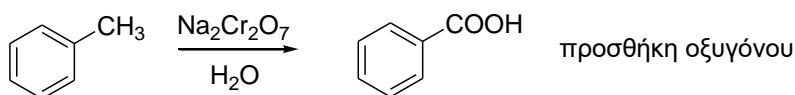
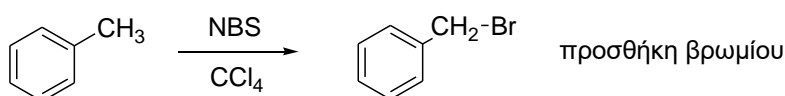
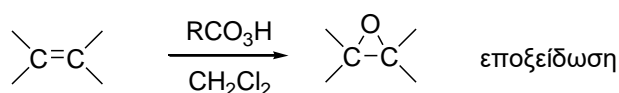


ΠΕΙΡΑΜΑ 2

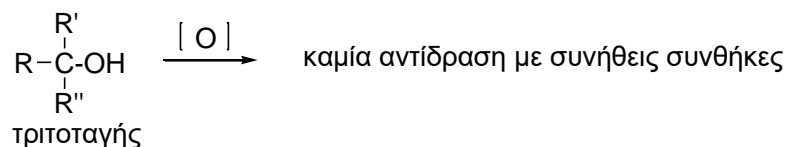
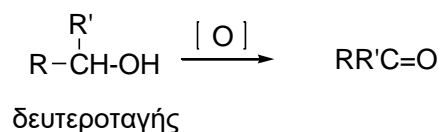
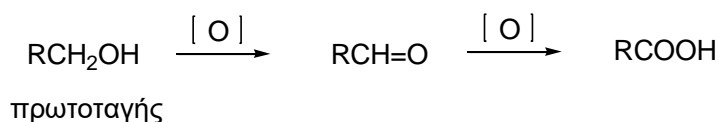
ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΒΕΝΖΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΜΑΓΓΑΝΙΚΟ ΚΑΛΙΟ

Στην οργανική χημεία αναγωγή ορίζεται η πρόσληψη δύο ηλεκτρονίων από ένα άτομο και οξείδωση η απώλεια ηλεκτρονίων από ένα άτομο. Συχνά είναι δύσκολο να αποφασιστεί 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 είναι μια αντίδραση στην οποία είτε μετακινείται υδρογόνο ή προστίθενται ένα ηλεκτραρνητικό στοιχείο σε ένα μόριο.



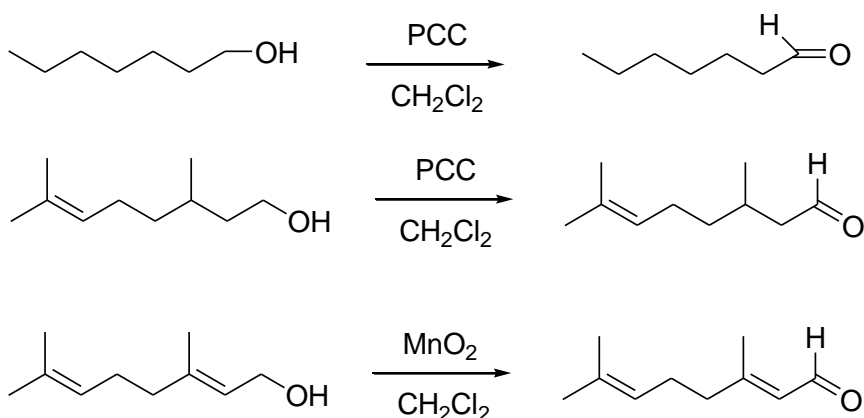
ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ

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 κετόνες, 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).



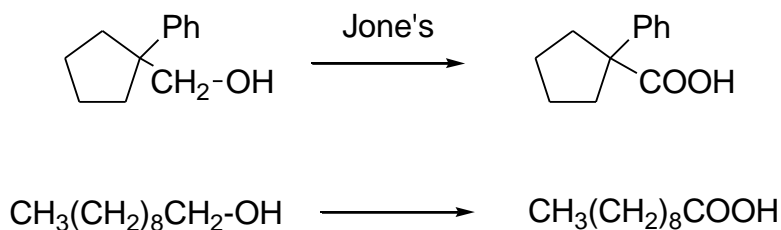
Η οξείδωση πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών μπορεί να γίνει με ένα μεγάλο αριθμό αντιδραστηρίων περιλαμβανομένων των : KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 και αραιό HNO_3 .

