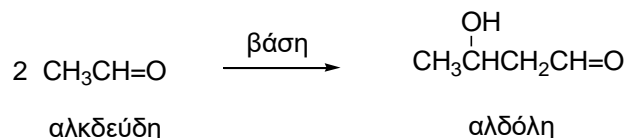
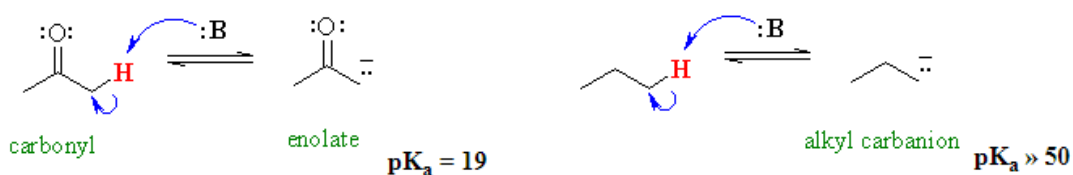


ΠΕΙΡΑΜΑ 4 ΑΛΔΟΛΙΚΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ

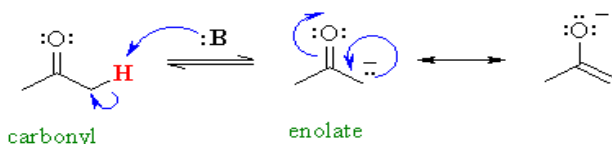
Μια πολύ σημαντική αντίδραση των καρβονυλοενώσεων είναι η καρβονυλική συμπύκνωση, η οποία συναντάται κατά την αντίδραση δύο καρβονυλοενώσεων μεταξύ τους (συμπύκνωση). Η αλδολική συμπύκνωση, όπως ονομάζεται, είναι αντίδραση μεταξύ δύο καρβονυλοενώσεων εκ των οποίων η μία έχει α-υδρογόνα. Για παράδειγμα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



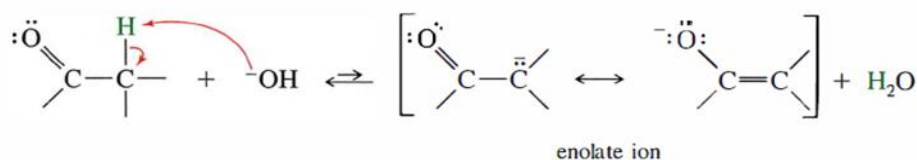
Γιατί τα σε **θέση α** σε σχέση με τον καρβονυλικό διπλό δεσμό είναι σχετικά όξινα;



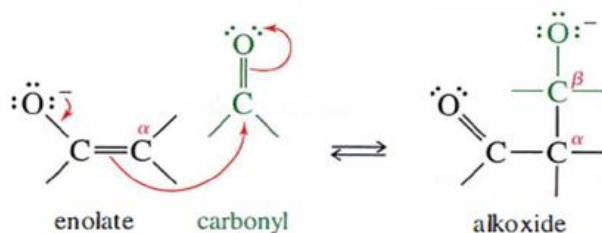
Η εξήγηση βρίσκεται στην σταθεροποίηση της συζυγούς βάσεως (ενολικό ανιόν) που παράγεται μέσω δομών συντονισμού



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

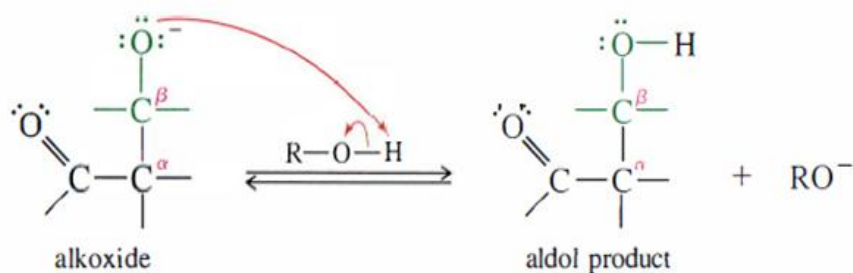


Το ιόν του υδροξυλίου αποσπά ένα όξινο α-πρωτόνιο από ένα μόριο ακεταλδεΐδης, σχηματίζοντας το ενολικό ιόν.

