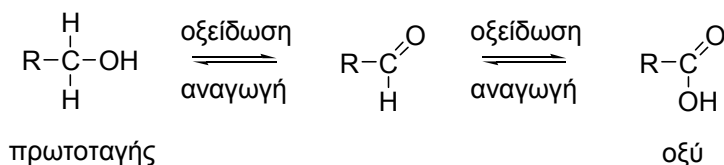
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Γράψτε ένα λεπτομερή μηχανισμό για την αντίδραση αποσουλφούρωσης του βενζοσουλφονικού οξέος, που δίνει βενζόλιο ως προϊόν. Ποιο είναι το ηλεκτρονιόφιλο σε αυτή την αντίδραση;
2. Ποια άλλα οργανικά προϊόντα σχηματίζονται μαζί με το π-τολουολοσουλφονικό οξύ. Να τα κατατάξετε κατά αυξανόμενη ποσότητα και γιατί.
3. Εάν σε τολουόλιο επιδράσουμε πυκνό HNO₃ παρουσία πυκνού H₂SO₄, ποιο θα είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης. Ποιο είναι το ηλεκτρονιόφιλο στην αντίδραση αυτή.

ΠΕΙΡΑΜΑ 11

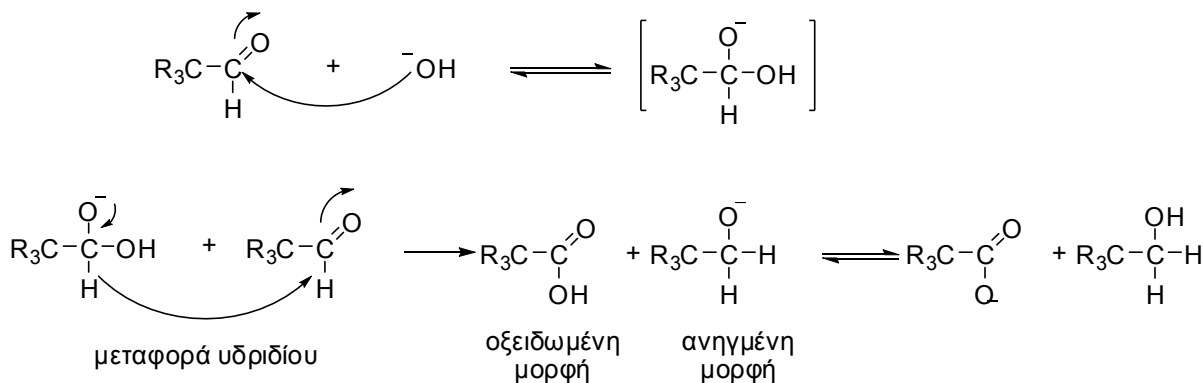
Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ CANNIZZARO

Η καρβονυλική ομάδα μιας αλδεΐδης αντιπροσωπεύει την ενδιάμεση οξειδωτική κατάσταση μεταξύ μιας αλκοόλης και ενός καρβοξυλικού οξέος.

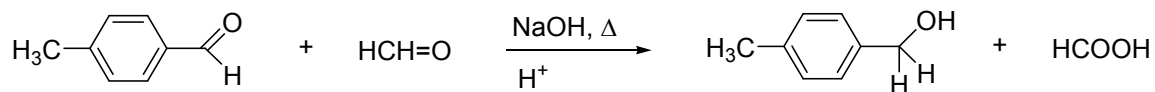


Είναι επομένως δυνατό να βρεθεί μια αντίδραση στην οποία μια αλδεΐδη οξειδώνεται και ανάγεται ταυτόχρονα για να σχηματίσει το αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ και την αλκοόλη. Μια τέτοια αντίδραση είναι η αντίδραση Cannizzaro. Ανακαλύφθηκε το 1853 από τον Stanislao Cannizzaro (1826-1910). Παρουσία μιας ισχυρής βάσης, αλδεΐδες που δεν φέρουν α-υδρογόνα υφίστανται αυτοοξειδοαναγωγική αντίδραση. Ένα μόριο της αλδεΐδης οξειδώνει ένα δεύτερο μόριο αλδεΐδης σε ανιόν οξέος και η ίδια ανάγεται στην αντίστοιχη πρωτοταγή αλκοόλη. Οι αλδεΐδες που δίνουν αντιδράσεις Cannizzaro δεν έχουν υδρογόνο σε α- θέση, παράδειγμα αποτελεί η βενζαλδεΐδη.

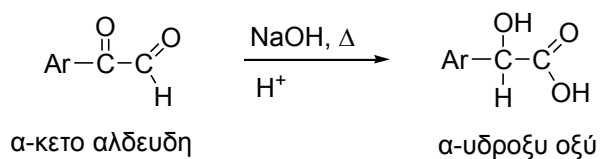
Ο μηχανισμός περιλαμβάνει σαν πρώτο στάδιο την πυρηνόφιλη προσβολή του ανιόντος υδροξειδίου της βάσης, στο καρβονύλιο της αλδεΐδης, οπότε σχηματίζεται ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Το στάδιο - κλειδί της αντίδρασης είναι η μεταφορά ενός ιόντος υδριδίου (δηλ. ατόμου υδρογόνου που φέρει το ζεύγος ηλεκτρονίων του) στο καρβονύλιο ενός δεύτερου μορίου αλδεΐδης. Ο συνολικός μηχανισμός φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Υψηλά ποσοστά αλκοόλης μπορούν να ληφθούν σχεδόν από κάθε αρωματική αλδεΐδη όταν η αντίδραση γίνεται παρουσία περίσσειας φορμαλδεΐδης. Η φορμαλδεΐδη δρώντας σαν αναγωγικό οξειδώνεται σε φορμικό οξύ.

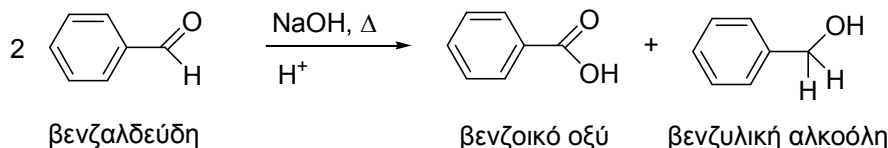


α-Κετο αλδεΐδες υφίστανται εσωτερική αντίδραση Cannizzaro σχηματίζοντας α-υδροξυκαρβοξυλικά οξέα.



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΒΕΝΖΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ

Το πείραμα αυτό παρουσιάζει την ταυτόχρονη οξείδωση και αναγωγή μιας αρωματικής αλδεύδης που σχηματίζει το αντίστοιχο βενζοϊκό οξύ και βενζυλική αλκοόλη.



Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης του πειράματος: δυο εργαστηριακές μέρες.

Φυσικές Ιδιότητες Αντιδρώντων και Προϊόντων

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
Βενζαλδεΰδη	106,12	9.6ml	94,23	178-179	-26	1.044
Καυστικό νάτριο	40,00	6,3g	157,5			
Βενζοϊκό οξύ	122,12			249	122-123	
Βενζυλική αλκοόλη	108,14			205	-15	

Προσοχή: Το πυκνό διάλυμα NaOH είναι πολύ καυστικό. Μην έλθει σε επαφή με το δέρμα ή τα μάτια σας.

Σε σφαιρική φιάλη των 100ml, που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 9,6ml βενζαλδεΰδης και προστίθεται σιγά-σιγά διάλυμα NaOH παρασκευασμένο από 8,2ml δαλύματος NaOH (το οποίο έχει παρασκευαστεί με διάλυση 6,3g NaOH σε 6 ml νερού). Ακολουθεί ισχυρή ανάδευση του μίγματος, ώσπου να σχηματισθεί ένα μόνιμο γαλάκτωμα. Στη συνέχεια συνδέεται κάθετος ψυκτήρας και το μίγμα θερμαίνεται για 1 ώρα στους 65-75°C με υδατόλουτρο.

Απομόνωση προϊόντων

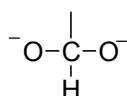
Στο μίγμα της αντίδρασης μέσα στη σφαιρική φιάλη προστίθενται 50ml απεσταγμένο νερό, ώστε τα στερεά να διαλυθούν και μεταφέρεται με χωνί σε διαχωριστική χοάνη αφού προηγουμένως ψυχθεί με υδατόλουτρο. Γίνονται 2 εκχυλίσεις με 40ml αιθέρα κάθε φορά και οι δύο οργανικές φάσεις συγκεντρώνονται.

Τα αιθερικά εκχυλίσματα ξανατοποθετούνται στην διαχωριστική χοάνη και προστίθενται 10ml διαλύματος NaHSO₃ 10% w/v για την απομάκρυνση τυχόν αναλλοίωτης βενζαλδεΰδης. Η χοάνη ανακινείται καλά. Η αιθερική στιβάδα εκχειλίζεται μια φορά με 20ml διαλύματος NaOH 5% και δυο φορές με 20ml απεσταγμένο νερό. Κατόπιν μεταγγίζεται σε κωνική φιάλη των 150ml και ξηραίνεται με άνυδρο Na₂SO₄ (περίπου 7g). Μετά την ξήρανση γίνεται διήθηση για την απομάκρυνση του ξηραντικού και το διάλυμα μεταγγίζεται σε αποστακτική συσκευή (βλέπε σχήμα αποστακτικής συσκευής 1). Πρώτα αποστάζεται ο αιθέρας (35,5 °C) και μετά συνδέεται η αποστακτική στήλη με υδραντλία και συνεχίζεται η απόσταξη υπό κενό βρύσης για την απομόνωση της βενζυλικής αλκοόλης. Συλλέγεται το κλάσμα μεταξύ 130-140°C και ζυγίζεται.

