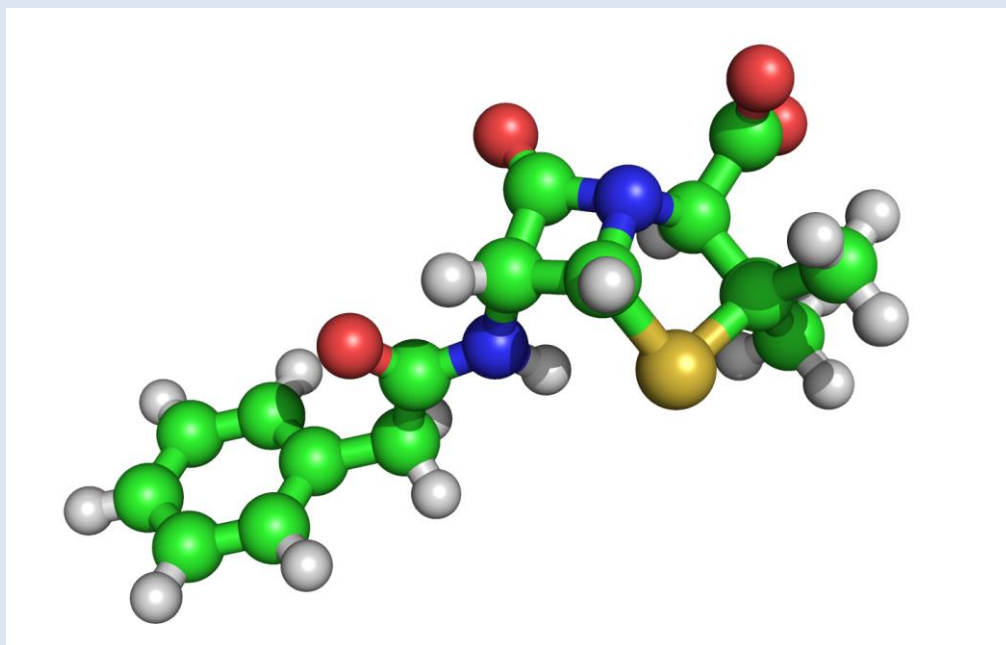


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ - ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΒΙΟΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Εργαστηριακός Οδηγός

Εργαστηριακές Ασκήσεις



Δημήτρης Κομιώτης
Καθηγητής
Οργανικής Χημείας

Ιανουάριος 2018

Το παρόν φυλλάδιο συντάχθηκε από τον καθηγητή Δ. Κομιώτη, σε συνεργασία με την ομάδα του εργαστηρίου Βιοοργανικής Χημείας:
Σ. Μαντά, Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια,
Α. Δημοπούλου & Ν. Κολλάτο, Υπ. Διδάκτορες,
Ν. Τζιουμάκη, ΙΔΑΧ,
Χ. Μήτσο, ΕΔΙΠ.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Καλώς ήρθατε στο Εργαστήριο Βιοοργανικής Χημείας!

Οι **Εργαστηριακές Σημειώσεις και Ασκήσεις Βιοοργανικής Χημείας**, προορίζονται για την υποστήριξη την εργαστηριακή εκπαίδευση των φοιτητών στα πλαίσια του μαθήματος της "Βιοοργανικής Χημείας", που διδάσκεται στο Β' εξάμηνο Σπουδών στο Τμήμα Βιοχημείας – Βιοτεχνολογίας.