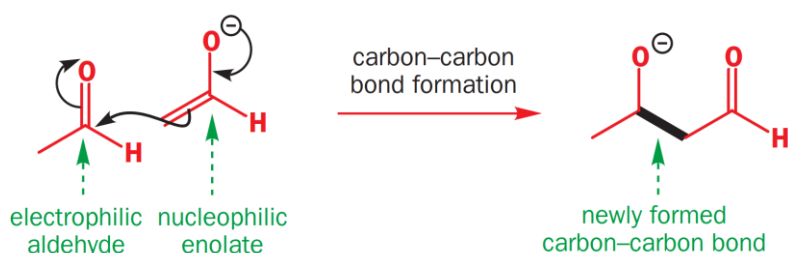


Το ενολικό ιόν προστίθεται σαν πυρηνόφιλο στην καρβonyλομάδα ενός δεύτερου μορίου ακεταλδεύδης παράγοντας ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο.

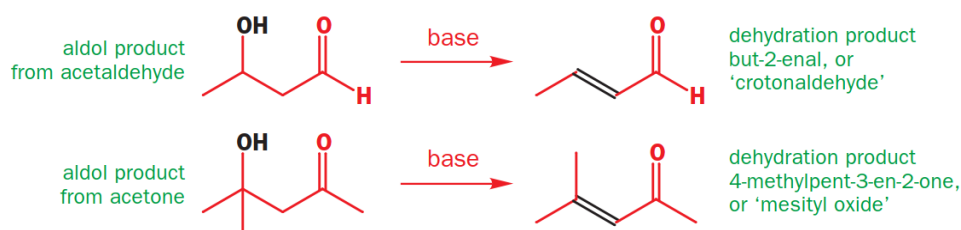
Το ενδιάμεσο πρωτονιώνεται με διαλύτη νερό προς το σχηματισμό του ουδέτερου αλδολικού προϊόντος και ανασχηματισμό ιόντος υδροξυλίου.



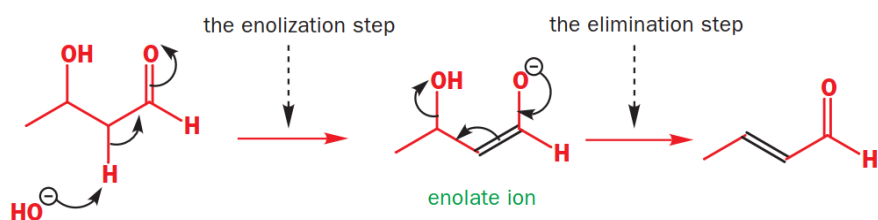
Η αλδολική συμπύκνωση αποτελεί μια πολύ σημαντική αντίδραση λόγω του δεσμού άνθρακα-άνθρακα που σχηματίζεται όταν το πυρηνόφιλο ενολικό ανιόν προσβάλλει την αλδεύδη



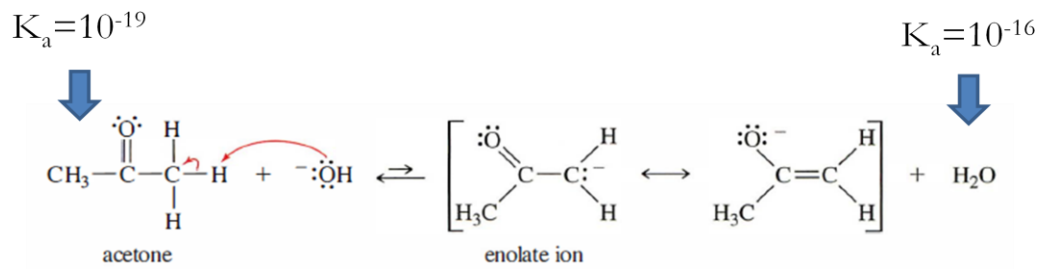
Με αυξημένη συγκέντρωση βάσης, τα προϊόντα αλδολής αφυδατώνονται εύκολα για να δώσουν σταθερές ακόρεστες καρβonyλικές ενώσεις.