Η υδατική στιβάδα που παρέμεινε από την αρχική εκχύλιση οξυνίζεται με την προσθήκη πυκνού HCl (37%). Η ολοκλήρωση της οξύνισης ελέγχεται με πεχαμετρικό χαρτί. Το λευκό ίζημα που καταβυθίζεται διηθείται σε χωνί Buchner και ξεπλένεται πάνω στο χωνί δυο φορές με ψυχρό απεσταγμένο νερό. Ακολουθεί ανακρυστάλλωση από νερό. Ζυγίζεται και υπολογίζεται το σημείο τήξης.

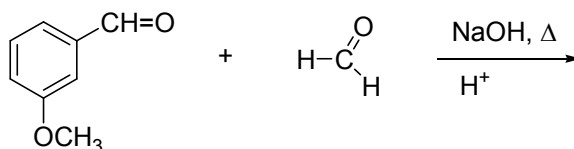
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Γιατί κατά την απομόνωση των προϊόντων προστίθεται NaHSO₃;
2. Μια ομάδα ερευνητών έχει προτείνει ότι ένα διανιόν σαν του σχήματος μπορεί να είναι πηγή υδριδίου στην αντίδραση Cannizzaro.

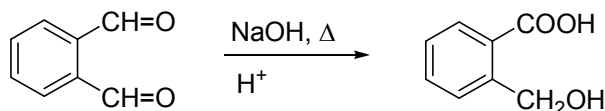


Εξηγείστε γιατί αυτό το διανιόν θα είναι η καλύτερη πηγή υδριδίου συγκριτικά με το τετραεδρικό ενδιάμεσο στον μηχανισμό που αναφέρεται στην εισαγωγή

3. Σύμφωνα με την εισαγωγή, η αντίδραση Cannizzaro μπορεί να πραγματοποιηθεί αν ένα από τα αντιδρώντα είναι η φορμαλδεΐδη. Προσδιορίστε τα κύρια προϊόντα της παρακάτω αντίδρασης με περίσσεια φορμαλδεΐδης και ονομάστε τα αντιδρώντα και τα προϊόντα.



4. Όταν η ο-φθαλaldeΐδη αντιδρά με βάση σχηματίζεται ο-(υδροξυμεθυλ)βενζοϊκό οξύ. Προτείνετε ένα μηχανισμό για αυτή την αντίδραση.



5. Η αντίδραση Cannizzaro είναι μια πορεία οξείδωσης - αναγωγής. Στην παρακάτω ερώτηση η φορμαλδεΐδη δρα σαν αναγωγικό ή οξειδωτικό;

6. Αναμιγνύονται 4 moles φορμαλδεΐδης και 4 moles βενζαλδεΐδης με περίσσεια NaOH
 - α. Να γραφούν όλα τα προϊόντα που σχηματίζονται
 - β. Να γίνει κατάταξη των προϊόντων αυτών με σειρά αυξανόμενης ποσότητας.
 - γ. Πόσα moles NaOH απαιτούνται για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις εάν θεωρηθούν μονόδρομες.

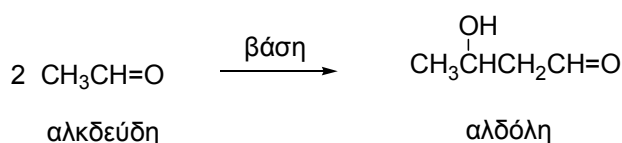
7. Σε διάλυμα που περιέχει 40 mmol RCH=O βάζουμε περίσσεια διαλύματος KOH οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση Cannizzaro με απόδοση 80%. Στη συνέχεια προσθέτουμε

απαιτούμενη ποσότητα KMnO_4 και πραγματοποιούνται δύο αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με απόδοση 80% η κάθε μία. Τέλος προσθέτουμε την απαιτούμενη ποσότητα HCl για την οξίνιση του διαλύματος. Πόσα g PhCOOH θα παραχθούν;

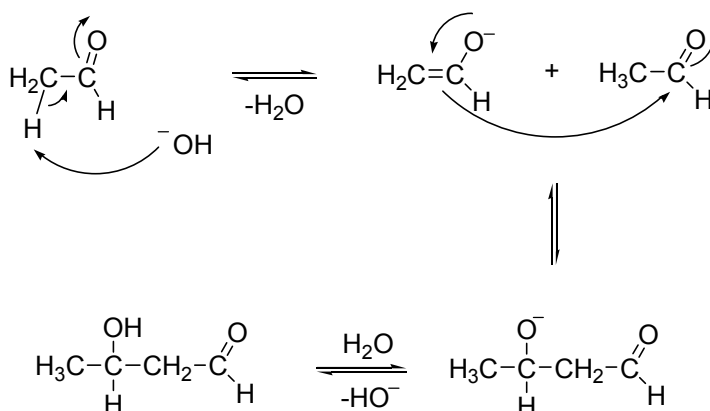
ΠΕΙΡΑΜΑ 12

ΑΛΔΟΛΙΚΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ

Μια πολύ σημαντική αντίδραση των καρβονυλοενώσεων είναι η καρβονυλική συμπύκνωση, η οποία συναντάται κατά την αντίδραση δύο καρβονυλοενώσεων μεταξύ τους (συμπύκνωση). Η αλδολική συμπύκνωση, όπως ονομάζεται, είναι αντίδραση μεταξύ δύο καρβονυλοενώσεων εκ των οποίων η μία έχει α-υδρογόνα. Για παράδειγμα όταν η ακεταλδεΐδη βρεθεί σε βασικό περιβάλλον, δύο μόρια της αλδεΐδης αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζεται η υδροξυ-αλδεΐδη, γνωστή και ως αλδόλη.



Ο μηχανισμός της αλδολικής συμπύκνωσης περιλαμβάνει σχηματισμό ενός αρχικού ενολικού ιόντος της ακεταλδεΐδης το οποίο δρα ως πυρηνόφιλο και προστίθενται στην καρβονυλική ομάδα ενός άλλου μορίου ακεταλδεΐδης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης αυτής παρουσιάζεται παρακάτω:



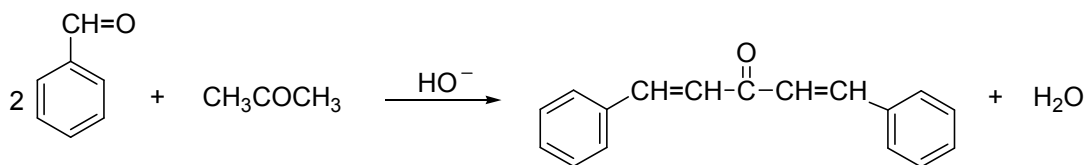
Το ιόν του υδροξυλίου αποσπά ένα όξινο α-πρωτόνιο από ένα μόριο ακεταλδεΐδης, σχηματίζοντας το ενολικό ιόν.

Το ενολικό ιόν προστίθενται σαν πυρηνόφιλο στην καρβονυλομάδα ενός δεύτερου μορίου ακεταλδεΐδης παράγοντας ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο.

Το ενδιάμεσο πρωτονιώνεται με διαλυτή νερό προς το σχηματισμό του ουδέτερου αλδολικού προϊόντος και ανασχηματισμό ιόντος υδροξυλίου.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΒΕΝΖΑΛΑΚΕΤΟΝΗΣ

Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 4 εργαστηριακές ώρες. Το πείραμα αυτό παρουσιάζει την συμπύκνωση βενζαλδεΐδης με ακετόνη παρουσία ισχυρής βάσης με σχηματισμό διβενζαλακετόνης.



Φυσικές ιδιότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
Βενζαλδεΐδη	106.12	2.8 ml	27.5	178		1.044
Ακετόνη	58	1 ml	13.64			0.791
NaOH	40	2 g	50			
2-Προπανόλη		30 ml				

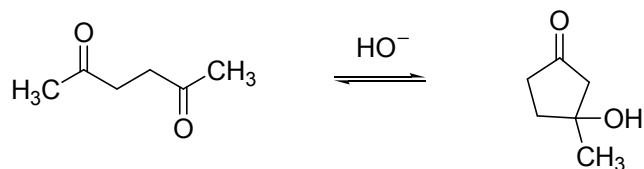
Σε ποτήρι των 100 ml τοποθετούμε 2.8 ml βενζαλδεΐδης, 10 ml νερού και 30 ml 2-προπανόλης. Στην συνέχεια τοποθετούμε 2 ml διαλύματος ακετόνης 10 % v/v σε νερό και 20 ml διαλύματος NaOH 10 % w/v. Στην συνέχεια προσθέτουμε στάγδην 8 ml υδατικού διαλύματος ακετόνης 10 % v/v υπό συνεχή ανάδευση (προσθήκη 20 λεπτά). Μέσα σε 2 λεπτά περίπου σχηματίζεται κίτρινο ίζημα. Συνεχίζουμε την ανάδευση για 15 λεπτά και ακολούθως προσθέτουμε στο μίγμα 30 ml θερμού νερού. Ψύχουμε το διάλυμα σε παγόλουτρο και διηθούμε υπό κενό. Πλένουμε το προϊόν επάνω στο χωνί με μικρή ποσότητα ψυχρής 2-προπανόλης. Ανακρουσταλλώνουμε το προϊόν με αιθανικό αιθυλεστέρα. Διηθούμε με χωνί Buchner και κάνουμε την τελική έκπλυση με 5 ml πετρελαϊκού αιθέρα. Αφού παραμείνει το προϊόν για 10 λεπτά στο χωνί ξηραίνεται στο φούρνο σε θερμοκρασία περίπου 80 °C. Προσδιορίζεται το σημείο τήξης και υπολογίζεται η απόδοση της αντίδρασης. Πραγματοποιείται λήψη φάσματος NMR. Σημείο τήξης 112 °C.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

