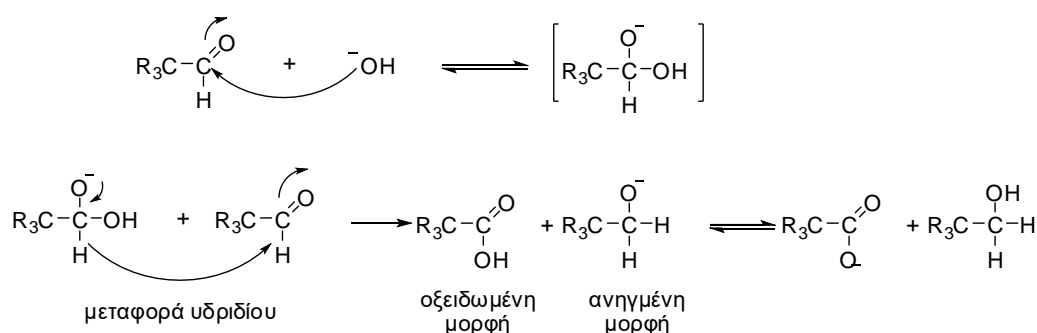


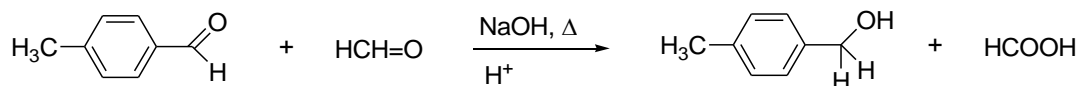
ΠΕΙΡΑΜΑ 4 Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ CANNIZZARO

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 Stanislaο 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.

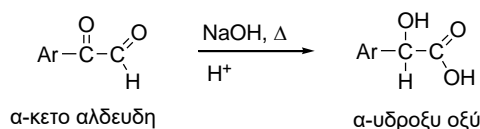
Ο μηχανισμός περιλαμβάνει σαν πρώτο στάδιο την πυρηνόφιλη προσβολή του ανιόντος υδροξειδίου της βάσης, στο καρβονύλιο της αλδεΐδης, οπότε σχηματίζεται ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Το στάδιο – κλειδί της αντίδρασης είναι η μεταφορά ενός ιόντος υδριδίου (δηλ. ατόμου υδρογόνου που φέρει το ζεύγος ηλεκτρονίων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

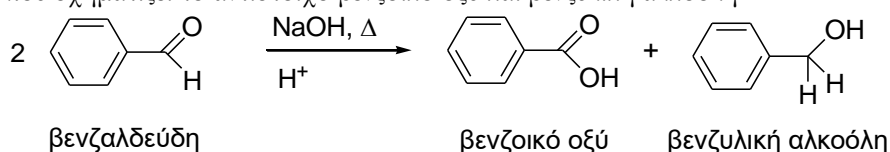


α-Κετο αλδεΐδες υφίστανται εσωτερική αντίδραση Cannizzaro σχηματίζοντας α-υδροξυκαρβοξυλικά οξέα.



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΒΕΝΖΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ

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



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

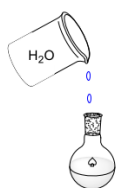
Φυσικές Ιδιότητες Αντιδρώντων και Προϊόντων

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
Βενζαλδεΐδη	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.

1. Σε σφαιρική φιάλη των 100ml, που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 9,0 ml βενζαλδεΐδης και κατόπιν προστίθενται σιγά-σιγά διάλυμα 8,0 ml NaOH σχεδόν κορεσμένο (1:1 NaOH:H₂O, ~5.8gr NaOH)

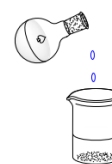
2. Η σφαιρική τοποθετείται σε υδατόλουτρο. Προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας. Ακολουθεί ισχυρή ανάδευση του μίγματος, ώσπου να σχηματισθεί ένα μόνιμο γαλάκτωμα. Στη συνέχεια το μίγμα θερμαίνεται για 1 ώρα στους 65-75°C με υδατόλουτρο.



