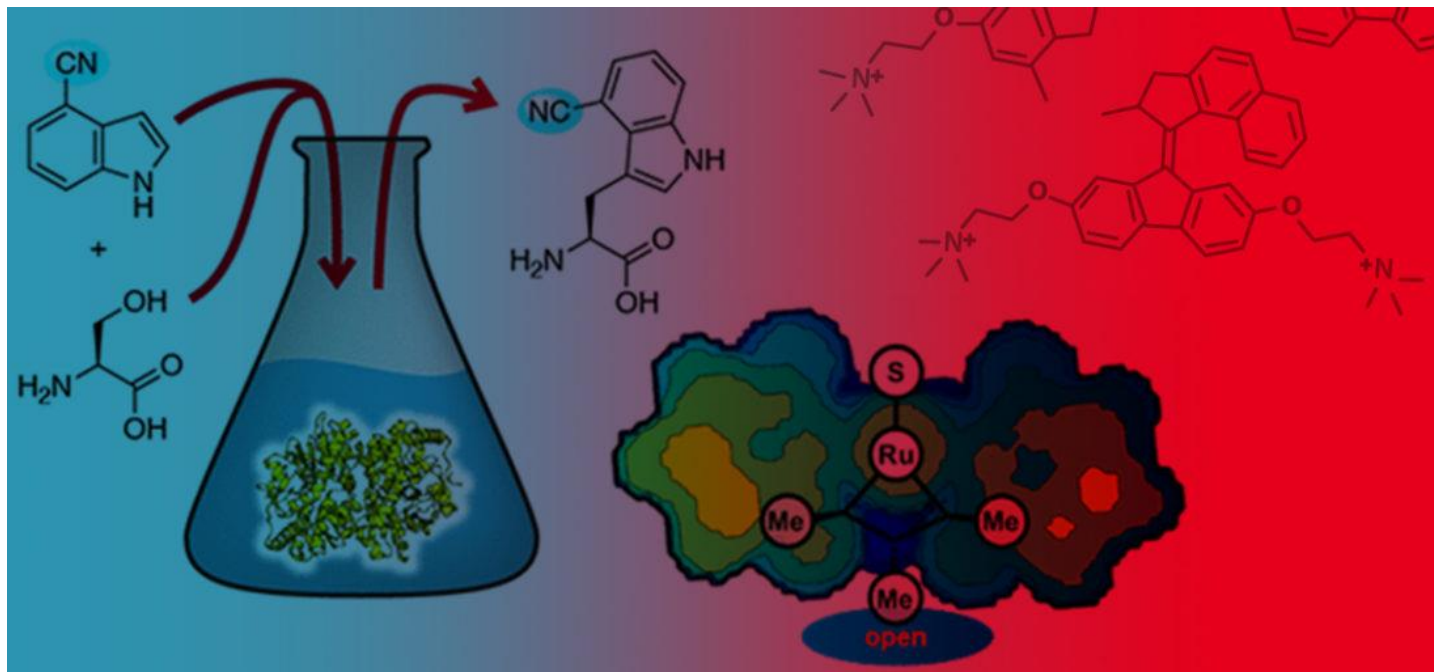


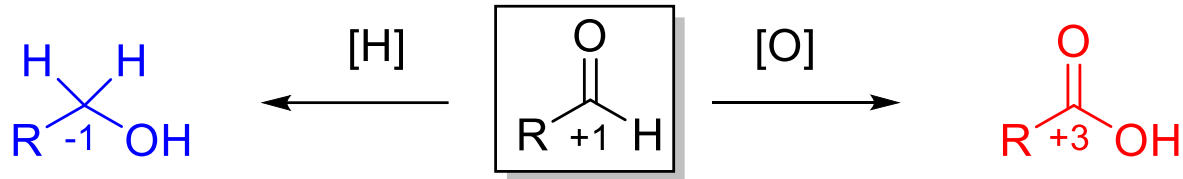
# Εργαστήριο Οργανικής Χημείας II

## ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 4

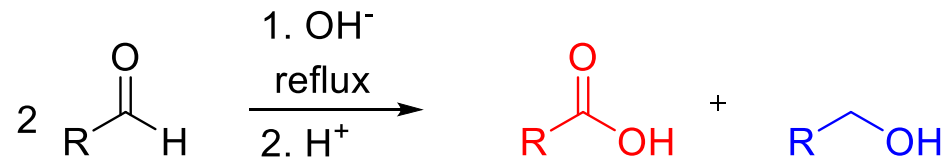


ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ CANNIZZARO

## Αντίδραση Cannizzaro: Το αίνιγμα της αλδεΐδης



### Cannizzaro: Redox reaction



Η αντίδραση Cannizzaro είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής.