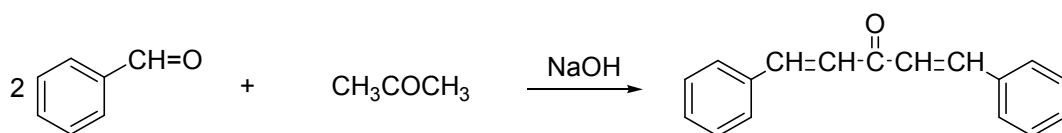
- Να εξηγήσετε γιατί χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης αντίδρασης η 2-προπανόλη.
 - Να δώσετε μια εξήγηση γιατί η ποσότητα της ακετόνης προστέθηκε σταδιακά στο διάλυμα της βενζαλδεΐδης.
- Έχουμε ισομοριακό μίγμα $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ και CH_3COCH_3 και αραιό διάλυμα NaOH. Να γραφούν όλες οι αντιδράσεις καθώς και ο μηχανισμός σε μία από αυτές. Γιατί η απομόνωση-διαχωρισμός των προϊόντων είναι δύσκολη;

3. Γιατί είναι σημαντικό στην παραπάνω αντίδραση να είναι ακριβείς οι αναλογίες των αντιδραστηρίων;

4. Προτείνετε μηχανισμό που να εξηγεί την αντίδραση κυκλοποίησης που γίνεται όταν η 2,5-εξανοδιόνη βρεθεί με αραιή βάση. Τι είδος καρβονυλικής αντίδρασης περιλαμβάνεται;



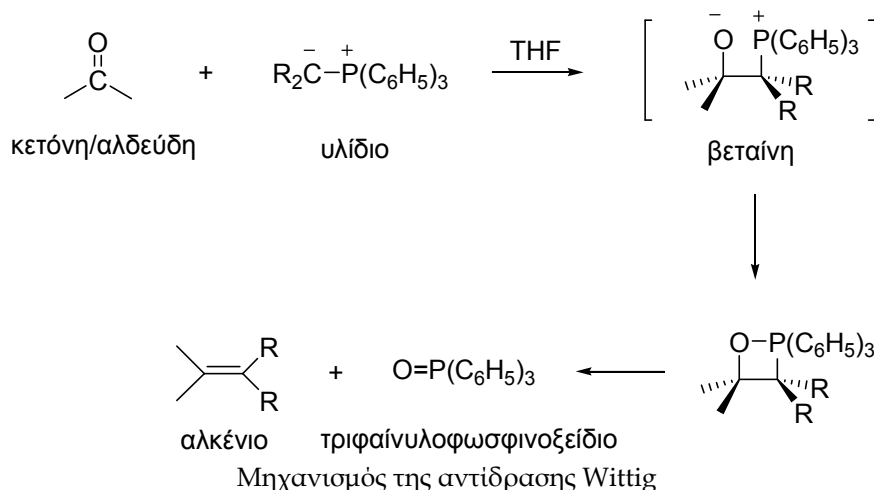
5. Περιγράψτε τον μηχανισμό σχηματισμού της διβενζαλακετόνης από την αντίδραση βενζαλδεύδης με ακετόνη παρουσία ισχυρής βάσης.



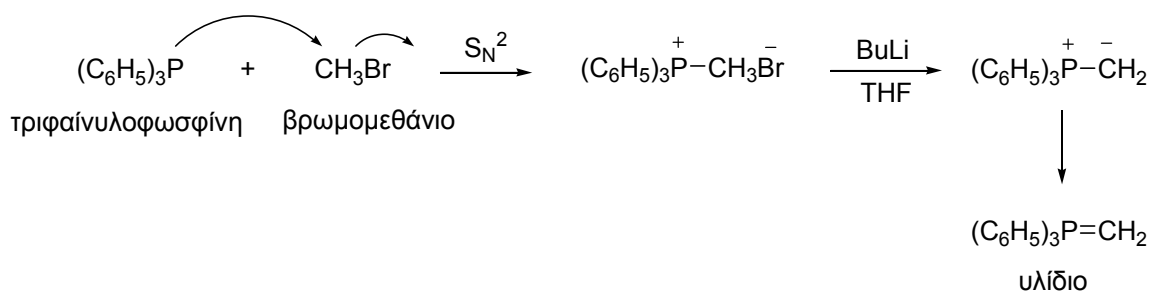
ΠΕΙΡΑΜΑ 13

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WITTIG

Η αντίδραση Wittig είναι μια από τις πιο χρήσιμες μεθόδους σύνθεσης ολεφινών, η οποία πήρε το όνομα της από τον Georg Wittig, που πήρε το Nobel Χημείας το 1979. Σε αυτή την αντίδραση ένα υλίδιο του φωσφόρου (ή φωσφοράνιο) προστίθενται σε μια κετόνη ή αλδεΐδη προς τον σχηματισμό μιας διπολικής βεταίνης (betaine). Το υλίδιο είναι μια διπολική ένωση με γειτονικά αρνητικά και θετικά φορτία, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Αντίθετα η βεταίνη είναι μια διπολική ένωση στην οποία τα φορτία δεν είναι γειτονικά. Η βεταίνη είναι ασταθές ενδιάμεσο στην αντίδραση Wittig και αποσυντίθεται σε θερμοκρασία πάνω από 0 °C σε αλκένιο και τριφαινυλοφωσφινοξείδιο. Το συνολικό αποτέλεσμα είναι η αντικατάσταση του καρβονυλικού οξυγόνου από το οργανικό τμήμα που αρχικά ήταν συνδεδεμένο με το φώσφορο.



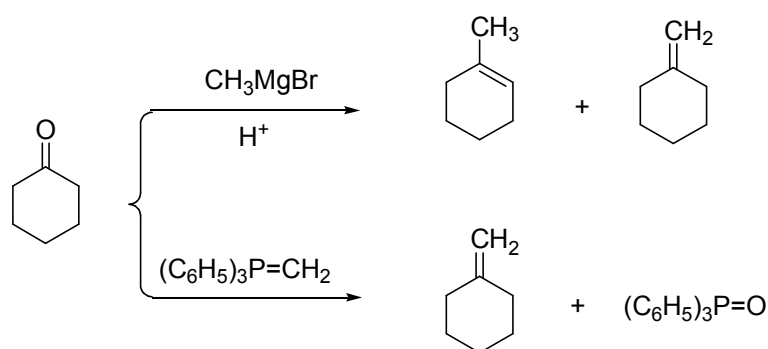
Τα υλίδια του φωσφόρου, απαραίτητα για την αντίδραση Wittig, παρασκευάζονται εύκολα με μια S_N² αντίδραση πρωτοταγών ή δευτεροταγών αλκυλαλογονιδίων με τριφαινυλοφωσφίνη και στη συνέχεια προσθήκη μιας ισχυρής βάσης. Οι τριοργανοφωσφίνες είναι γενικά άριστα πυρηνόφιλα για S_N² αντιδράσεις και δίδουν σταθερά κρυσταλλικά τετραοργανοφωσφορικά άλατα. Το πρωτόνιο που βρίσκεται στον άνθρακα τον γειτονικό με το θετικά φορτισμένο φώσφορο, είναι αρκετά όξινο, με αποτέλεσμα μπορεί να απομακρυνθεί παρουσία μιας ισχυρής βάσης, σχηματίζοντας το ουδέτερο υλίδιο. Ισχυρές βάσεις που συνήθως χρησιμοποιούνται στις αντιδράσεις Wittig είναι το υδρίδιο του νατρίου, βουτυλολίθιο, αιθοξείδιο του νατρίου κλπ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



Η αντίδραση Wittig είναι ευρείας χρήσης και μπορούν να συντεθούν μια σειρά από μόνο-, δι- και τριποκατεστημένα αλκένια με τον κατάλληλο συνδυασμό υλιδίου και κετόνης ή αλδεΐδης.

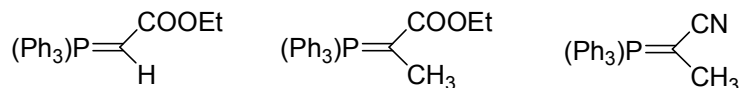
Η μεγάλη αξία της αντίδρασης αυτής είναι ότι παρασκευάζονται καθαρά αλκένια γνωστής δομής όπου ο διπλός δεσμός είναι πάντοτε εκεί που υπήρχε η καρβonyλομάδα στο πρόδρομο μόριο, και ποτέ δεν παράγονται μίγματα προϊόντων (εκτός των E και Z ισομερών).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η προσθήκη του μεθυλομαγνησιοβρωμιδίου σε κυκλοεξανόνη και στη συνέχεια αφυδάτωση με POCl_3 σχηματίζει μίγμα δυο ισομερών αλκενίων. Ενώ η αντίδραση Wittig της κυκλοεξανόνης με μεθυλένο τριφαινυλοφωσφοράνιο, οδηγεί στο σχηματισμό ενός μόνο αλκενίου του μεθυλενοκυκλοεξανίου, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:

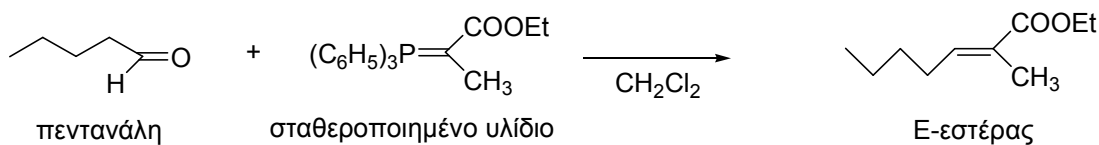


Οι αντιδράσεις Wittig είναι σημαντικές με εμπορική χρήση. Παράδειγμα αποτελεί η Ελβετική εταιρεία Hoffmann-La Roche παράγει β-καροτένιο, και κίτρινη χρωστική για τα τρόφιμα, με αντίδραση Wittig μεταξύ της ρετινάλης (αλδεΐδη της βιταμίνης Α) και του ρετινυλιδενοτριφαινυλοφωσφορανίου.