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται είτε σε αλδεΐδες ή σε καρβοξυλικά οξέα, ανάλογα με την επιλογή του οξειδωτικού αντιδραστηρίου και τις συνθήκες αντίδρασης. Ίσως η καλύτερη μέθοδος για παρασκευή αλδεΐδων 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 αλδεΐδες ευρείας χρήσης είναι το MnO_2 .

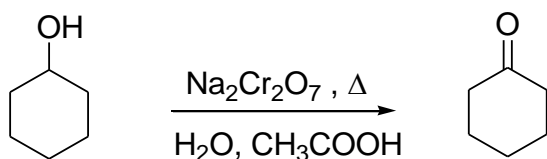


Τα περισσότερα οξειδωτικά όπως το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) σε υδατικό θειικό οξύ (αντιδραστήρια Jones') οξειδώνουν πρωτοταγείς αλκοόλες σε καρβοξυλικά οξέα.

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

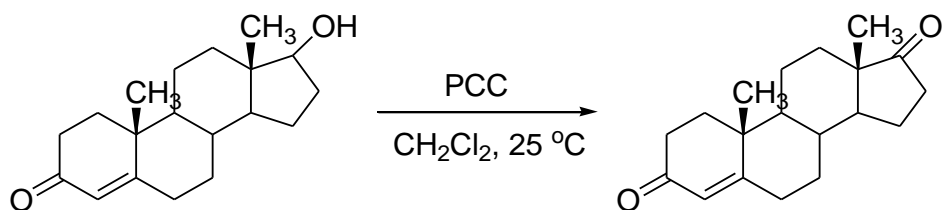


Για ευρείας κλίμακας οξειδώσεις χρησιμοποιείται το διχρωμικό νάτριο σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος.



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: 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. (οC)	σ.τ. (°C)	d
Βενζυλική αλκοόλη	108	2 ml	19			1.045
KMnO ₄	158	6 g	38			
NaOH 10%w/v		20 ml				

1. Σε κωνική φιάλη των 250 ml που έχει ξεπλυθεί με νερό, **τοποθετούνται** 6 gr KMnO₄ (ζυγίζονται σε χαρτί). Δεν μας ενδιαφέρει αν θα είναι ακριβώς 6 gr μια και είναι ούτως ή άλλως σε περίσσεια, να ξέρουμε όμως πόσο ακριβώς έχουμε ζυγίσει.

2. Στην συνέχεια προστίθενται 50 ml νερό. Καλή ανάδευση με γυάλινη σπάτουλα ή ράβδο για να διαλυθεί όσο το δυνατόν. Παρατηρήστε εάν η διαλυτοποίηση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη. Πιθανό να μην διαλυθεί πλήρως λόγω ύπαρξης ποσότητας MnO₂

3. Τοποθετείται μαγνητάκι, σημειώνεται η στάθμη του νερού και κατόπιν η κωνική προσαρμόζεται σε υδατόλουτρο **ΧΩΡΙΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗ**

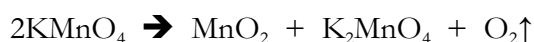
4. Με ογκομετρικό κύλινδρο των 10 ml λαμβάνονται 2 ml βενζυλικής αλκοόλης και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσης των 100 ml. Στο ίδιο ποτήρι μεταφέρονται 15 ml διαλύματος KOH 7% w/v χρησιμοποιώντας κύλινδρο των 50 ml (τα μεταφέρουμε αφού πρώτα τα περάσουμε και από τον κύλινδρο των 10 ml για να ξεπλυθεί)

5. Στην συνέχεια το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσης προστίθεται στην κωνική των 250 ml αργά με την χρήση πιπέτας παστέρ μέσα σε χρονικό διάστημα 5 λεπτών. Ξεπλένεται το ποτήρι με 2 x 5 ml H₂O και οι εκπλύσεις μεταφέρονται επίσης στην κωνική. Παρατηρούνται πιθανές αλλαγές, πχ αν το φαινόμενο είναι εξώθερμο ή αν αλλάζει χρώμα.