Ο στόχος του Εργαστηρίου Βιοοργανικής Χημείας για κάθε φοιτητή του Τμήματος Βιοχημείας – Βιοτεχνολογίας, είναι η απόκτηση πειραματικής ευχέρειας, η εμπέδωση βασικών γνώσεων Οργανικής Χημείας με συνδυασμό θεωρίας και πειράματος, η εξοικείωση στη συναρμολόγηση συσκευών για τη διεξαγωγή πειραμάτων και η εκμάθηση των σημαντικότερων εργαστηριακών τεχνικών. Κάθε εργαστηριακή άσκηση είναι συγχρόνως πειραματική και θεωρητική, απαιτεί ένα «πώς» και ένα «γιατί» σε κάθε στάδιο, μια κριτική διερεύνηση. Είναι μια πρακτική και πνευματική άσκηση που, όταν ολοκληρωθεί, προσφέρει ικανοποίηση, τη χαρά της γνώσης και της δημιουργίας! Σε κάθε περίπτωση, για κάθε άσκηση απαιτείται καλή προετοιμασία του πειράματος, θεωρητική ενημέρωση, αλλά και σωστή παρουσίαση των αποτελεσμάτων, σύμφωνα με τις σχετικές οδηγίες των διδασκόντων.

Μετά την αρχική ενημέρωση-εκμάθηση των εργαστηριακών τεχνικών απομόνωσης, διαχωρισμού, καθαρισμού και ταυτοποίησης οργανικών ενώσεων, η οποία έγινε στα εργαστήρια Οργανικής Χημείας του Α' εξαμήνου, οι φοιτητές θα εξοικειωθούν με τη σύνθεση οργανικών ενώσεων, μέσω αντιδράσεων οξειδωσης, εστεροποίησης, υδρόλυσης, συμπύκνωσης και ισομερίωσης. Οι οργανικές αντιδράσεις συνήθως πραγματοποιούνται στην υγρή φάση και είναι <<ομογενείς>>, δηλαδή όλα τα αντιδραστήρια, υγρά ή/και στερεά, βρίσκονται στην ίδια φάση, είναι διαλυμένα στον κατάλληλο διαλύτη σε κατάλληλη συγκέντρωση. Στις περισσότερες των περιπτώσεων οι αντιδράσεις αυτές είναι <<ενδόθερμες>>, χρειάζονται εξωτερική θέρμανση προκειμένου να υπερβούν ένα ενεργειακό φράγμα (ενέργεια ενεργοποίησης). Η θέρμανση επιτυγχάνεται με ένα κατάλληλο θερμαντικό μέσο, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία. Σύμφωνα με ένα απλό κανόνα, με αύξηση

της θερμοκρασίας κατά 10 βαθμούς (°C), διπλασιάζεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Αν πάλι η αντίδραση είναι <<εξώθερμη>>, χρειάζεται εξωτερική κατάλληλη ψύξη. Τα προϊόντα της αντίδρασης, ανάλογα με τη φύση τους και τις συνθήκες του πειράματος, μπορούν να απομονωθούν με διήθηση, εκχύλιση ή απόσταξη και ακολούθως να καθαριστούν, με απόσταξη, με ανακρυστάλλωση ή με χρωματογραφία στήλης.

Για λόγους ασφάλειας, αλλά και κόστους, θα γίνεται χρήση μικρών ποσοτήτων χημικών ουσιών στο Εργαστήριο. Με μικρές ποσότητες ουσιών μειώνεται κατά πολύ ο κίνδυνος έκθεσης σε τοξικά, εύφλεκτα, εκρηκτικά και καρκινογόνα υλικά, ασφαλώς μειώνεται σημαντικά και το κόστος.

Ασφαλώς, όλα αυτά μαζί, με τους κανόνες ασφάλειας και τον κανονισμό λειτουργίας του Εργαστηρίου Βιοοργανικής Χημείας, περιγράφονται διεξοδικά στο φυλλάδιο αυτό.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΣΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ</u>	9
<u>ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ</u>	13
<u>ΠΡΟΤΥΠΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ</u>	15
<u>ΠΑΡΑΔΟΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ</u>	16
<u>ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΑ ΣΥΓΓΡΑΜΜΑΤΑ</u>	45