Εκτός από τα κλασικά υλίδια, στις αντιδράσεις Wittig χρησιμοποιούνται και σταθεροποιημένα υλίδια. Τα υλίδια αυτά περιέχουν ηλεκτρονιο-ελκτικές ομάδες που τα καθιστούν σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου. Η αντίδραση Wittig μεταξύ μιας αλδεΐδης και ενός σταθεροποιημένου υλιδίου οδηγεί στο σχηματισμό *trans* ή E αλκενίων. Για το λόγο αυτό αποτελούν σημαντικό συνθετικό μονοπάτι για πολλές οργανικές αντιδράσεις. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα σταθεροποιημένων υλιδίων παρουσιάζονται στο σχήμα που ακολουθεί. Τα σταθεροποιημένα υλίδια συνήθως σχηματίζονται από την αντίδραση ισομοριακού μίγματος τριφαινυλοφωσφίνης και του αντίστοιχου βρωμιδίου ή ιωδιδίου.



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ (E)-2-ΜΕΘΥΛΟ ΕΠΤΑΝ-2-ΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ



Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 5 εργαστηριακές ώρες.

Φυσικές ιδιότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (oC)	Σ.τ. (oC)	d
Πεντανάλη	86,13	0.86g ή	10			
Σταθεροποιημένο υλίδιο	362,14	4g	11			
CH ₂ Cl ₂		30ml				

Σύνθεση του σταθεροποιημένου υλιδίου

Σε μονόλαιμη φιάλη των 500 ml εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 200 mmoles 2-βρωμοπροπιονικού μεθυλεστέρα, 200 mmoles τριφαινυλο φωσφίνης και 200 ml τολουολίου. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού για 48 ώρες. Το λευκό ίζημα του φωσφονιακού άλατος που σχηματίζεται διηθείται ξεπλύνετε με θερμό τολουόλιο και ξηραίνεται σε αντλία κενού. Η απόδοση της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη από 90%. Στη συνέχεια το άλας τοποθετείται σε μονόλαιμη φιάλη των 500 ml και διαλύεται με 300ml απεσταγμένο H₂O. Προστίθεται ποσότητα 10% NaOH μέχρις ότου η τιμή του pH να γίνει έντονα αλκαλική. Το σταθεροποιημένο υλίδιο που σχηματίζεται καταβιθύζεται σαν ίζημα και εκχυλίζεται με 2 φορές από 150 ml CH₂Cl₂. Η οργανική στοιβάδα ξηραίνεται με MgSO₄, διηθείται και το CH₂Cl₂ απομακρύνεται υπό κενό, οπότε απομονώνεται το στερεό σταθεροποιημένο υλίδιο σε αποδόσεις μεγαλύτερες από 90%.

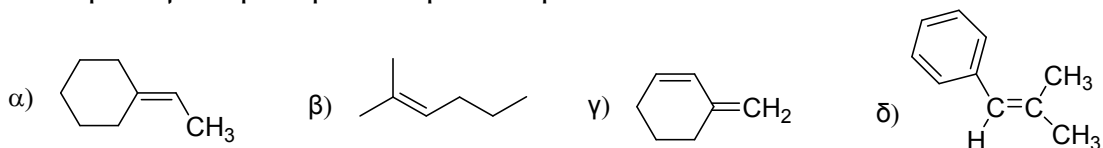
Σύνθεση του εστέρα με αντίδραση Wittig

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml τοποθετούνται 0.86 g πεντανάλης 4 g του σταθεροποιημένου υλιδίου και 15 ml διχλωρομεθανίου. Η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση για περίπου 3 ώρες. Η πορεία της αντίδρασης μπορεί να ελεγχθεί με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC). Στην συνέχεια η αντίδραση μεταφέρεται σε μία κωνική φιάλη που περιέχει 100 ml πετρελαϊκού αιθέρα. Κατά την προσθήκη της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση λευκού ιζήματος το οποίο αντιστοιχεί στα παραγόμενα φωσφινοξείδια. Το μίγμα διηθείται και το διήθημα συλλέγεται για την απομάκρυνση του διαλύτη με απόσταξη. Προσοχή η απόσταξη να πραγματοποιείται με αργό ρυθμό. Στην συνέχεια ο εστέρας που παρασκευάστηκε συλλέγεται με έκλυση δύο φορές της σφαιρικής φιάλης με περίπου 20 ml πετρελαϊκού αιθέρα κάθε φορά. Η

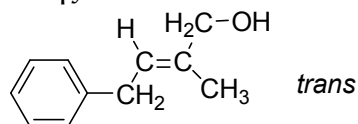
διαδικασία αυτή πραγματοποιείται για τον καθαρισμό του εστέρα από τα τυχόν φωσφονοξείδια που παρέμειναν μετά την πρώτη διήθηση. Το μίγμα διηθείτε και το διήθημα συλλέγεται ενώ ο διαλύτης απομακρύνεται με απόσταξη υπό κενό. Συλλογή του εστέρα και μέτρηση της απόδοσης της αντίδρασης. Θα επιλεχθούν ορισμένες ποσότητες του εστέρα για την λήψη φασμάτων ^1H NMR και ^{13}C NMR.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Τι καρβονυλικές ενώσεις και ποια υλίδια του φωσφόρου θα μπορούσατε να χρησιμοποιήσετε για την παρασκευή των παρακάτω ενώσεων



2. Περιγράψτε μια ποια αντιδραστήρια καθώς και τις αντιδράσεις που ακολουθούν για την παρασκευή της παρακάτω ένωσης:

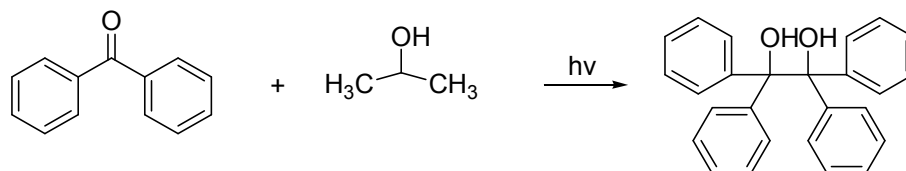


ΠΕΙΡΑΜΑ 14

ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Παρόλο που ήταν καιρό γνωστό ότι η χημική συμπεριφορά μπορεί να επηρεαστεί από το υπεριώδες (200-400 nm) και το ορατό φως (400-750 nm), οι μελέτες πάνω σ' αυτό τον τομέα άρχισαν μετά το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα. Έτσι, ένας μεγάλος αριθμός ερευνών που έγιναν την δεκαετία του 1960 έδειξε ότι πραγματοποιούνται πολλές αξιόλογες αντιδράσεις από την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας όπως διμερισμός, κυκλοπροσθήκη, μετάθεση, οξείδωση, αναγωγή, υποκατάσταση και απόσπαση.

Η αντίδραση διμερισμού θα πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο. Η βενζοφαινόνη με ακτινοβόληση ηλιακού φωτός απορροφά ένα άτομο υδρογόνου από τον διαλύτη σχηματίζοντας την βενζοπινακόλη.



Η ενέργεια του φωτός ποικίλλει με την συχνότητα του, όπου h = σταθερά του Planck, ν = συχνότητα του φωτός, λ = μήκος κύματος και c = ταχύτητα του φωτός:
 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$

Για παράδειγμα η βενζοφαινόνη είναι μια άχρωμη οργανική ένωση. Αυτό σημαίνει ότι δεν απορροφά στο ορατό. Το γυαλί Pyrex δεν διαπερνάται από το υπεριώδες φως με μήκος κύματος λιγότερο από 290 nm, άρα κάποιο μήκος κύματος είναι υπεύθυνο για την παραπάνω αντίδραση.

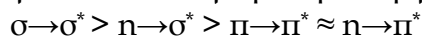
Πολλές χημικές μετατροπές συμβαίνουν κατά την φωτοχημική αντίδραση που διαφορετικά θα χρειαζόταν μια σειρά από συνθετικά βήματα. Αυτή η πρόοδος στην συνθετική φωτοχημεία προωθήθηκε από την ανάπτυξη νέων πηγών φωτισμού. Έτσι, γενικά συνειδητοποιήθηκε ότι οι φωτοχημικές αντιδράσεις μπορούν να γίνουν δίνοντας αρκετά καλά ποσοστά απόδοσης του επιθυμητού προϊόντος. Επιπρόσθετα τα φωτοχημεία πείραμα μπορούν να διεξαχθούν πολύ πιο εύκολα απ' ό,τι οι συμβατικές χημικές αντιδράσεις.

Η κατανόηση της φωτοχημείας προϋποθέτει την κατανόηση της γνώσης των ενεργειακών μεταβάσεων των οποίων ένα μόριο πραγματοποιεί μετά από έκθεση σε κάποιου είδους ακτινοβολία.