Παρουσία ισχυρής βάσης και υπό συνθήκες βρασμού, μια αλδεΐδη **η οποία δεν φέρει α-H**, οξειδώνεται κατά το ήμισυ σε καρβοξυλικό οξύ και κατά το άλλο ήμισυ σε αλκοόλη, σε ένα στάδιο.

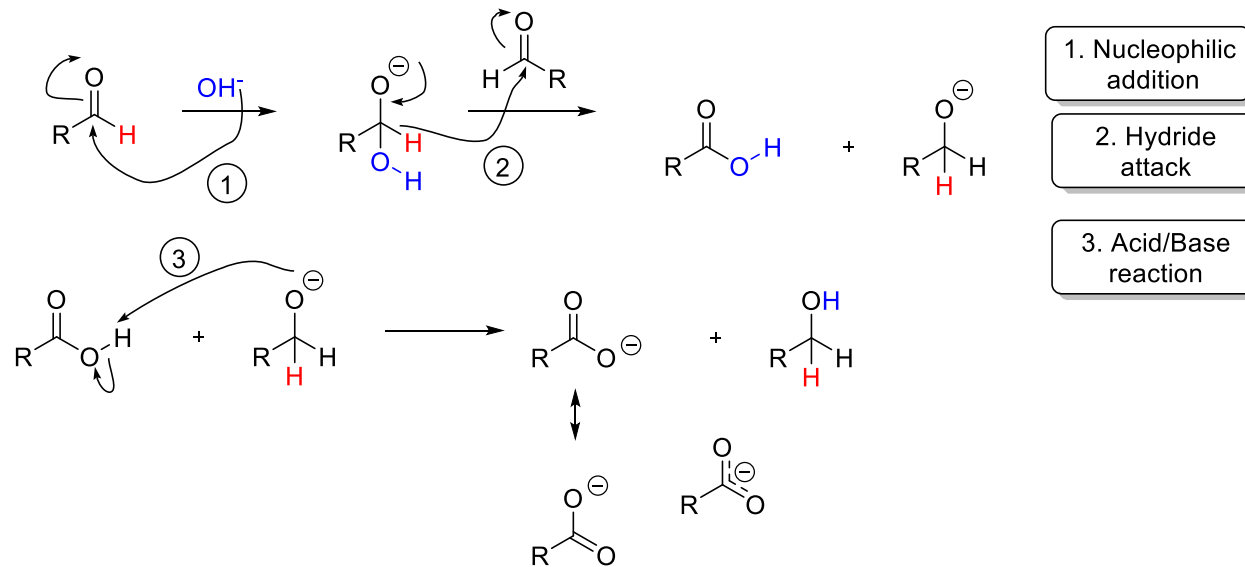
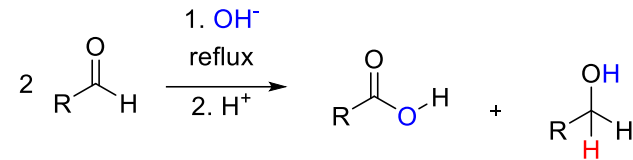
# Αντίδραση Cannizzaro: Μηχανισμός

Ένα υδρογόνο μπορεί να «φύγει» με 3 τρόπους:

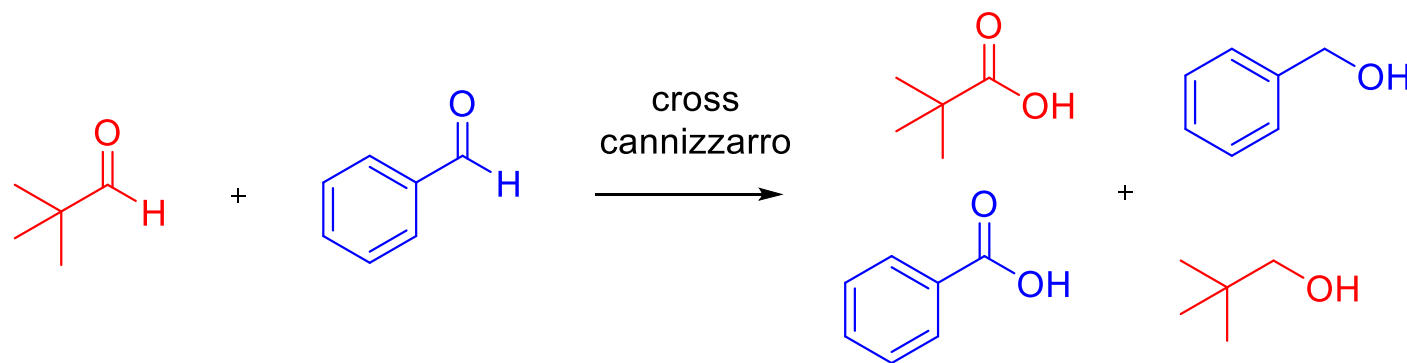
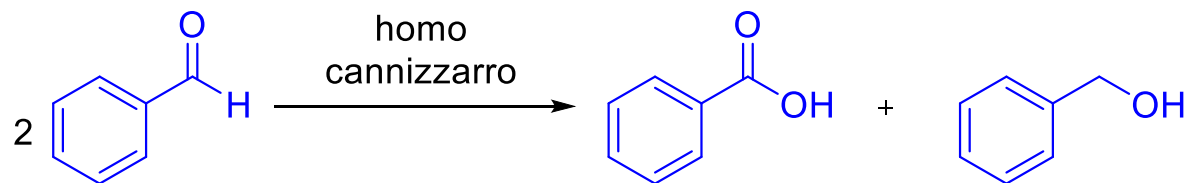
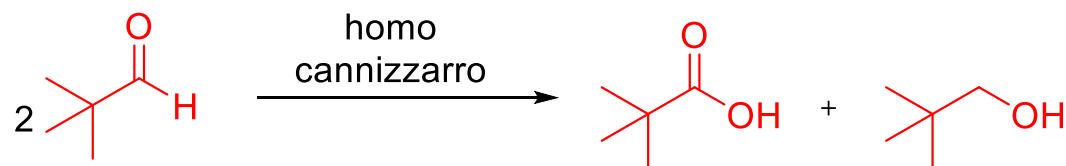
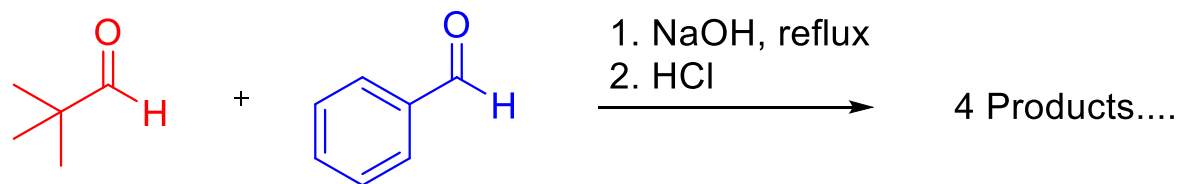
i) Ως πρωτόνιο ( $H^+$ ) σε αντιδράσεις οξέος-βάσεως

ii) Ως άτομο από μια ένωση, παράγοντας μόρια  $H_2$ , π.χ.  $Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2 \uparrow$

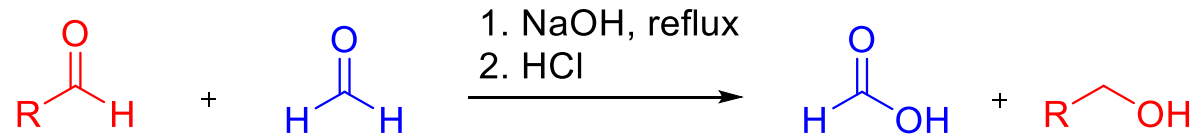
iii) Ως υδρίδιο ( $H^-$ ), π.χ. αντίδραση Cannizzaro



# Αντίδραση Cannizzaro: Πρακτικά...



## Αντίδραση Cannizzaro: Πρακτικά...



Ως δότης υδριδίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί η φορμαλδεΐδη, όταν προστίθεται σε περίσσεια. Η ένωση αυτή (δεν έχει  $\alpha\text{-H}$ ) είναι μικρό μόριο και ως εκ τούτου, έχει την ελάχιστη δυνατή στερεοχημική παρεμπόδιση. Αρχικά λοιπόν το πυρηνόφιλο  $\text{OH}^-$  θα προσβάλει σε μεγαλύτερο ποσοστό, και αρκετά πιο γρήγορα, την φορμαλδεΐδη.

1. Σφαιρική φιάλη των 100 mL (ξεπλένεται μόνο με **νερό**) εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα.