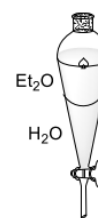
3. Με το πέρας της θέρμανσης οι απαγωγοί γυρνάνε στο 2, αφαιρείται ο ψυκτήρας και όπως είναι ζεστό το μίγμα της αντίδρασης προστίθενται 60 ml νερό ώστε να διαλυθούν τα στερεά.



4. Το περιεχόμενο της σφαιρικής μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης. Η σφαιρική εκπλένεται 2 φορές από 5mL. Το ποτήρι ζέσεως ψύχεται με υδατόλουτρο και παγόλουτρο (<20 °C). Η ψύξη γίνεται γιατί θα ακολουθήσει εκχύλιση με διαιθυλαιθέρα. Αν καθιζάνει λευκό στερεό προστίθεται περισσότερο νερό..



5. Το μείγμα μεταφέρεται σε εκχυλιστική χοάνη. Προστίθενται 40 mL διαιθυλαιθερα, 2x20mL εκπλένοντας την σφαιρική και το ποτήρι διαδοχικά. Ανακίνηση και διαχωρισμός των φάσεων. Συλλέγετε η οργανική φάση σε ποτήρι ζέσης.



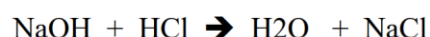
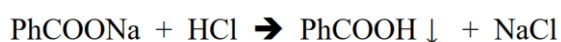
H₂O
PhCOONa + NaOH



Et₂O
PhCH₂OH + PhCHO(excess)

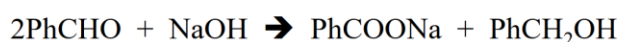
Η υδατική εκχυλίζετε ακόμη μια φορά με 40 mL διαιθυλαιθερα. Συλλέγετε όλη η ποσότητα του διαιθυλαιθερα σε ποτήρι ζέσης, και την υδατική σε (άλλο) ποτήρι ζέσης.

6. Στην **ΥΔΑΤΙΚΗ** φάση προστίθενται 30mL HCl 20% w/v. Το υδροχλώριο εξουδετερώνει το PhCOONa και το NaOH και σχηματίζεται έτσι το βενζοϊκό οξύ.



Πόσο όμως HCl πρέπει να προσθέσουμε για να έχουμε πλήρη καθίζηση του βενζοϊκού οξέος;

Βασική αντίδραση



Αρχικά 88,5 mmol 150 mmol

Αντ/Παρ -2X -X X X

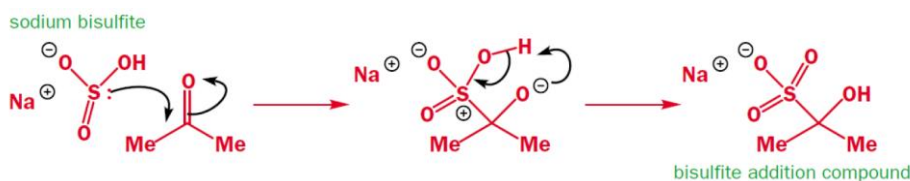
Μένουν 88,5-X mmol 150-X mmol X mmol X mmol

Επομένως συνολικά mmol HCl **150-X+X=150**, δλδ όσα και τα αρχικά mmol NaOH που τοποθετούνται στο μίγμα της αντίδρασης

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

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

9. Η ΟΡΓΑΝΙΚΗ φάση εκχυλίζεται με 2 x 20 mL NaHSO₃ 10%w/v με σκοπό την απομάκρυνση της περίσσειας PhCHO. Το μείγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη ανα. Η βενζαλδεύδη μετατρέπεται σε άλας και απομακρύνεται στην υδατική φάση Η υδατική φάση συλλέγεται και προστίθενται ακόμα 20 mL NaHSO₃ 10%w/v και το σύστημα ανακινείται. Η υδατική φάση απορρίπτεται στα υδατικά απόβλητα.