Η ολική ενέργεια ενός μορίου είναι το άθροισμα της ηλεκτρονικής, δονητικής περιστροφικής και μεταβατικής του ενέργειας. Επιπλέον η ενέργεια μετάβασης αυξάνεται συνέχεια ανάλογα με την θερμοκρασία του συστήματος. Τα πρώτα τρία ενεργειακά επίπεδα είναι κβαντισμένα και η διέγερση σε ενεργειακά επίπεδα υψηλότερης ενέργειας προϋποθέτει την απορρόφηση διακριτών ποσών ενέργειας (κβάντα). Το ποσό της ενέργειας της ακτινοβολίας που απαιτείται είναι ανάλογο με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, όσο μεγαλύτερο μήκος κύματος τόσο μικρότερη ενέργεια. Η διέγερση ενός μορίου σε υψηλότερη δονητική και περιστροφική στάθμη μπορεί να συμβεί στην άπω υπέρυθρου και υπέρυθρη περιοχή του φάσματος που αυτό συνδέεται με την μικρή αύξηση της ενέργειας του μορίου (~0,5-42 kcal mol⁻¹). Η απορρόφηση στην υπεριώδης και ορατή

ακτινοβολία (400-800 nm) συνδέεται με την αύξηση της ενέργειας του μορίου στα 600-1600 kcal mol⁻¹ και έχει σαν αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Η ενέργεια ενός φωτονίου της περιοχής του υπεριώδους είναι η ίδια με την ενέργεια δέσμευσης ενός οργανικού μορίου (π.χ. C-H, 410 kcal mol⁻¹). Άρα δεν είναι καθόλου παράξενο ότι μπορούν να εκκινηθούν διάφορες χημικές αντιδράσεις.

Η διέγερση ενός μορίου σε ένα υψηλότερης ενέργειας επίπεδο προϋποθέτει την προώθηση ενός ηλεκτρονίου σθένους από ένα δεσμικό (σ ή π) ή μη-δεσμικό μοριακό τροχιακό (η) σε ένα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό (σ* ή π*). Τέσσερις τύποι μεταβάσεων μπορούν να γίνουν ανάλογα με την ενέργεια που εκπέμπουν κατά σειρά μειωμένης ενέργειας:

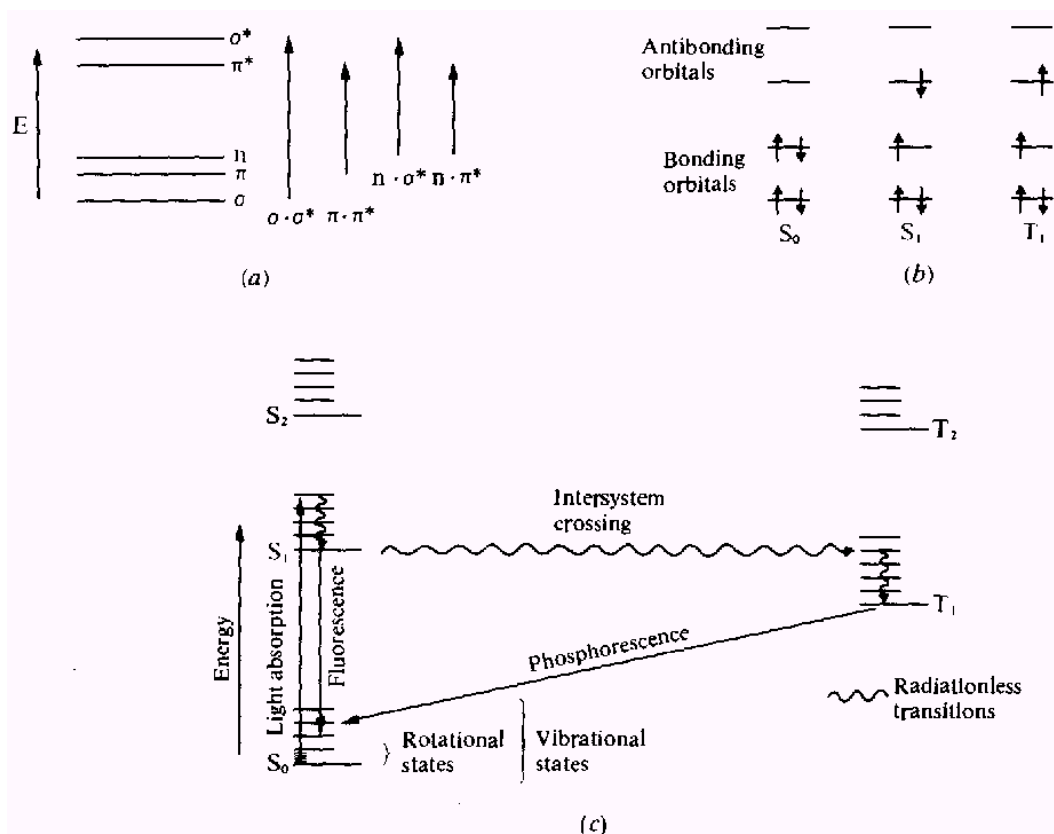


Οι μεταβάσεις $\sigma \rightarrow \sigma^*$ και $n \rightarrow \sigma^*$ έχουν μικρή σημασία για την οργανική φωτοχημεία καθώς πραγματοποιούνται στην περιοχή του άπω υπεριώδους (<200 nm) η οποία απορροφά κλασικά το μοριακό οξυγόνο.

Οι μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \pi^*$ πραγματοποιούνται στην υπεριώδης περιοχή και είναι υπεύθυνες για πολλές φωτοχημικές αντιδράσεις π.χ. στις απλές κετόνες οι μεταβάσεις $n \rightarrow \pi^*$ συμβαίνουν στα ~270 nm (443,1 kcal mol⁻¹) και η μετάβαση $\pi \rightarrow \pi^*$ στο βουταδιένιο στα 217 nm (551,5 kcal mol⁻¹).

Όμως για να γίνει κατανοητό το πώς απορροφά το μόριο την ακτινοβολία αφού υπάρχουν αρκετοί διαφορετικοί τρόποι, καθοριστικής σημασίας είναι η έννοια των απλών και τριπλών καταστάσεων.

Τα περισσότερα οργανικά μόρια έχουν ζυγό αριθμό ηλεκτρονίων τα οποία είναι συζευγμένα (spin αντιπαράλληλα). Οι ενεργειακές καταστάσεις με τα ηλεκτρόνια τους συζευγμένα λέγονται **απλές (S) καταστάσεις** (ή βασικές καταστάσεις). Η θεμελιώδης κατάσταση του μορίου αποκαλείται ως S₀. Ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί από την βασική (θεμελιώδη) κατάσταση απορροφώντας ενέργεια σε πολλά δονητικά και περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση S₁ (singlet). Για αυτό το φάσμα υπεριώδους δεν είναι μια απλή κορυφή αλλά μια ταινία από πολλές κορυφές που προέρχονται από μεταπτώσεις μεταξύ αυτών των ενεργειακών επιπέδων, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Το spin του ηλεκτρονίου δεν μπορεί να αλλάξει πηγαινόντας από την θεμελιώδη κατάσταση S₀ στην πρώτη διεγερμένη S₁ (διατήρηση της γωνιακής στροφορμής). Όταν είναι σε υψηλότερη δονητική ή περιστροφική κατάσταση μπορεί να πέσει στην S₁ με δονητική αποδιέγερση, χάνοντας κάποιο ποσό ενέργειας σαν θερμότητα. Μετά υφίστανται είτε φθορισμό ή ενδοσυστηματική διασταύρωση (intersystem crossing), μεταβαίνοντας στην τριπλή κατάσταση T. Γενικά, η ταχύτητα φθορισμού είναι 10⁴ φορές μικρότερη από την διασυστηματική διασταύρωση. Κατά την διάρκεια της μετάβασης αυτής το ηλεκτρόνιο αλλάζει κατεύθυνση του spin, με φορά την ίδια με αυτή του ηλεκτρονίου το οποίο ήταν συζευγμένο στην θεμελιώδη κατάσταση. Η κατάσταση αυτή η οποία έχει δυο ασύζευκτα ηλεκτρόνια (ιδίου spin) λέγεται **τριπλή (T) κατάσταση**. Σε αυτή την νέα κατάσταση (T) μπορεί να χάσει ενέργεια σαν φως, αργή διαδικασία η οποία καλείται φωσφορισμός. Για κάθε διεγερμένη απλή κατάσταση (S_x) αντιστοιχεί μια χαμηλότερης ενέργειας τριπλή κατάσταση (T_x). Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία, οι μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων ίδιας πολλαπλότητας είναι *επιτρεπόμενες* ενώ οι μεταβάσεις διαφορετικής πολλαπλότητας είναι *απαγορευμένες*. Η θεμελιώδης κατάσταση και η χαμηλότερη απλή και τριπλή κατάσταση αναπαριστώνται στο σχήμα που ακολουθεί.



Η απορρόφηση ακτινοβολίας ακολουθείται από την προώθηση ενός ηλεκτρονίου (π ή n) στην δονητικά διεγερμένη απλή κατάσταση S_1^* (η οποία πραγματοποιείται πολύ γρήγορα -της τάξης των 10^{-15} sec, η έκλυση αυτής της ενέργειας μπορεί να γίνει με πληθώρα τρόπων που παρουσιάζονται παρακάτω.

1. Αρχικά η διεγερμένη δονητική ενέργεια χάνεται γρήγορα χωρίς να απελευθερωθεί ακτινοβολία αλλά από τις κρούσεις με τα μόρια του διαλύτη να δώσουν την θερμικά διεγερμένη κατάσταση S_1 . Αυτή έχει μικρή διάρκεια ζωής ($\sim 10^{-8}$ sec) αφού χάνει την ενέργεια της από τις διαδικασίες 2-5.
2. Έκλυση ακτινοβολίας από το διεγερμένο μόριο μπορεί να συμβεί καθώς μεταπίπτει στην θεμελιώδη κατάσταση π.χ. φθορισμός
3. Θερμική έκλυση ενέργειας στα τριγύρω μόρια χωρίς την χρήση ακτινοβολίας (**εσωτερική μεταφορά**)
4. Μπορεί να συμβεί χημική αντίδραση
5. Μετατροπή σε χαμηλότερης ενέργειας τριπλή κατάσταση (T_1) από αντιστροφή του spin (**ενδοεπιπεδιακή διέλευση**). Παρόλο που είναι γενικώς απαγορευμένο μπορεί να συμβεί με μεγάλη επιτυχία καθώς η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δυο καταστάσεων να είναι μικρή.
6. Η πιο χαρακτηριστική είναι εκείνη στις καρβονυλικές και αρωματικές ενώσεις (π.χ. στο φαιναθρένιο και στην βενζοφαινόνη και όπου η ενδοεπιπεδιακή διέλευση ενέργειας συμβαίνει με 100% επιτυχία)

Ένα διεγερμένο μόριο που είναι σε τριπλή κατάσταση έχει επίσης ένα αριθμό από τρόπους να εκπέμψει την ενέργειά του.