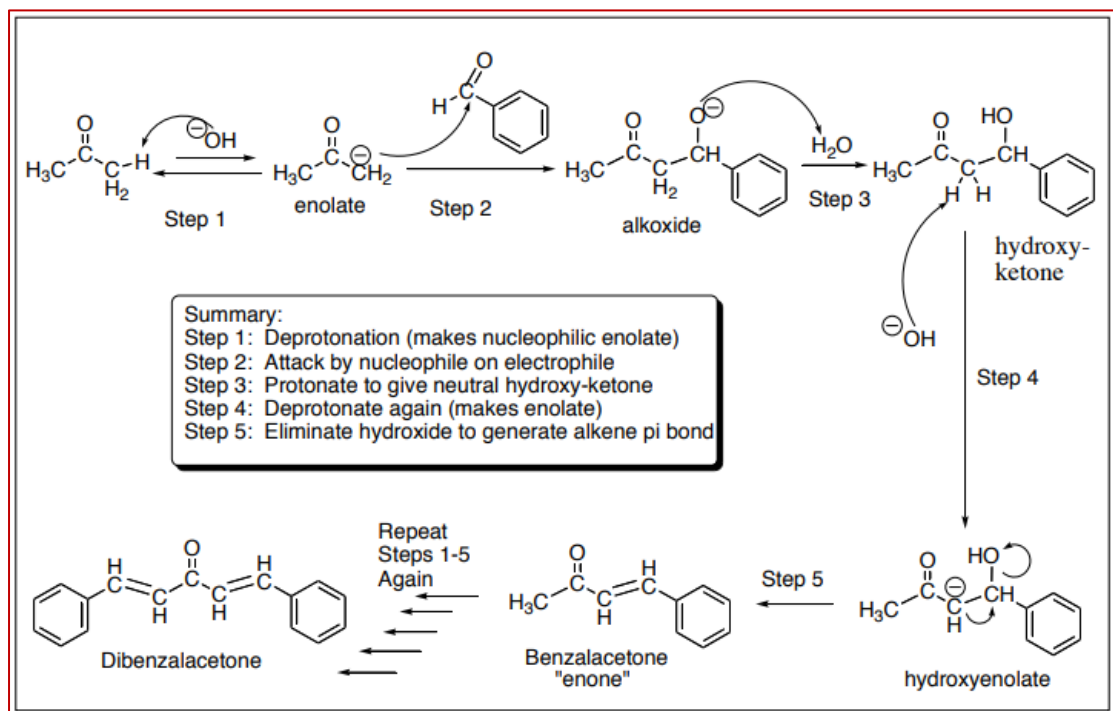
Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι αντιδράσεις απόσπασης. Κανονικά είναι δύσκολο να απομακρυνθεί το υδροξύλιο όμως σε έντονα βασικό περιβάλλον και λόγω της παρουσίας του καρβonyλίου αυτό είναι εφικτό.



Μηχανιστικό σχήμα για παραγωγή διβενζαλακετόνης

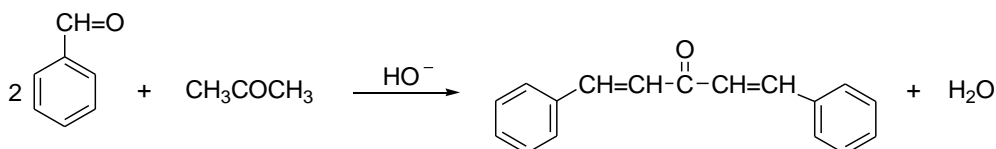


Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τ' αριστερά (δείτε τα K_a) όμως επειδή το πυρηνόφιλο ενολικό ανιόν είναι ασταθές και αντιδρά, απομακρύνεται από την ισορροπία οπότε αυτή μετατοπίζεται προς τα δεξιά