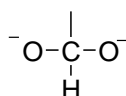
10. Στην συνέχεια εκχυλίζεται η οργανική φάση με 30 ml NaOH 5% w/v για την απομάκρυνση του NaHSO₃. Ανακίνηση, διαχωρισμός και η υδατική φάση απορρίπτεται. Κατόπιν ακολουθούν 2 εκχυλίσεις με υδατικό διάλυμα NaCl 10% w/v. Οι υδατικές φάσεις απορρίπτονται. Η υδατική φάση μεταφέρεται σε καθαρή και στεγνή κωνική και προστίθενται 8 γρ NaSO₄ για ξήρανση. Αναμονή για 5 μιν.

11. Στη συνέχεια ακολουθεί διήθηση σε προζυγισμένη σφαιρική των 100 ml. Ο διαλύτης αποστάζεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και η Βενζυλική Αλκοόλη παραδίδεται αφού πρώτα ζυγισθεί

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

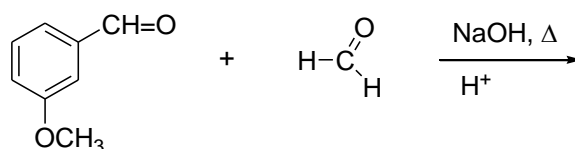
1. Γιατί κατά την απομόνωση των προϊόντων προστίθεται NaHSO₃;

2. Μια ομάδα ερευνητών έχει προτείνει ότι ένα διανιόν σαν του σχήματος μπορεί να είναι πηγή υδριδίου στην αντίδραση Cannizzaro.

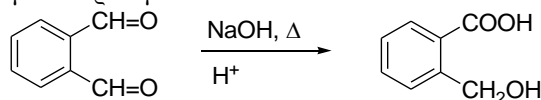


Εξηγήστε γιατί αυτό το διανιόν θα είναι η καλύτερη πηγή υδριδίου συγκριτικά με το τετραεδρικό ενδιάμεσο στον μηχανισμό που αναφέρεται στην εισαγωγή

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.

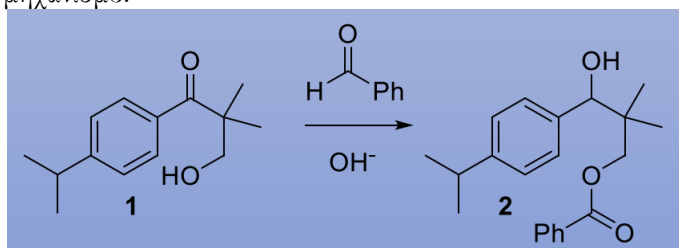
γ. Πόσα moles NaOH απαιτούνται για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις εάν θεωρηθούν μονόδρομες.

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 KMnO₄ 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;

8. α) Γιατί κατά την απομάκρυνση της εναπομείνουσας βενζαλδεΐδης προστίθεται NaHSO₃(aq)?

β) Εξηγήστε γιατί χρειάζεται η συγκεκριμένη ποσότητα HCl για την εξουδετέρωση της υδατικής στοιβάδας

9. Παρουσία βενζαλδεΐδης και NaOH η ένωση 1 μετατρέπεται στην ένωση 2. Προτείνεται έναν μηχανισμό.



10. Η αντίδραση Meerwein–Ponndorf–Verley περιλαμβάνει αναγωγή μιας κετόνης με αντίδραση με περίσσεια τρι-ισοπροποξειδίου του αλουμινίου [(CH₃)₂CHO]₃Al. Το μηχανιστικό σχήμα μοιάζει με την αντίδραση cannizzaro (ένα ιόν υδριδίου δρα ως αποχωρούσα ομάδα). Προτείνετε ένα μηχανισμό.