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1 ^η .	<u>ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΒΕΝΖΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ ΜΕ $KMnO_4$</u>	19
2 ^η .	<u>ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΚΕΤΥΛΟ-ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ</u>	25
3 ^η .	<u>ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ</u>	31
4 ^η .	<u>ΑΛΔΟΛΙΚΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ</u>	35
5 ^η .	<u>ΙΣΟΜΕΡΕΙΩΣΗ ΤΗΣ 1,2,3,4,6-ΠΕΝΤΑ-Ο-ΑΚΕΤΥΛΟ-β-D-ΓΛΥΚΟΠΥΡΑΝΟΖΗΣ ΣΤΗΝ 1,2,3,4,6-ΠΕΝΤΑ-Ο-ΑΚΕΤΥΛΟ-α-D-ΓΛΥΚΟΠΥΡΑΝΟΖΗ</u>	43

ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΣΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

A) Γενικοί Κανόνες Ασφάλειας

Κατά την άσκηση σε ένα χημικό εργαστήριο αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια παραμονής σ' αυτό επιβάλλεται η τήρηση των παρακάτω στοιχειωδών κανόνων ασφάλειας:

1. Δεν εργάζεται κανείς μόνος του στο εργαστήριο χωρίς την παρουσία του υπευθύνου. Η παρουσία του υπεύθυνου είναι απαραίτητη.
2. Χρησιμοποιείται πάντοτε εργαστηριακή ποδιά.
3. Αποφεύγεται η οποιαδήποτε επαφή χημικών αντιδραστηρίων με το δέρμα (χέρια, πρόσωπο κλπ.)
4. Απαγορεύεται ο αυτοσχεδισμός με άγνωστα αντιδραστήρια ξένα προς το αντικείμενο της εκάστοτε πειραματικής άσκησης.
5. Τα αναφλέξιμα υγρά (αλκοόλες, αιθέρας, βενζόλιο κλπ.) θερμαίνονται σε ειδικά υδρόλουτρα ή ελαιόλουτρα και ποτέ σε γυμνή φλόγα.
6. Απαγορεύεται αυστηρά το κάπνισμα μέσα στον εργαστηριακό χώρο.
7. Τα οξέα αραιώνονται με προσθήκη οξέος σε νερό και ποτέ αντίστροφα.
8. Οι φιάλες των αντιδραστηρίων δεν απομακρύνονται από τη θέση τους. Δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ποσότητες αντιδραστηρίων μεγαλύτερες από αυτές που αναφέρει η οδηγία της άσκησης.
9. Δεν δοκιμάζονται γευστικά τα αντιδραστήρια.

10. Δεν εισπνέονται άμεσα από τα δοχεία αντιδραστηρίων ατμοί ή αέρια αντιδραστήρια. Όταν αυτό χρειασθεί μετακινείστε το χέρι σας από το στόμιο προς τη μύτη, μεταφέροντας έτσι μικρή ποσότητα ατμών ή αερίου.

11. Τυχόν προβλήματα ή ατυχήματα γνωστοποιούνται έγκαιρα στον υπεύθυνο.

12. Μετά το τέλος της εργασίας και πριν την απομάκρυνση από το εργαστήριο πλένονται καλά τα χέρια και το πρόσωπο.

B) Μέσα προστασίας και γενικοί κανόνες ασφαλούς χρήσης χημικών αντιδραστηρίων

Κάθε εργαζόμενος σε ένα Εργαστήριο Χημείας οφείλει να τηρεί τα εξής μέσα προστασίας:

Να φοράει ποδιά από βαμβακερό ύφασμα, προστατευτικά γυαλιά και γάντια ασφαλείας, όταν εργάζεται με τοξικές ουσίες. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος κατά τη διάρκεια μιας εργαστηριακής άσκησης οργανικής χημείας, είναι ο κίνδυνος ανάφλεξης ορισμένων πτητικών και εύφλεκτων ουσιών (αιθέρας, ακετόνη, αλκοόλη κ.ά.). Για να αποφύγετε την πυρκαγιά πρέπει να χρησιμοποιείτε όσο το δυνατόν λιγότερο ανοικτή φλόγα, ως μέσον θέρμανσης, να αποφεύγετε τη συνύπαρξη ατμών εύφλεκτου υγρού με πολύ θερμές επιφάνειες, να λαμβάνετε τα κατάλληλα μέτρα σε περιπτώσεις εξώθερμων αντιδράσεων και να προσέχετε κάθε είδους φλόγας στο περιβάλλον μας και τις γειτονικές θέσεις στο Εργαστήριο. Οι πιο εύφλεκτοι διαλύτες, τους οποίους θα χρησιμοποιήσετε στο εργαστήριό σας είναι ο διαιθυλαιθέρας, ο πετρελαϊκός αιθέρας, η ακετόνη και η αιθανόλη. Γι' αυτό το λόγο πρέπει πάντοτε πριν θερμάνετε να κοιτάξετε γύρω σας εάν έχετε εύφλεκτους διαλύτες. Σε περίπτωση ατυχήματος (φωτιάς) μη πανικοβληθείτε. Να χρησιμοποιήσετε αμέσως τον πυροσβεστήρα (διοξειδίου του άνθρακα), τον οποίο φυσικά θα πρέπει να ξέρετε να χειρίζεστε, και να καλύψετε συγχρόνως με ρούχα τη φωτιά (π.χ. κουβέρτα, πετσέτα κλπ). Αν

πιάσουν φωτιά τα ρούχα σας, μη τρέξετε, διότι αυτό υποβοηθά τη φωτιά. Βγάλτε τα αν είναι δυνατόν ή κυλιστείτε στο δάπεδο. Σε περίπτωση εγκαύματος ως πρώτη βοήθεια γίνεται πλύση με άφθονο νερό. Κατόπιν αλείφετε την περιοχή του εγκαύματος με κατάλληλη αλοιφή ή βαζελίνη.

Το ίδιο ισχύει και αν πέσει αντιδραστήριο στα μάτια ή πάνω στο δέρμα. Αμέσως πλένετε με άφθονη ποσότητα νερού και ακολουθώστε με κατάλληλα διαλύματα, ανάλογα με το αντιδραστήριο. Σε περίπτωση που εισπνεύσετε δηλητηριώδεις ατμούς, καταφεύγετε αμέσως σε ανοιχτό χώρο. Αν πρόκειται για ατμούς πυκνών οξέων (όξινου χαρακτήρα) ή βρωμίου και χλωρίου εισπνέουμε ατμούς αμμωνίας, αν πρόκειται για ατμούς υδροκυανίου, νιτρώδη αμυλεστέρα.

Ως γενικό μέσο προστασίας στην περίπτωση δηλητηρίασεως μπορεί να αναφερθεί η πλύση του στομάχου, σε κέντρο πρώτων βοηθειών-νοσοκομείο, με αραιά διαλύματα οξέων ή βάσεων (ανάλογα αν πρόκειται για δηλητηρίαση από βάση ή οξύ, αντίστοιχα) και η πρόκληση εμετού με οποιοδήποτε τρόπο. Αν τα ρούχα έχουν διαβραχεί από ένα τοξικό διαλύτη, πρέπει αμέσως να αφαιρεθούν.

Επιπλέον, σε ένα Εργαστήριο Βιοοργανικής Χημείας χωρίζουμε κατά κατηγορίες τις οργανικές ουσίες και παίρνουμε τα αντίστοιχα μέτρα ασφάλειας σε περίπτωση έκθεσής μας σε αυτές.

Έτσι για τις διάφορες κατηγορίες οργανικών ενώσεων σε περίπτωση ατυχήματος (σπάσιμο φιάλης, κλπ.), παίρνουμε τις παρακάτω προφυλάξεις:

Αλδεΐδες : Ακεταλδεΐδη, ακρολεΐνη, βενζαλδεΐδη κτλ.

Προφυλάξεις: Εξαλείφουμε όλες τις πηγές ανάφλεξης και εύφλεκτων υλικών. Για μικρές ποσότητες χρησιμοποιούμε απορροφητικό χαρτί, εξατμίζουμε σε απαγωγό και καίμε το χαρτί. Για μεγάλες ποσότητες το καλύπτουμε με διάλυμα NaHSO_3 .