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 ζέσης των 400 ml τοποθετείται μαγνητάκι και στην συνέχεια προστίθενται:
2,8 ml Βενζαλδεΐδη (ένας από την ομάδα βάζει γάντια και πάει με κύλινδρο των 10 ml στην απαγωγό 9. Κλείνει με λίγο αλουμινοχαρτο κατά την μεταφορά στην απαγωγό εργασίας)
 Η Βενζαλδεΐδη μυρίζει πολύ έντονα –οι απαγωγοί εστίες στο 2
- Στην συνέχεια προστίθενται **30 ml 2-προπανόλης** (τα παίρνουμε με ογκομετρικό των 50).
 Προστίθενται στο ποτήρι αφού πρώτα ξεπλυθεί ο κύλινδρος των 10 ml.
 Η προσθήκη της προπανόλης γίνεται για να δημιουργηθεί μια φάση και να είναι δυνατή η αντίδραση μια και διαλύει και την βενζαλδεΐδη αλλά και τα υδατικά διαλύματα που θα προστεθούν στην συνέχεια
- Κατόπιν παίρνουμε σε ποτήρι **20 ml υδατικό διάλυμα ακετόνης 5% v/v**.
 Από αυτό μεταφέρονται άμεσα στο ποτήρι της αντίδρασης **3 ml**, τα υπόλοιπα **17 ml είναι σε αναμονή** για προσθήκη αργότερα
- Στην συνέχεια παίρνουμε **30 ml NaOH 5% w/v** με κύλινδρο των 50 ml τα οποία προστίθενται στο ποτήρι της αντίδρασης. Ο κύλινδρος ξεπλένεται με λίγο νερό το οποίο επίσης προστίθεται στο ποτήρι
- Στην συνέχεια προστίθενται τα υπόλοιπα **17 ml** του διαλύματος της ακετόνης αργά με πιπέτα παστέρ
 ως εξής:
 - Το μίγμα **ΔΕΝ** θερμαίνεται
 - Διατηρούμε **καλή** ανάδευση
 - Η προσθήκη γίνεται με **αργό ρυθμό** σε διάστημα 25-30 λεπτά (κατά προσέγγιση 8 σγ ανά μισό λεπτό)
- Με το πέρας της προσθήκης η **θέρμανση** πάει στο **1** και το μίγμα θερμαίνεται για **20 επιπλέον λεπτά** με προσοχή ώστε η θέρμανση να μην ξεπεράσει τους 40°C. Παράλληλα τοποθετείται στην θερμαντική πλάκα 2^ο ποτήρι με 50 ml να θερμαίνονται. Η PhCHO δεν δίνει αλδολική συμπύκνωση, επίσης δεν αντιδρά με το αραιό διάλυμα του OH⁻ (+ ελάχιστη θέρμανση). Η προσθήκη της ακετόνης γίνεται στάγδην και με ισχυρή ανάδευση (αποφυγή τοπικής περίσσειας) ώστε το ενολικό ανιόν της ακετόνης μόλις σχηματισθεί να αντιδράσει με την PhCHO που θα υπάρχει σε περίσσεια. Διαφορετικά, εάν δλδ η ακετόνη υπήρχε εξ' αρχής το ενολικό ανιόν θα αντιδρούσε με δεύτερο μόριο ακετόνης (κυρίως λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης της βενζαλδεΐδης)

7. Μετά το πέρας της θέρμανσης, τα 50 ml του ζεστού νερού από το δεύτερο ποτήρι μεταφέρονται στο ποτήρι της αντίδρασης. Καθιζάνει έτσι ως κίτρινο ίζημα η διβενζαλακετόνη. Αυτό γίνεται για να αλλάξει η πολικότητα του διαλύματος και να καθιζάνει το προϊόν μας. Το νερό είναι πρέπει να είναι **ζεστό** ώστε να μην αλλάξει απότομα η διαλυτότητα και δημιουργηθούν μικροί κρύσταλλοι

8. Ψύξη: Αρχικά μένει 10 λεπτά στην εστία να κρυώσει και στην συνέχεια βρεγμένη πετσέτα, υδατόλουτρο μέχρι 30°C και παγόλουτρο μέχρι 15°C

Διήθηση υπό κενό σε ηθμό **Buchner**

Χρησιμοποίηση **τριπλού** διηθητικού χαρτιού

Γίνονται **3** εκπλύσεις με **κρύο νερό** (ώστε να φύγει το NaOH) και εκπλύσεις με **6 ml κρύας 2-προπανόλης** για την απομάκρυνση του νερού.

Παραμονή στο κενό για **5 λεπτά** για ξήρανση

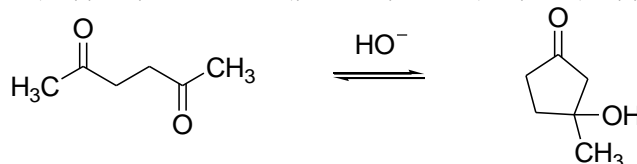


9. Στην συνέχεια γίνεται ανακυστάλλωση. Χρησιμοποιούνται **2 50άρες κωνικές φιάλες**. Στην πρώτη προστίθεται το στερεό μαζί με μαγνητάκι και **10 ml διαλύτη Οξεικού αιθυλεστέρα**, στην δεύτερη (ρεζέρβα) **10 επιπλέον ml ως ρεζέρβα**. **Γρήγορη διαδικασία με προσθήκη ζεστού διαλύτη από την ρεζέρβα εφόσον απαιτείται και με προσοχή να μην πέσει διαλύτης στην θερμομαντική πλάκα**