6. Η κωνική επικαλύπτεται με αλουμινοχαρτο με 2-3 τρύπες . Πάνω στην θερμομαντική πλάκα τοποθετείται και ποτήρι ζέσης με 50 ml νερό ως ρεζέρβα. Στην συνέχεια η θέρμανση τοποθετείται στο 2 και η ανάδευση να είναι κανονική.

Το μίγμα θερμαίνεται για περίπου 50 λεπτά.

7. Η θέρμανση πρέπει να είναι ήπια για την αποφυγή διάσπασης του KMnO₄ και τον σχηματισμό αερίου O₂ που μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη και ατύχημα κατά την παρακάτω εξίσωση:



8. Με το πέρας της θέρμανσης προστίθεται στο μίγμα της αντίδρασης υδατικό διάλυμα **3 ml αιθανόλης σε 12 ml H₂O** (σύνολο 15 ml). Χρησιμοποιείται για την μέτρηση ογκομετρικός κύλινδρος των 10 ml και το διάλυμα συλλέγεται στο αρχικό ποτήρι ζέσης των 100 ml. Το αραιωμένο αυτό σε νερό διάλυμα αιθανόλης προστίθεται στην κωνική φιάλη που γίνεται η αντίδραση όσο ακόμα το διάλυμα είναι ζεστό και **ΑΡΓΑ** με πιπέτα παστέρ (βρέχοντας και τα τοιχώματα)

Κατόπιν το μίγμα αφήνεται για άλλα 5 λεπτά στην θέρμανση.

Με την προσθήκη της αιθανόλης εξουδετερώνεται η περίσσεια του KMnO₄.

Παράλληλα αντιδρά και το K₂MnO₄.

Οι αντιδράσεις που γίνονται:



και



9. Μετά το πέρας της εξουδετέρωσης της περίσσειας του υπερμαγγανικού απομακρύνεται η κωνική από την θερμαντική πλάκα και τοποθετείται αρχικά σε υδατόλουτρο και κατόπιν σε παγόλουτρο για να ψυχθεί (15-16 °C).

Στην διάρκεια της ψύξης κόβεται διηθητικό χαρτί για 3πλό ηθμό για buchner

10. Κατόπιν το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης φιλτράρεται προσεκτικά για την **απομάκρυνση** του χρώματος σκούρου καφέ **MnO₂**. Αρχικά χρησιμοποιείται χαμηλό κενό ώστε να γίνει πρώτα ένα στρώμα από το **MnO₂** και στην συνέχεια αυξάνεται σταδιακά. Αυτό γίνεται (όπως και ο τριπλός ηθμός) για να μην περάσει στο διήθημα καθόλου **MnO₂**. Το διήθημα επομένως πρέπει να είναι διαυγές! Στην συνέχεια το διήθημα μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης. Ο ηθμός εκπλένεται 2 φορές με κρύο νερό (σύνολο 10 ml) και εφόσον οι εκπλύσεις είναι και αυτές διαυγείς συνενώνονται με το διήθημα. Το ίζημα απορρίπτεται και ο ηθμός πλένεται κατά τα γνωστά

11. Στην συνέχεια επικεντρωνόμαστε στο διήθημα. Τα χημικά είδη που υπάρχουν είναι :

PhCOOK, το προϊόν με την μορφή του άλατος με K

MnO₂, το προϊόν αναγωγής του υπερμαγγανικού καλίου

CH₃CH₂OH, αιθανόλη που δεν αντέδρασε,

CH₃COOK, προϊόν της αιθανόλης με την περίσσεια του **KMnO₄**

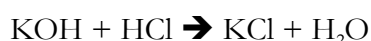
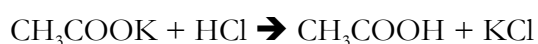
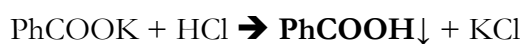
KOH, που περίσσεψε

KMnO₄ που επίσης ήταν σε περίσσεια και

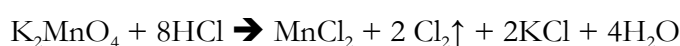
K₂MnO₄, μαγγανικό κάλιο που σχηματίζεται ως ενδιάμεσο

12. Για την καθίζηση του τελικού προϊόντος (βενζοϊκό οξύ) αλλά και την απομάκρυνση των υπολοίπων συστατικών προστίθενται στο ποτήρι ζέσης 15 ml διαλύματος HCl 20% w/v (ίσως χρειαστεί να γίνει θέρμανση για την πλήρη αντίδραση του **MnO₂**).