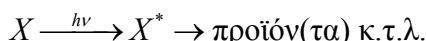
- i. Έκλυση ακτινοβολίας από το διεγερμένο μόριο μπορεί να συμβεί με επιστροφή στην θεμελιώδη κατάσταση, αλλά σε μικρότερο μήκος κύματος από αυτό του

φθορισμού π.χ. παρατήρηση φωσφορισμού. Αν και γενικώς είναι απαγορευμένη μετάβαση και εμπλέκεται αλλαγή του spin τελικά γίνεται με σημαντική συνέπεια η τριπλή κατάσταση T_1 να έχει αρκετά περισσότερο χρόνο ζωής (από 10^{-6} sec σε αρκετά δευτερόλεπτα) από την απλή κατάσταση S_1 .

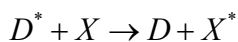
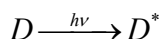
- ii. Τα είδη μπορούν να σχασθούν από εσωτερική μεταφορά.
- iii. Μπορεί να γίνει χημική αντίδραση. Όσο περισσότερο χρόνο ζωής έχει η τριπλή κατάσταση σε σχέση με την S_1 σημαίνει η χημική αντίδραση είναι πιο πιθανή, το οποίο είναι πολύ σημαντικό για την φωτοχημεία.
- iv. Ενεργειακή μεταφορά από ένα γειτονικό (διαφορετικό) μόριο μπορεί να συμβεί ώστε το μόριο δέκτης να προωθηθεί σε μια τριπλή με είτε ισοδύναμης είτε μικρότερης ενέργειας από αυτή την τριπλή κατάσταση του μολύβου δότη. Στην συνέχεια γίνεται αλλαγή του spin και επιστροφή στην θεμελιώδη κατάσταση S_0 . τέτοιου είδους μεταφορά συμβαίνει μόνον όταν το μόριο δέκτης έχει ένα χαμηλότερης ενέργειας διεγερμένο επίπεδο.

Υπάρχουν δυο είδη φωτοχημικών διαδικασιών οι οποίες οδηγούν στα παρακάτω είδη μεταβάσεων.

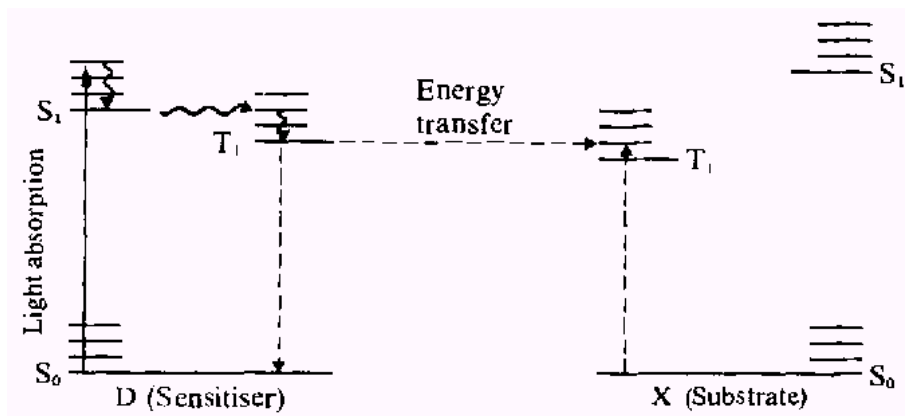
- I. **Άμεση φωτόλυση** όπου η προσπίπτουσα ακτινοβολία απορροφάται κατ' ευθείαν από το υπόστρωμα X , η οποία προωθείται στη διεγερμένη απλή κατάσταση X^* που μετά χάνει την ενέργεια της με τον παρακάτω τρόπο:



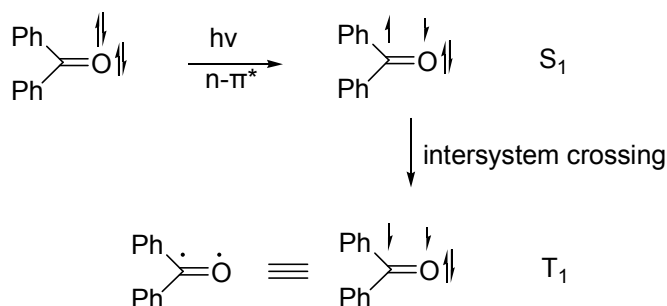
- II. **Έμμεση ή ευαίσθητη φωτόλυση** όπου ένα φωτοδιεγερμένο μόριο δότης (D^*) σε απλή ή τριπλή κατάσταση, το οποίο αναφέρεται ως ευαίσθητο και παράγεται από την απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μεταφέροντας της ενέργεια του στο υπόστρωμα X που ποθείται σε μια διεγερμένη κατάσταση. Σε αυτή τη διαδικασία το ευαίσθητο επιστρέφει στην θεμελιώδη κατάσταση, χημικά απaráλλακτο, και προχωρά σε περαιτέρω διέγερση από την προσπίπτουσα ακτινοβολία.



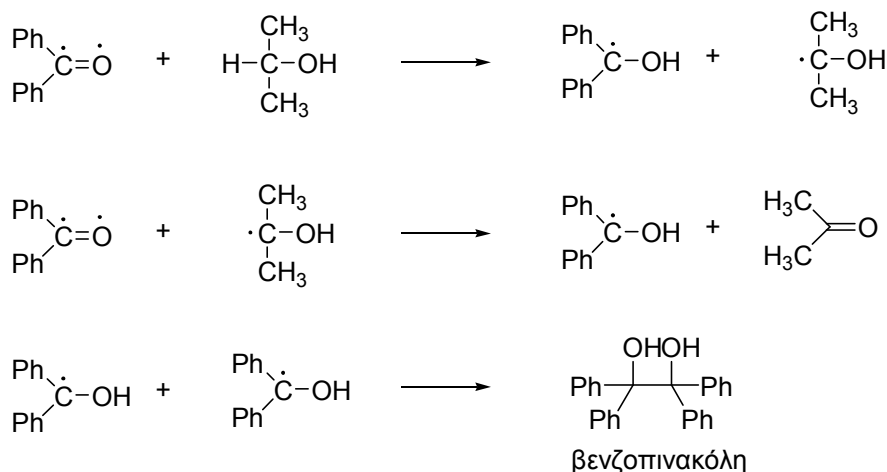
Πολλές ενώσεις (π.χ. αλκένια) δεν έχουν ενδομοριακό δίκτυο διασταύρωσης από την απλή κατάσταση στην πιο συνθετικά πιο χρήσιμη τριπλή καθώς η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δυο καταστάσεων είναι μεγάλη. Παρόλα αυτά, γνωρίζουμε ότι η ενέργεια της τριπλής κατάστασης του ευαίσθητου μορίου είναι περίπου $20,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ μεγαλύτερη από της τριπλής κατάστασης του υποστρώματος, η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί για να παράγει διεγερμένα μόρια στην τριπλή κατάσταση που μπορεί να εκκινήσει χημική αντίδραση. Η διαδικασία είναι επίσης χρήσιμη για να πυκνώσει τις τριπλές καταστάσεις μιας ένωσης της οποίας η απλή κατάσταση βρίσκεται σε μη προσβάσιμη περιοχή του υπεριώδους φάσματος ($<200 \text{ nm}$). Αυτή η διαδικασία παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί.



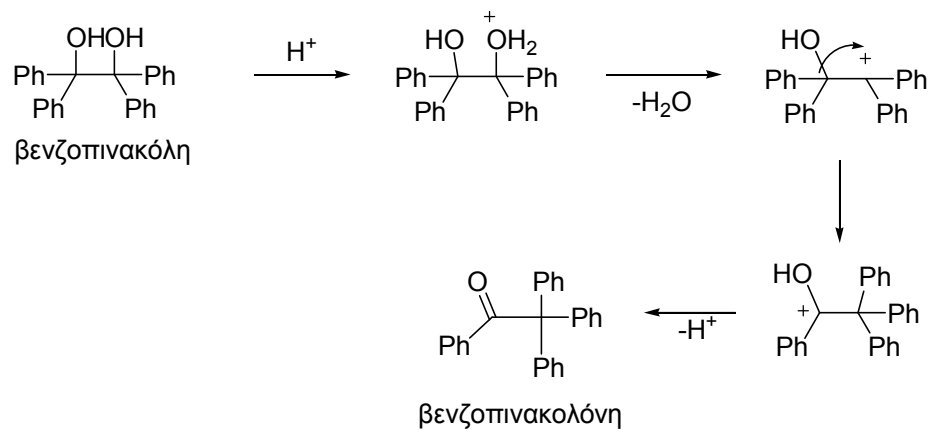
Η τριπλή κατάσταση έχει σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής, ώστε να μπορούν να πραγματοποιηθούν χημικές αντιδράσεις. Για την αντίδραση του εργαστηρίου, η απλή και τριπλή κατάσταση της βενζοφαινόνης περιγράφεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Η τριπλή κατάσταση της βενζοφαινόνης είναι μια διριζική και μπορεί να αποσπάσει ένα μεθινικό υδρογόνο από τον διαλύτη (ισοπροπανόλη), και στην συνέχεια ένα υδροξυλικό για να σχηματιστούν η ακετόνη και η διφαινόλη υδρόξυ ρίζα, η οποία και διμερίζεται στο προϊόν.