Αλογονούχες ενώσεις: n-βουτυλο-χλωρίδιο, n-βουτυλο-βρωμίδιο, βρωμοβενζόλιο, βρωμοσιλάνιο, χλωροβενζόλιο κλπ.

Προφυλάξεις: Απομακρύνουμε όλες τις πηγές ανάφλεξης. Χρησιμοποιούμε απορροφητικό χαρτί και το τοποθετούμε σε γυάλινο ή πλαστικό πιάτο στον απαγωγό. Το εξατμίζουμε ή το καίμε.

Ακυλαλογονίδια: π.χ. ακετυλοβρωμίδιο, ακετυλοχλωρίδιο κλπ.

Προφυλάξεις: Το καλύπτουμε με NaHCO_3 . Για μικρή ποσότητα βάζουμε το δείγμα σε ένα μεγάλο ποτήρι με νερό και το αφήνουμε για λίγα λεπτά. Κατόπιν το αποχύνουμε αργά στο νεροχύτη με άφθονη ποσότητα νερού. Για μεγάλη ποσότητα, το τοποθετούμε σε πλαστική σακούλα ή χαρτονένιο κουτί, το διασκορπίζουμε στο έδαφος και ρίχνουμε νερό.

Αρωματικές αμίνες, αλογονωμένες αμίνες και νιτροενώσεις: π.χ. χλωρονιτροβενζόλιο, χλωρονιτροανιλίνη, χλωροφαινόλες κλπ.

Προφυλάξεις: Στο δέρμα: Πλένουμε αμέσως με σαπούνι-απορρυπαντικό και το ξεπλένουμε καλά με νερό. Μολυσμένα γάντια, ρούχα, παπούτσια τα βγάζουμε αμέσως τα καθαρίζουμε ή τα καταστρέφουμε με κάψιμο. Για μικρές ποσότητες χρησιμοποιούμε απορροφητικό χαρτί, το οποίο τοποθετούμε σε σιδερένιο πιάτο στον απαγωγό και το αφήνουμε να εξατμισθεί. Κατόπιν το καίμε. Για μεγάλες ποσότητες ρίχνουμε NaHCO_3 ή άμμο και το βάζουμε σε χαρτονένιο κουτί για να το κάψουμε σε λάκκο.

Αλειφατικές αμίνες: π.χ. n-βουτυλαμίνη, αιθανολαμίνη, διμεθυλαμίνη κλπ.

Προφυλάξεις: Ρίχνουμε άφθονο νερό και αραιό διάλυμα οξέος (HCl)

Υδρογονάνθρακες, αιθέρες, αλκοόλες, κετόνες, εστέρες:

Προφυλάξεις: Απομακρύνουμε όλες τις πηγές ανάφλεξης και τα εύφλεκτα υλικά.

α) Διαφυγή αερίου: Κρατούμε τη συγκέντρωση του αερίου κάτω του πεδίου έκρηξης του μίγματος με ισχυρό αερισμό. Μεταφέρουμε το δοχείο σε ανοικτό χώρο και το αφήνουμε να εξατμιστεί και να διασκορπιστεί στην ατμόσφαιρα.

β) Υγρό: Χρησιμοποιούμε απορροφητικό χαρτί και το εξατμίζουμε σε σιδερένιο πιάτο στον απαγωγό ή το καίμε.

γ) Στερεό: Χρησιμοποιούμε απορροφητικό χαρτί και το τοποθετούμε σε σιδερένιο πιάτο στον απαγωγό.