**Προστίθενται:**

9 mL Βενζαλδεΐδη και 8 mL κορεσμένο NaOH (1:1 NaOH:H<sub>2</sub>O, ~5.8gr NaOH).

**2.**

**Προσαρμόζουμε ψυκτήρα!**

Η σφαιρική τοποθετείται στην θερμαντική (ένδειξη 4).

3. Μετά από 1 h αφαιρείται ο ψυκτήρας και προστίθενται 60 mL H<sub>2</sub>O για την διάλυση των στερεών. Ανάδευση με σπάτουλα.

4. Το περιεχόμενο της σφαιρικής μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης.

Η σφαιρική εκπλένεται 2x5mL.

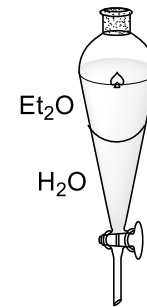
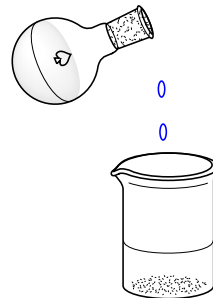
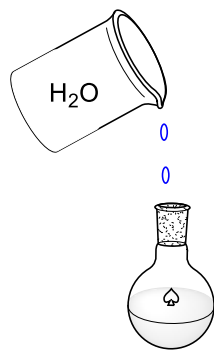
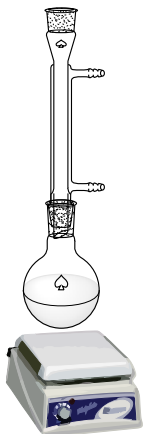
Το ποτήρι ζέσεως ψύχεται με υδατόλουτρο και παγόλουτρο (<20 °C). Αν καθιζήσει λευκό στερεό προστίθεται περισσότερο νερό..

5. Το μείγμα μεταφέρεται σε χοάνη. Προστίθενται 40 mL Et<sub>2</sub>O (2x20mL).

Ανακίνηση και διαχωρισμός.

6. Συλλέγετε την οργανική φάση σε ποτήρι ζέσης.

Στην υδατική κάνετε ακόμη μια εκχύλιση με 40 mL Et<sub>2</sub>O. Συλλέγετε όλη την ποσότητα Et<sub>2</sub>O σε ποτήρι ζέσης, και την υδατική σε (**άλλο**) ποτήρι ζέσης.



H<sub>2</sub>O  
PhCOONa + NaOH



Et<sub>2</sub>O  
PhCH<sub>2</sub>OH + PhCHO(excess)

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ: Υδατική φάση



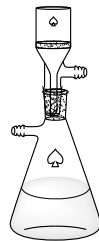
$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{PhCOONa} + \text{NaOH}$

1. Προστίθενται 30mL HCl 20% w/v. Λαμβάνει χώρα εξουδετέρωση. Κατά την εξουδετέρωση καθιζάνει λευκό στερεό.

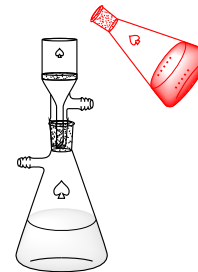


$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{PhCOONa} + \text{NaOH}$

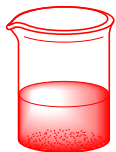
2. Ακολουθεί σταδιακή ψύξη. Διήθηση υπό κενό (το διήθημα ελέγχεται με προσθήκη HCl για τυχόν εναπομείναν άλας PhCOONa).



3. Το στερεό εκπλένεται 3 φορές με κρύο νερό για την απομάκρυνση των αλάτων. Αφήνεται υπό κενό 5 min. Συνεχίζετε με 2 εκπλύσεις με p.e. Αφήνετε άλλα 5 min. Ξήρανση σε φούρνο.

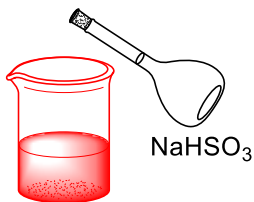


# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ: Οργανική φάση



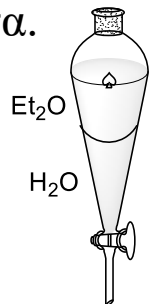
Et<sub>2</sub>O  
PhCH<sub>2</sub>OH + PhCHO(excess)

1. Προστίθενται 20 mL NaHSO<sub>3</sub> 10% w/v με σκοπό την απομάκρυνση της περίσσειας PhCHO.