Έτσι γίνονται 6 αντιδράσεις 3 οξεοβασικές:



και 3 οξειδοαναγωγικές:



Από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, εκλύεται τοξικό αέριο **Cl₂** (η απαγωγός εστία στο 2)

13. Από το σύνολο των 7 χημικών ειδών μετά την αντίδραση με το HCl μόνο το βενζοϊκό οξύ βρίσκεται σαν ίζημα.

Ακολουθεί ψύξη σταδιακά: Υδατόλουτρο, παγόλουτρο έως 15 °C. Διήθηση υπό κενό. Έλεγχος στο διήθημα με προσθήκη 2 ml HCl για το εάν σχηματίζεται επιπλέον ίζημα. Εκπλύσεις με κρύο νερό. Απομάκρυνση του περιεχομένου της διηθητικής φιάλης στα απόβλητα και καθαρισμός της με απιονισμένο νερό.

14. Χημική ανακρυστάλλωση

Σε 10 ml NaOH 10% w/v προστίθενται άλλα 10 νερό

Αυτά προστίθενται σε δύο δόσεις (10+10) πάνω στον ηθμό, χωρίς κενό με ανάδευση ώστε να επαναδιαλυτοποιηθεί το βενζοϊκό οξύ ξανά ως βενζοϊκό νάτριο και να περάσει έτσι στο διήθημα

15. Το διήθημα της χημικής ανακρυστάλλωσης μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης και οξινίζεται ξανά με 10 ml HCl 20% w/v

Έλεγχος οξύτητας. Σταδιακή ψύξη: α. βρεγμένο χαρτί, β. υδατόλουτρο, γ. παγόλουτρο (15°)

16. Τελική διήθηση

Εκπλύσεις με κρύο νερό από 3 φορές

Εκπλύσεις με κρύο πετρελαιοειδές αιθέρα (10 ml)

Ξήρανση στον ηθμό για 10 λεπτά

17. ΞΗΡΑΝΣΗ φούρνος έως σταθερό βάρος (<0,05 gr). ΠΑΡΑΔΟΣΗ Βενζοϊκού οξέος σε φάκελο (Ημερομηνία / ομάδα-εργ. θέση / χημική ουσία)

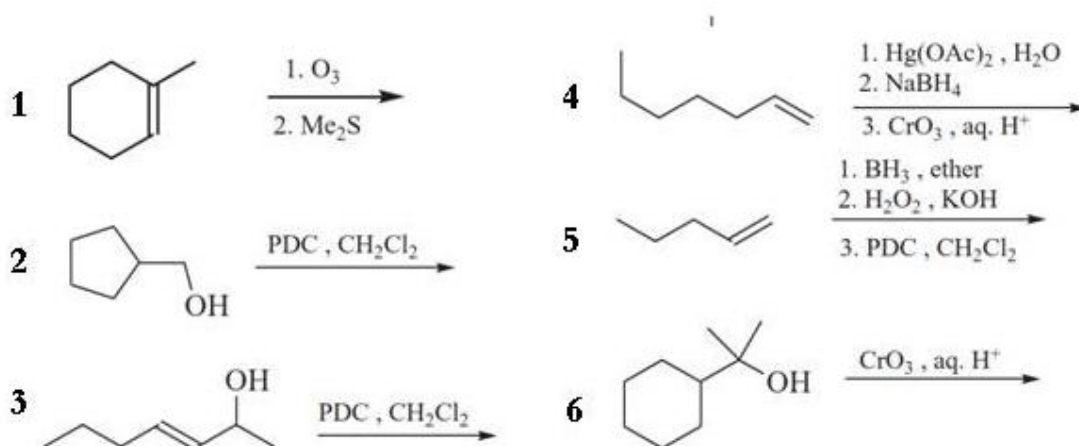
18. Ζυγίζουμε και προσδιορίζουμε το σημείο τήξης (122,5 °C).