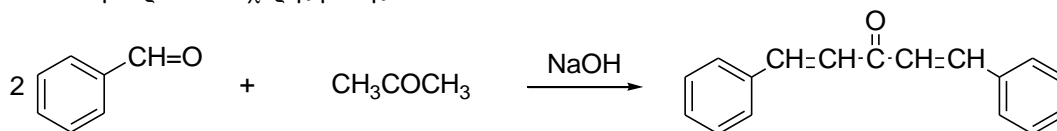
10. Κατόπιν ακολουθεί ΨΥΞΗ: α) βρεγμένο χαρτί, β) υδατόλουτρο, γ) παγόλουτρο (15°) και ΕΗΡΑΝΣΗ φούρνος έως σταθερό βάρος (<0,1 gr)

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

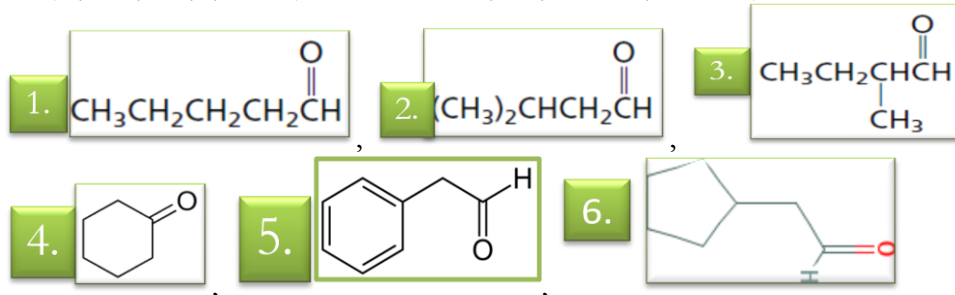
- α. Να εξηγήσετε γιατί χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης αντίδρασης η 2-προπανόλη.
β. Να δώσετε μια εξήγηση γιατί η ποσότητα της ακετόνης προστέθηκε σταδιακά στο διάλυμα της βενζαλδεύδης.
- Έχουμε ισομοριακό μίγμα $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ και CH_3COCH_3 και αραιό διάλυμα NaOH. Να γραφούν όλες οι αντιδράσεις καθώς και ο μηχανισμός σε μία από αυτές. Γιατί η απομόνωση-διαχωρισμός των προϊόντων είναι δύσκολη;
- Γιατί είναι σημαντικό στην παραπάνω αντίδραση να είναι ακριβείς οι αναλογίες των αντιδραστηρίων;
- Προτείνετε μηχανισμό που να εξηγεί την αντίδραση κυκλοποίησης που γίνεται όταν η 2,5-εξανοδιόνη βρεθεί με αραιή βάση. Τι είδος καρβονυλικής αντίδρασης περιλαμβάνεται;



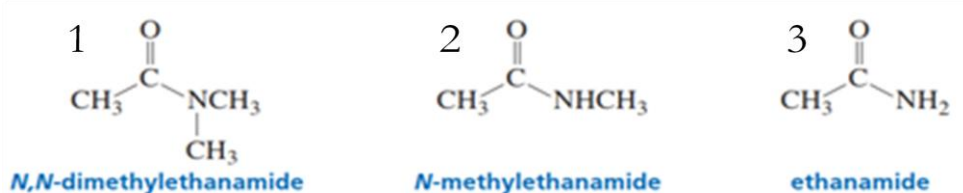
5. Περιγράψτε τον μηχανισμό σχηματισμού της διβενζαλακετόνης από την αντίδραση βενζαλδεύδης με ακετόνη παρουσία ισχυρής βάσης.



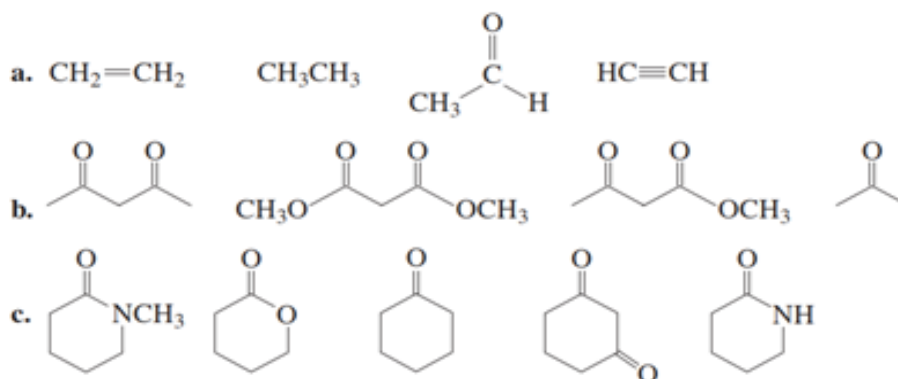
6. Γράψτε την δομή των προϊόντων αλδολικής συμπύκνωσης των παρακάτω ενώσεων