Et<sub>2</sub>O  
PhCH<sub>2</sub>OH + PhCHO(excess)

2. Το μείγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη. Η υδατική φάση συλλέγεται και προστίθενται **ακόμα** 20 mL NaHSO<sub>3</sub> 10% w/v και το σύστημα ανακινείται. Η υδατική φάση απορρίπτεται στα υδατικά απόβλητα.

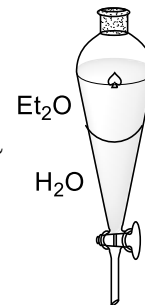


3. Η οργανική φάση (PhCH<sub>2</sub>OH@Et<sub>2</sub>O) εκχυλίζεται με 30 mL NaOH με σκοπό την απομάκρυνση περίσσειας NaHSO<sub>3</sub>.

Η υδατική φάση απομακρύνεται.

Προστίθενται NaCl<sub>(aq)</sub> 10% w/v (x2).

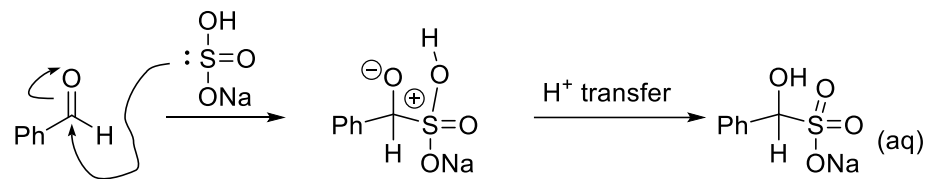
Η οργανική φάση συλλέγεται και ξηραίνεται με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (αφήνεται εν ηρεμία για 5 min)



4. Σε **προζυγισμένη** σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και χωνί, αποχύνουμε το αιθερικά διάλυμα της αλκοόλης.



5. Επόμενος στόχος: η απομάκρυνση του Et<sub>2</sub>O!





## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ: Οργανική φάση



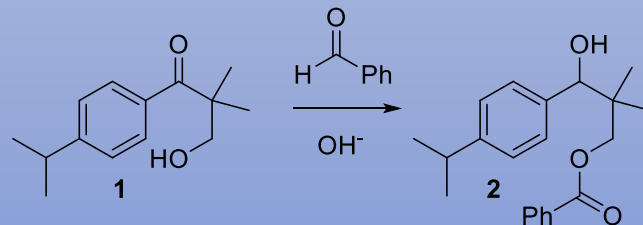
Η  $\text{PhCH}_2\text{OH}$  αποθηκεύεται στο δοχείο με την ένδειξη «Βενζυλική από απόσταξη».

1. Η αντίδραση Cannizzaro διακρίνεται για τις υψηλές αποδόσεις σε προϊόντα. Ποια είναι η ωθούσα δύναμη;

2. a) Γιατί κατά την απομάκρυνση της εναπομείνουσας βενζαλδεΐδης προστίθεται  $\text{NaHSO}_{3(\text{aq})}$ ?  
 b) Εξηγείστε γιατί χρειάζεται η συγκεκριμένη ποσότητα  $\text{HCl}$  για την εξουδετέρωση της υδατικής στοιβάδας (διαφάνεια 7, βήμα 1).

3. Σε διάλυμα που περιέχει 40 mmol  $\text{PhCH}=\text{O}$  προστίθεται περίσσεια υδατικού διαλύματος  $\text{KOH}$  και λαμβάνει χώρα αντίδραση Cannizzaro με απόδοση 80%. Στην συνέχεια προστίθεται  $\text{KMnO}_7$  και λαμβάνουν χώρα δύο αντιδράσεις με απόδοση 80% έκαστη. Με δεδομένο ότι στο τέλος θα προστεθεί κατάλληλη ποσότητα  $\text{HCl}$ , πόσα gr οξέος θα παραχθούν;

4. Παρουσία βενζαλδεΐδης και  $\text{NaOH}$  η ένωση 1 μετατρέπεται στην ένωση 2. Προτείνεται έναν μηχανισμό.



5. Κατεργασία της ένωσης A (μοριακός τύπος  $C_8H_6O_2$ ) με πυκνό διάλυμα NaOH έδωσε την ένωση B. Ποιες είναι οι δομές των A και B με βάση τα φάσματα  $^1H$ -NMR (s: singlet, απλή, d: doublet: διπλή); Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης. Πόσα σήματα αναμένεται στο φάσμα  $^{13}C$ -NMR για τις ενώσεις A και B και γιατί;