Αρωματικοί υδρογονάνθρακες:

Θα πρέπει να τονιστεί ότι, επειδή έχει αποδειχθεί πως το **βενζόλιο** είναι καρκινογόνο (προτείνεται η χρήση του συχνά στο Εργαστήριο), θα πρέπει όπου είναι δυνατόν, πέρα από τα άλλα μέτρα ασφάλειας, να αντικαθίσταται από **τολουόλιο**.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ

1. Έγκαιρη προσέλευση στο εργαστήριο.
2. Χρησιμοποίηση κατά τη διάρκεια της παραμονής στο εργαστήριο εργαστηριακής ποδιάς.
3. Προετοιμασία της εργαστηριακής άσκησης πριν την εκτέλεσή της (προετοιμασία στο σπίτι).
4. Παρουσίαση (γραπτώς) της άσκησης που πραγματοποιήθηκε πριν την εκτέλεση νέας άσκησης.
5. Αποφεύγονται οι άσκοπες μετακινήσεις και η δημιουργία θορύβου.
6. Στο χώρο του εργαστηρίου απαγορεύεται αυστηρά η λήψη τροφής και το κάπνισμα.
7. Μιλάτε χαμηλόφωνα και απευθύνεστε στους υπεύθυνους του εργαστηρίου για οποιοδήποτε πρόβλημα στην πορεία της άσκησης.
8. Μετά το τέλος της εργασίας καθαρίζονται οι εργαστηριακοί πάγκοι. Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν καθαρίζονται και τοποθετούνται στις θέσεις τους.

ΠΡΟΤΥΠΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Χρησιμοποιείτε τετράδιο ή φύλλα εργασίας, ανάλογα με τις υποδείξεις του επιβλέποντα.

Αναγράφονται σε κάθε αναφορά η ημερομηνία, ο τίτλος του πειράματος, η χημική εξίσωση, ο μηχανισμός της αντίδρασης και τα απαιτούμενα αντιδραστήρια (τα τρία τελευταία για συνθετικές ασκήσεις).

Σημειώνονται, κατά προτίμηση σε πίνακα, όλες οι απαιτούμενες πληροφορίες για το προϊόν ή τα προϊόντα, δηλαδή βάρος, χρώμα, απόδοση, σημείο τήξης ή ζέσης.

Για την περίπτωση συνθετικής άσκησης δίνεται ένα σύντομο σχήμα, βάσει του οποίου έγινε η σύνθεση, διαχωρίστηκε και καθαρίστηκε το προϊόν.

Γράφονται οι παρατηρήσεις που αφορούν κυρίως παραλλαγές από τις περιγραφόμενες πειραματικές συνθήκες και ενδεχομένως σχεδιάζονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν.

Τα πρότυπα παρουσίασης των πειραματικών αποτελεσμάτων μπορεί να έχουν την ακόλουθη μορφή:

A. Πρότυπο παρουσίασης συνθετικής άσκησης

Ημερομηνία:

Όνοματεπώνυμο:

A.M.:

Τίτλος άσκησης:

A1. Αντίδραση (με δομές και ονόματα):

A2. Μηχανισμός αντίδρασης:

B1. Πειραματική διαδικασία:

B2. Στοιχειομετρία:

Αντιδραστήριο	Ποσότητα	moles	Ισοδύναμα

Γ1. Βάρος προϊόντος:

Γ2. Σ.τ. ή σ.ζ. προϊόντος:

Γ3. Υπολογισμός απόδοσης:

Δ. Απαντήσεις στις ερωτήσεις:

Ε1. Σχόλια-Συμπεράσματα:

Ε2. Βιβλιογραφία

ΠΑΡΑΔΟΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

Τα δείγματα πρέπει να παραδίνονται σε γυάλινα φιαλίδια, μεγέθους ανάλογου της ποσότητάς τους. Τα φιαλίδια πρέπει να είναι επιμελώς καθαρισμένα και να φέρουν ετικέτα στην οποία να αναγράφεται το ονοματεπώνυμο του φοιτητή, ο αριθμός της θέσης του, το όνομα του προϊόντος, το απόβαρο του φιαλιδίου, το σημείο τήξης ή ζέσης, η απόδοση και ότι άλλο ζητηθεί από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου. Ο υπολογισμός της απόδοσης μιας αντίδρασης γίνεται αν ληφθούν υπόψη η θεωρητική και η πραγματική ποσότητα του προϊόντος.