19. Ο ηθμός καθαρίζεται

1. Με διάλυμα NaOH 5%, 2. Νερό

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ-ΑΣΚΗΣΕΙΣ

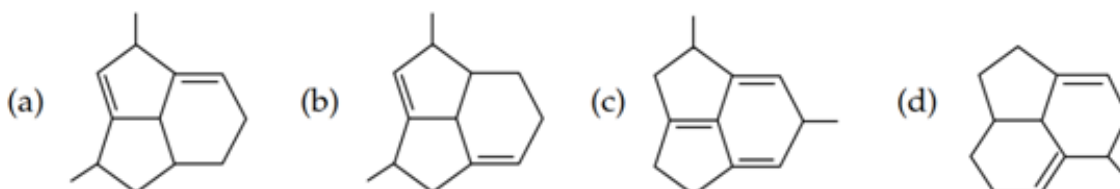
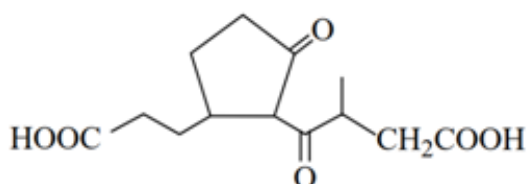
1. Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις πλήρους οξείδωσης των CH_3OH , $\text{HCH}=\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ και $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ με KMnO_4 παρουσία CH_3COOH .
2. Να γραφούν τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων πλήρους οξείδωσης των $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{O}$, και $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ με KMnO_4 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.
5. Σε κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις δώστε το κύριο προϊόν (Αν δεν γίνεται δηλώστε το):



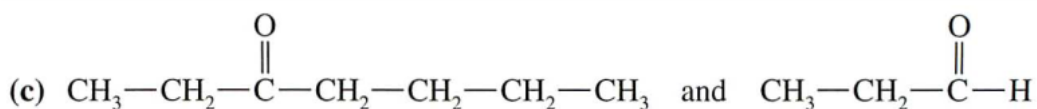
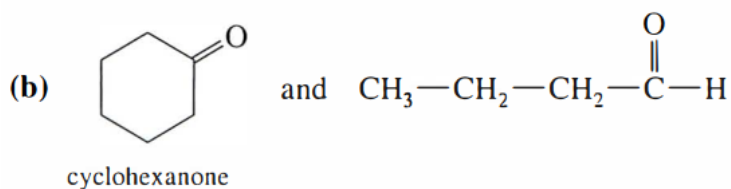
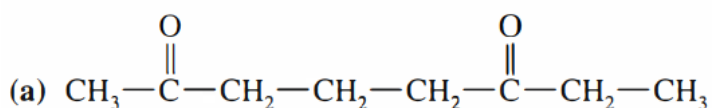
6. Γράψτε τις ισοσταθμισμένες ημιαντιδράσεις για τις παρακάτω μετατροπές

- (a) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ (f) $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})\text{R}_2$
 (b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ (g) $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{CHCHR}_2$
 (c) $\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCHO}$ (h) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OR} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}^-$
 (d) $\text{RCONH}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$ (i) $\text{RCOR}' \rightarrow \text{RCO}_2\text{R}'$
 (e) $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 \rightarrow 2 \text{R}_2\text{C}=\text{O}$ (j) $\text{ClCrO}_3^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

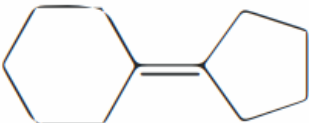
7. Ποιο από τα παρακάτω 4 μόρια (a, b, c, d) μπορεί να σχηματίσει το δικαρβοξυλικό οξύ που φαίνεται πιο κάτω



8. Δώστε τις δομές των αρχικών υποστρωμάτων από τις οποίες προέκυψαν οι παρακάτω ενώσεις με οζονόλυση



9. Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων

- (a) (*E*)-3-methyl-3-octene + ozone, then $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
 (b) (*Z*)-3-methyl-3-octene + warm, concentrated KMnO_4
 (c)  + O_3 , then $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
 (d) 1-ethylcycloheptene + ozone, then $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
 (e) 1-ethylcycloheptene + warm, concentrated KMnO_4
 (f) 1-ethylcycloheptene + cold, dilute KMnO_4

10. Σε 54 γρ βενζυλικής αλκοόλης γίνεται επίδραση με την απαιτούμενη ποσότητα διαλύματος KMnO_4 παρουσία KOH