Η βενζοπινακόλη σε όξινες συνθήκες μέσω πινακολικής μετάθεσης μετατρέπεται στην αντίστοιχη βενζοπινακολόνη. Ο μηχανισμός της αντίδρασης αυτής περιλαμβάνει την πρωτονίωση ενός υδροξυλίου και την αποβολή ενός μορίου νερού αφήνοντας ένα καρβοκατιόν το οποίο με μετάθεση ενός φαινυλίου αποδίδει τελικά την αντίστοιχη κετόνη, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΒΕΝΖΟΠΙΝΑΚΟΛΗΣ-ΒΕΝΖΟΠΙΝΑΚΟΛΟΝΗΣ

Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 5 εργαστηριακές ώρες.

Το πείραμα αυτό θα γίνει σε μικροκλίμακα και σε μέρος που εκτίθεται αρκετό ηλιακό φως.

A) Σε ένα μικρό vial με καπάκι τοποθετούνται 200 mg βενζοφαινόνης σε 2-προπανόλης μέχρι να γεμίσει (αποφυγή αέρα) και μια σταγόνα οξικού οξέος. Το vial θερμαίνεται σε υδατόλουτρο ένα χρειαστεί και στην συνέχεια ψύχεται μέχρι θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το vial αφήνεται σε ηλιακό φως. Ένα στοιχειώδες παραβολικό κάτοπτρο από αλουμινόχαρτο μπορεί να επιταχύνει την αντίδραση.

Ο σχηματισμός της βενζοπινακόλης φαίνεται από τους μικρούς άχρωμους κρυστάλλους στα τοιχώματα του vial. Εάν η αντίδραση εκτεθεί στο ηλιακό φως την ημέρα, είναι δυνατό να σχηματιστούν οι πρώτοι κρύσταλλοι σε λιγότερο από μία ώρα, ενώ η ολοκλήρωση της αντίδρασης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μία ημέρα.

Όταν η αντίδραση ολοκληρωθεί ανοίγεται το vial και με διήθηση λαμβάνεται το προϊόν.

B) Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml τοποθετούνται 1.1 g βενζοπινακόλης, 5 ml οξικού οξέος και ένας κρύσταλλος ιωδίου. Το μίγμα θερμαίνεται τοποθετώντας κάθετο ψυκτήρα επί 5 λεπτά. Κατά την ψύξη καταβυθίζονται κρύσταλλοι βενζοπινακόλης η οποίοι συλλέγονται με διήθηση σε χωνί buchner. Ανακρυστάλλωση από μίγμα τολουολίου 4 ml και πετρελαϊκού αιθέρα 2.5 ml. Υπολογισμός απόδοσης και σημείου τήξης.

Φυσικές ιδιότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (oC)	Σ.τ. (oC)
Βενζοφαινόνη	182.21	200 mg			48
2-προπανόλη	60,09	4ml		82	
Βενζοπινακόλη	366.44				189
βενζοπινακόλη	348.45	1,1g			182-184

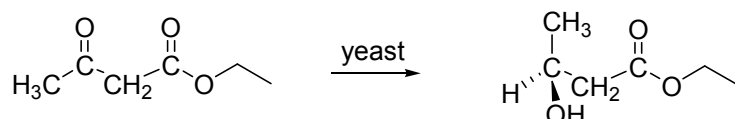
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Ποια είναι η σκοπιμότητα της προσθήκης μικρής ποσότητας οξικού οξέως στην παρασκευή της βενζοπινακόλης.

ΠΕΙΡΑΜΑ 15

**ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ
ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΣΥΜΜΕΤΡΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ ΑΠΟ ΚΕΤΟΝΗ**

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιούνται ένζυμα που υπάρχουν στη μαγιά (beaker's yeast) για την αναγωγή του ακετυλο οξικού αιθυλεστέρα σε S-3-υδροξυ-βουτανικό αιθυλεστέρα. Το προϊόν αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο συνθετικά, καθώς η σύνθεση τουλάχιστον οκτώ χειρόμορφων φυσικών προϊόντων βασίζεται σε αυτόν τον υδροξυ εστέρα.



Κατά την αναγωγή μίας μη χειρόμορφης ένωσης σε μία χειρόμορφη, εκτός από την απόδοση της αντίδρασης ενδιαφέρον παρουσιάζει και η οπτική καθαρότητα του προϊόντος, ή με άλλα λόγια η στερεοεκλεκτικότητα της αντίδρασης. Μέτρο της οπτικής καθαρότητας μιας ένωσης είναι η εναντιομερική περίσσεια. Στη συγκεκριμένη αντίδραση η οπτική καθαρότητα του προϊόντος κυμαίνεται από 70-97%. Τα τελευταία χρόνια αντί για την εναντιομερική περίσσεια έχει επικρατήσει η έννοια του εναντιομερικού λόγου, ο οποίος δεν είναι άλλος από το ακριβές % ποσοστό του κάθε εναντιομερούς.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ (S)-3-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΟΥΤΑΝΙΚΟ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑ

Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 2 εργαστηριακές μέρες.

Φυσικές ιδιότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	Σ.ζ. (°C)	Σ.τ. (°C)	d
Σουκρόζη	342,3	40 g	11.5			
Na ₂ HPO ₄	142	0.5 g	3.5			
Μαγιά		8 g				
H ₂ O	18	150 ml				
Ακετυλο οξικός μεθυλεστέρας	130.14	2.5 ml				
3-υδροξυ-βουτανικός αιθελέστέρας	132.16					

Σε σφαιρική φιάλη των 500 ml εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 40 g σουκρόζη και 250 mg Na₂HPO₄ σε 150 ml νερού στους 35 °C. Στη συνέχεια προστίθενται 8 g ξηρής μαγιάς και το μίγμα ανακινείται ελαφρά. Μετά από 15 λεπτά και ενώ η ζύμωση έχει αρχίσει, προστίθενται 2.5 ml ακετυλο οξικού αιθυλεστέρα. Η φιάλη φυλάσσεται σε ζεστό μέρος (30-35 °C) για τουλάχιστον 48 ώρες. Ακολουθεί διήθηση σε χωνί Buchner. Πριν τη διήθηση το χωνί έχει επιστρωθεί με λεπτό στρώμα celite. Η φιάλη και το χωνί εκπλένονται με επιπλέον 25 ml νερού. Στο διήθημα προστίθενται NaCl μέχρι κορεσμού. Ακολουθεί εκχύλιση του μίγματος με αιθέρα 5 x 25 ml. Στη συνέχεια συλλέγονται όλες οι αιθερικές στιβάδες και ξηραίνονται με Na₂SO₄. Ακολουθεί διήθηση και απόσταξη του αιθέρα με κενό βρύσης. Η οπτική καθαρότητα του προϊόντος είναι δυνατό να υπολογιστεί:

α) με τη μέτρηση της οπτικής στροφής σε πολαρίμετρο.
 Η ειδική οπτική στροφή του εμπορικά διαθέσιμου (S)-3-υδροξυ βουτανικού αιθυλεστέρα είναι $[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$ (c=1, CHCl₃) (97% ee/GLC ή 98.5%/2.5%).

β) με αέρια χρωματογραφία με τη χρήση χειρόμορφης κολώνας

γ) μέσω NMR φασματοσκοπίας με τη χρήση shift reagent.

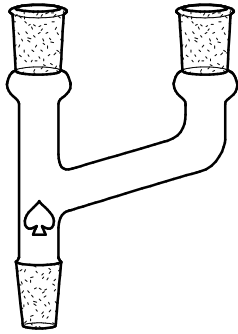
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Με ποιες μεθόδους μπορεί να γίνει η αποτίμηση της οπτικής καθαρότητας ενός προϊόντος.

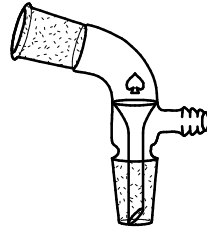
2. Μίγμα των δύο εναντιομερών του 3-υδροξυ βουτανικού αιθυλεστέρα απομονώθηκε και μετρήθηκε η οπτική στροφή του $[\alpha]_D^{20} = +21^\circ$ (c=1, CHCl₃). Εάν γνωρίζεται ότι η οπτική στροφή του καθαρού (S)-3-υδροξυ βουτανικού αιθυλεστέρα είναι $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$ (c=1, CHCl₃), να υπολογίσετε το ποσοστό του κάθε εναντιωμερούς που περιέχεται στο μίγμα αυτό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

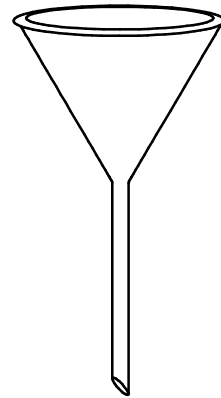
1. K. L. Williamson, *Microscale Organic Experiments*, D. C. Heath and Company, 1987
2. D. W. Mayo, R. M. Pike, S. S. Butcher, *Microscale Organic Laboratory*, J. Wiley, N. Y. 1986.
3. T. L. Jacobs, W. E. Truce, G. R. Robertson, *Laboratory Practici of Organic Chemistry*, 5th ed. MacMillan Publishing Co., Inc. New York 1974.
4. The Merck Index, *An Encyclopedia of Chemicals and Drugs*, 9th ed. Merck & Co. Inc. N. J. USA 1976.
5. John McMurry, *Organic Chemistry*, 5th ed. Brooks / Cole 2000
6. L. F. Fieser, K. L. Williamson, *Organic Experiments*, 5th ed. D. C. Heath and Company USA 1983.
7. R. M. Roberts, J. C. Gilbert, L. B. Rodewald, A. S. Wingrove, *An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston Inc., USA 1969.
8. J. A. Moore, D. L. Dalrymple, *Experimental Methods in Organic Chemistry*, W. B. Saunders Company 1971.
9. A. J. Gordon, R. A. Ford, *The Chemst's Companion. A Handbook of Practical Data, Techniques and References*, John Wiley & Sons, N. Y. 1972.
10. Vogel's *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed. Longman Group Limited 1978.
11. Ν. Ε. Αλεξάνδρου, Α. Γ. Βάρβογλη, Φ. Μ. Χατζημιχαλάκη, *Εργαστηριακός Οδηγός. Τεχνική - οργανικές συνθέσεις*. Θεσσαλονίκη, 1984.
12. Μανόλης Στρατάκης, *Εργαστηριακές Ασκήσεις*, Τμήματος Χημείας Πανεπιστήμιο Κύπρου, 1998
13. Ιουλία Σμόνου, *Εργαστηριακός οδηγός - Εργαστήρια Οργανικής Χημείας II*, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 1985
14. Αγ. Π. Καταχανάκης, *Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας I*, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2006.