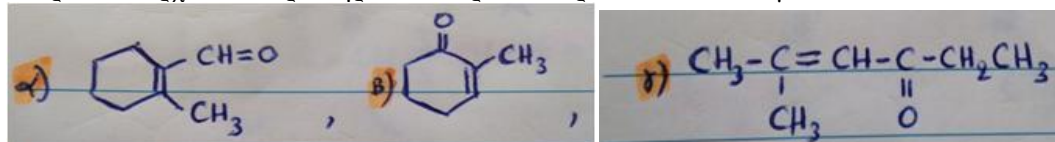
7. Γιατί από τις 3 ενώσεις που φαίνονται παρακάτω μια βάση μπορεί να αποσπάσει τα α -H του μεθυλίου μόνο από την ένωση 1



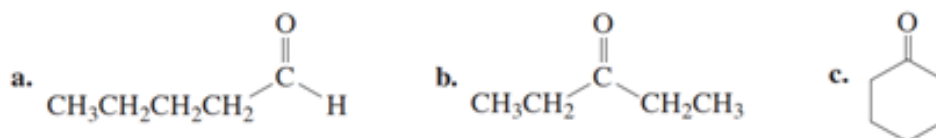
8. Ταξινομήστε τις παρακάτω κατά αυξανόμενη οξύτητα



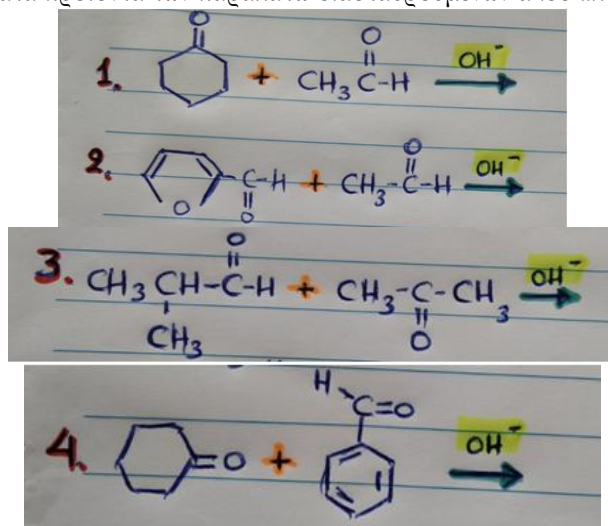
9. Βρείτε τα αρχικά αντιδραστήρια των παρακάτω προϊόντων αλδολικής



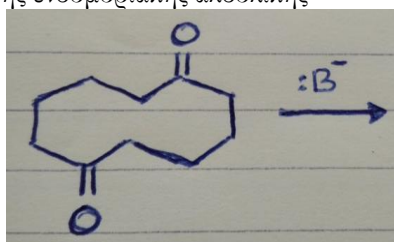
10. Ποια τα προϊόντα αλδολικής συμπύκνωσης των παρακάτω ενώσεων



11. Δώστε όλα τα δυνατά προϊόντα των παρακάτω διασταυρούμενων αλδολικών συμπυκνώσεων



12. Δώστε το προϊόν της επόμενης ενδομοριακής αλδολικής

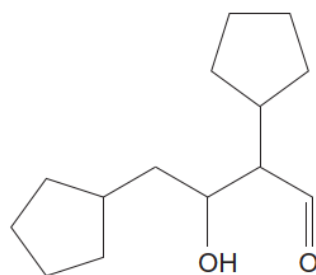


13. α) Γιατί πιστεύετε η διβενζαλακετόνη έχει κίτρινο χρώμα;

β) Για ποιο λόγο πιστεύετε ότι πρέπει στο μίγμα της αντίδρασης να προστεθεί πρώτα η βενζαλδεύδη και κατόπιν η ακετόνη;

γ) Ποια στερεοϊσομερή της διβενζαλακετόνης υπάρχουν και ποιο είναι το περισσότερο σταθερό;

14. Πως είναι δυνατόν να συντεθεί το παρακάτω μόριο με αντίδραση αλδολικής συμπύκνωσης;



15. Δώστε την δομή των προϊόντων μικτής αλδολικής συμπύκνωσης τη βενζαλδεύδης με τις παρακάτω ενώσεις:

(a) Acetophenone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$

(b) *tert*-Butyl methyl ketone, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$

(c) Cyclohexanone