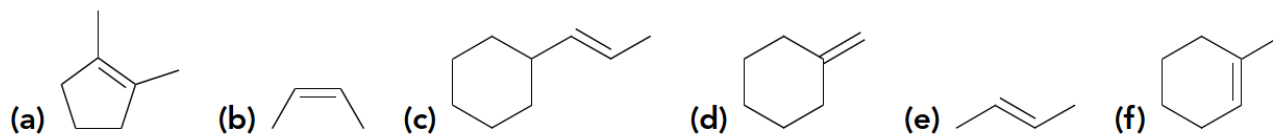
α) Να γραφεί η αντίδραση

β) Πόσα γρ KMnO_4 απαιτήθηκαν

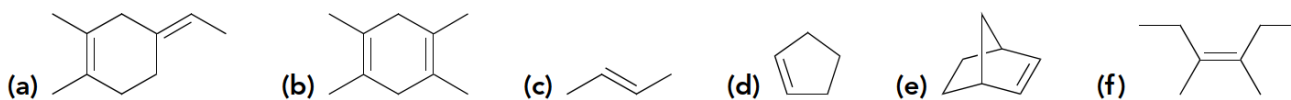
γ) Το οργανικό άλας που λήφθηκε απαιτεί 25 ml διαλύματος HCl 37% w/w για να μετατραπεί πλήρως στο αντίστοιχο οξύ. Να βρεθεί σε ποιο ποσοστό (%) είχε οξειδωθεί η βενζυλική αλκοόλη και πόσα γρ KMnO_4 αντέδρασαν στην πραγματικότητα Δίνονται: M_r βενζυλικής αλκοόλης = 108, M_r KMnO_4 = 158, d διαλύματος HCl = 1,2g/ml

11. Πόσα ml KMnO_4 1,5 N, παρουσία KOH , απαιτούνται για να οξειδώσουν πλήρως ισομοριακό μίγμα βενζαλδεύδης και βενζυλικής αλκοόλης συνολικής μάζας 42,8 g

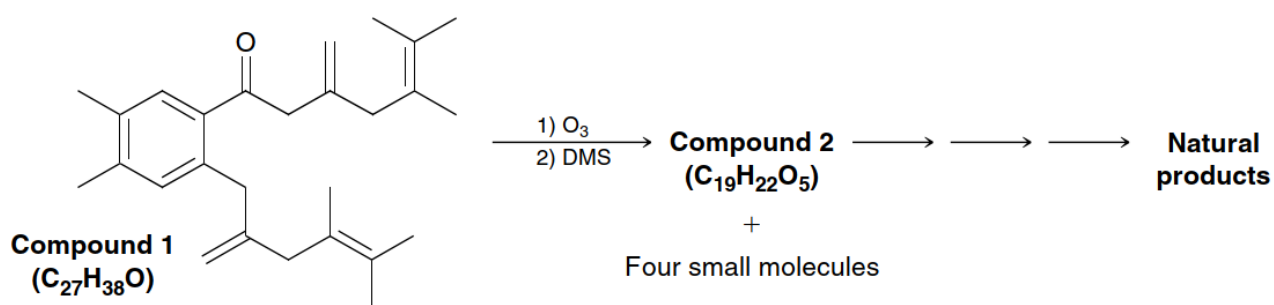
12. Γράψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων όπου έχουμε επίδραση RCO_3H παρουσία υδατικού διαλύματος οξέος



13. Να προσδιορισθούν τα προϊόντα που αναμένονται κατά την αντίδραση των παρακάτω ενώσεων με O_3 / Διμεθυλοσουλφίδιο:



14. Οι οργανικοί χημικοί χρησιμοποιούν μια μεγάλη ποικιλία συνθετικών τεχνικών για την σύνθεση φυσικών προϊόντων. Κατά την διαδικασία ανάπτυξης μιας τέτοιας τεχνικής η Χημική Ένωση 1 υπέστη οζονόλυση με αποτέλεσμα να δώσει ως προϊόντα την Χημική Ένωση 2 και 4 μικρότερες χημικές ενώσεις. Δώστε τους συντακτικούς τύπους της Ένωσης 2 και των υπολοίπων.



15. Στο πείραμα της οξείδωσης της βενζυλικής αλκοόλης πως εξουδετερώνεται η περίσσεια του $KMnO_4$;

- Ποιο συγκεκριμένα αντιδραστήριο χρησιμοποιείται;
- Με ποια πειραματική διαδικασία προστίθεται στο μίγμα της αντίδρασης;
- Ποια η χημική εξίσωση της αντίδραση του με το υπερμαγγανικό κάλιο;