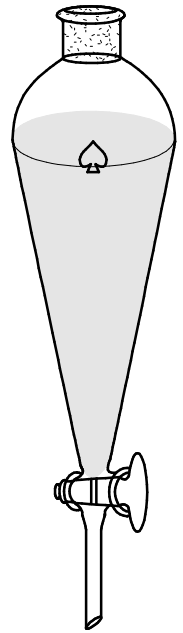
επίθεμα απόσταξης



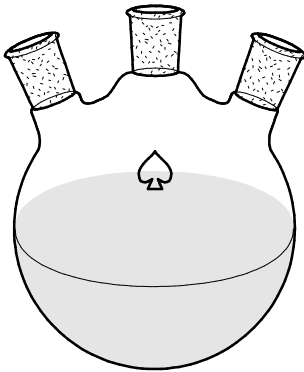
τελικό επίθεμα απόσταξης
με υποδοχή κενού



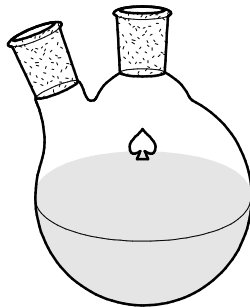
χωνί



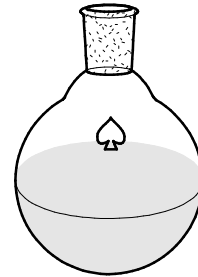
διαχωριστική χοάνη



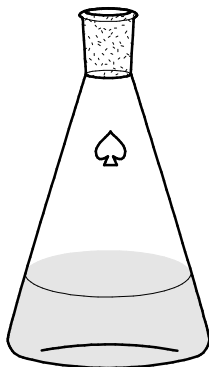
σφαιρική τρίλαιμη



σφαιρική δίλαιμη



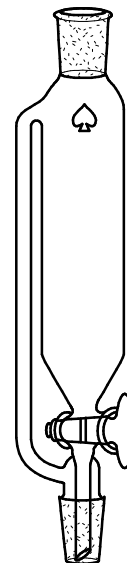
σφαιρική μονόλαιμη



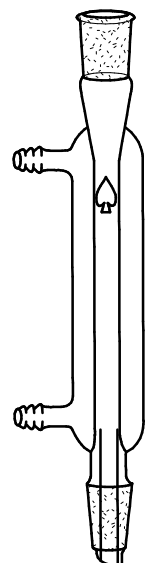
κωνική



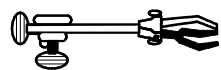
ποτήρι ζέσεως



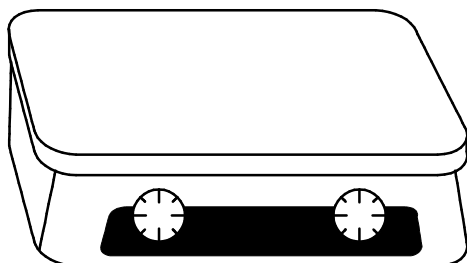
προσθετική χοάνη



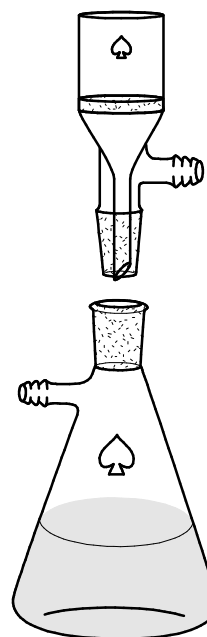
ψυκτήρας



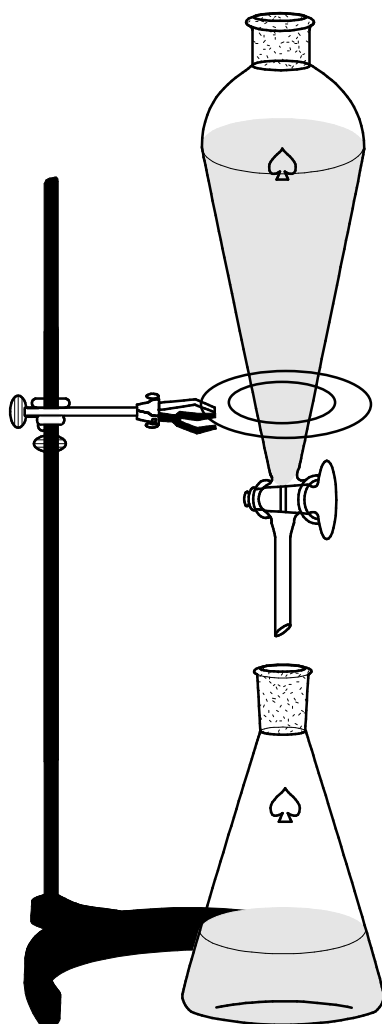
λαβίδα στήριξης



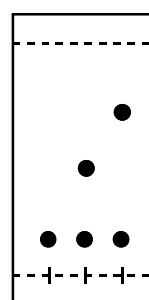
θερμαντική πλάκα



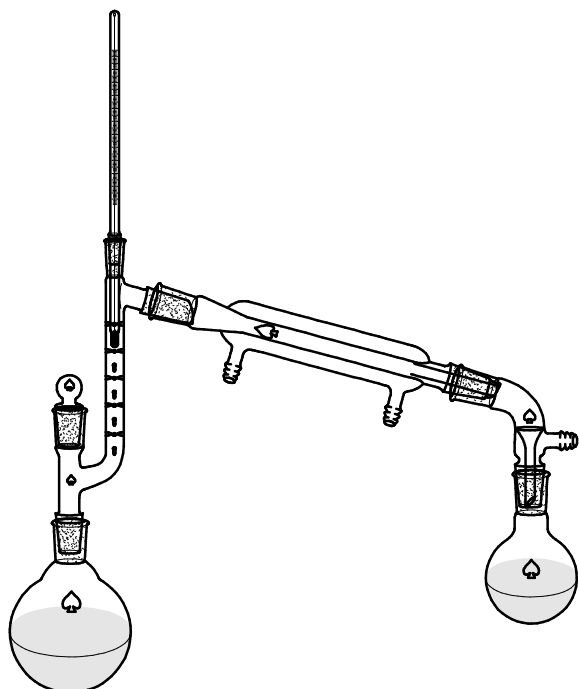
συσσκευή διήθησης
με υποδοχή για κενό



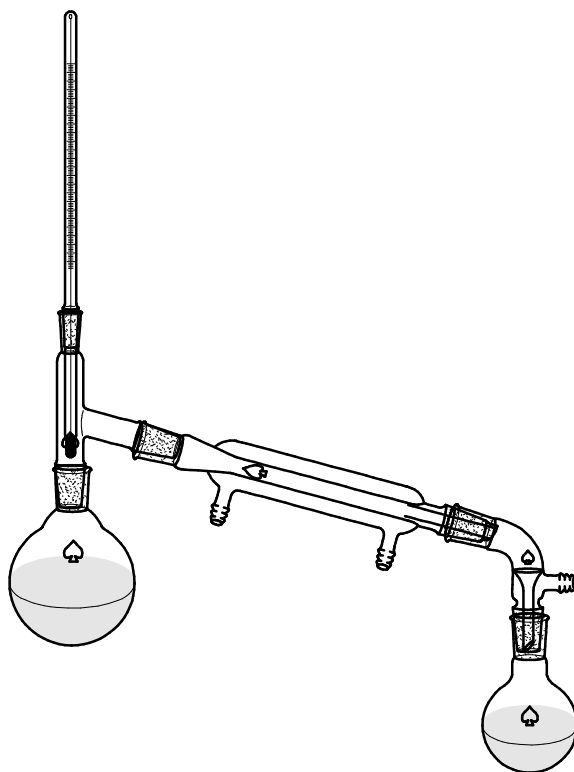
συσσκευή διαχωρισμού φάσεων



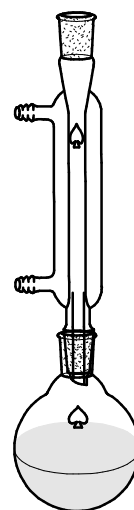
TLC



συσκευής κλασματικής απόσταξης



συσκευής απόσταξης



βρασμός με κάθετο ψυκτήρα

The Periodic Table of the Elements

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003														
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797														
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948														
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80														
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29														
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)														
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114																		
																		58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
																		90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)