Θεωρητική ποσότητα προϊόντος: είναι ο αριθμός των γραμμαρίων του προϊόντος που θα μπορούσαν να παραχθούν αν είχαμε 100% μετατροπή των αντιδρώντων ουσιών σε προϊόντα.

Πραγματική ποσότητα προϊόντος: είναι ο αριθμός των γραμμαρίων του προϊόντος που έχουν παρασκευαστεί.

Επί τοις εκατό (%) απόδοση: είναι ο λόγος της πραγματικής προς την θεωρητική ποσότητα πολλαπλασιασμένος επί 100.

Χαμηλή απόδοση: σημαίνει ότι οι συνθήκες του πειράματος δεν είναι ευνοϊκές και χρήζουν βελτίωσης. Ενδεχομένως να λειτουργούν ανταγωνιστικές αντιδράσεις ή το προϊόν να χάθηκε κατά τη διαδικασία απομόνωσης και καθαρισμού του (εκχύλισης, απόσταξης, ανακρυστάλλωσης, κ.λπ.).

Προκειμένου να υπολογιστεί την απόδοση μιας αντίδρασης, ακολουθούνται τα εξής βήματα:

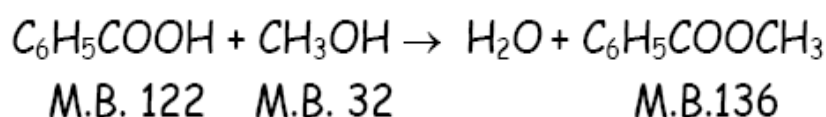
1. Υπολογίζεται ο αριθμός των moles όλων των αντιδρώντων ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν και έτσι καθορίζεται το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε στη μικρότερη στοιχειομετρική αναλογία (όχι περίσσεια).
2. Υπολογίζεται ο αριθμός των moles και η θεωρητική ποσότητα του αναμενόμενου προϊόντος για περίπτωση που γίνεται 100% μετατροπή του προϊόντος, του αντιδρώντος που χρησιμοποιήθηκε στη μικρότερη ποσότητα.

3. Υπολογίζεται η απόδοση με τη σχέση:

$$\% \text{ απόδοση} = \frac{\text{πραγματική ποσότητα}}{\text{θεωρητική ποσότητα}} \times 100$$

Παράδειγμα:

Έστω ότι για την εστεροποίηση του βενζοϊκού μεθυλεστέρα εστεροποιήθηκαν 12,2g βενζοϊκού οξέος και 35 mL μεθανόλης ($d = 0,791 \text{ g/mL}$) και πάρθηκαν 10,2 g προϊόντος.



Βενζοϊκό οξύ: $\frac{12,2}{122} = 0,1 \text{ mol}$

Μεθανόλη: $\frac{35 \cdot 0,791}{32} = 0,87 \text{ mol}$

Πραγματική ποσότητα: 10,2 g (τα γραμμάρια του εστέρα που παρασκευάστηκαν)

Θεωρητική απόδοση: $136 \times 0,1 = 13,6 \text{ g}$ (g εστέρα για 100% μετατροπή)

$$\text{Απόδοση} = \frac{10,2}{13,6} \cdot 100 = 75 \%$$

Πρότυπο παράδοσης παρασκευασμάτων

Τίτλος άσκησης

Αντίδραση

Μηχανισμός

Αντιδραστήρια που
χρησιμοποιήθηκαν

Παρασκεύασμα

Ποσότητα

Σ. Ζ. ή Σ.Τ.

Απόδοση

Ημερομηνία παράδοσης

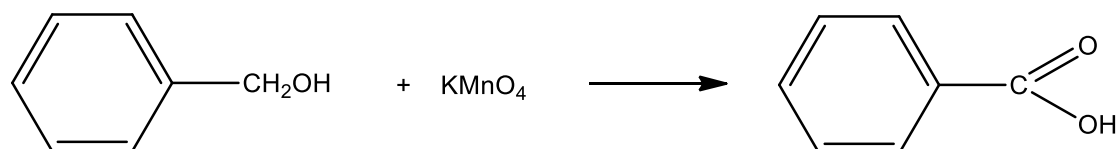
Υπογραφή

Υπολογισμός απόδοσης

Σχόλια - παρατηρήσεις

1^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ

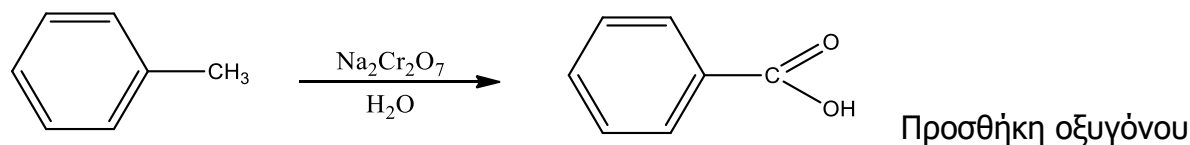
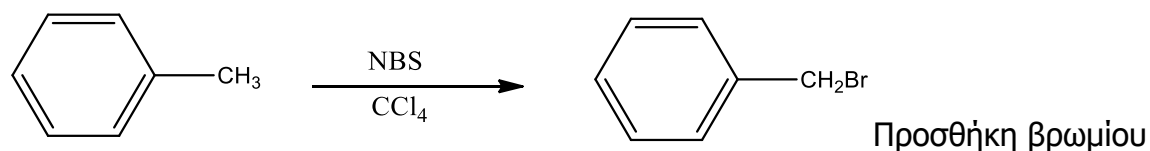
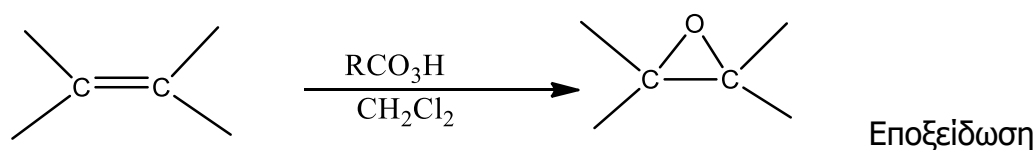
ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΒΕΝΖΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ ΜΕ KMnO₄



Γενικά

Στη Χημεία, ως αναγωγή ορίζεται η πρόσληψη ηλεκτρονίων και ως οξείδωση η απώλεια ηλεκτρονίων από ένα άτομο. Ειδικότερα 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 ερμηνίες. Μια αναγωγή σε οργανικά μόρια είναι μια αντίδραση στην οποία είτε προστίθεται υδρογόνο είτε απομακρύνεται ένα ηλεκτραρνητικό στοιχείο (οξυγόνο, άζωτο, ή αλογόνο) από ένα μόριο. Αντίστροφα, μια οξείδωση είναι μια αντίδραση κατά την οποία είτε αποσπάται υδρογόνο είτε προστίθεται ένα ηλεκτραρνητικό στοιχείο σε ένα μόριο.

Παραδείγματα οξείδωσης:

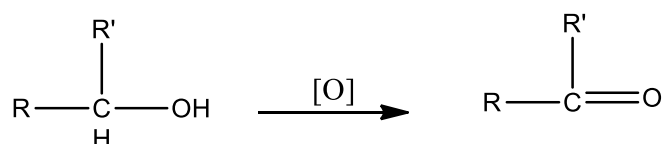


Οξειδωση αλκοολών

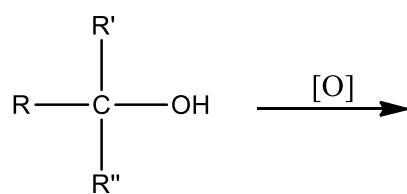
Η πιο σημαντική αντίδραση των αλκοολών είναι η οξειδωσή τους προς καρβονυλικές ενώσεις. Οι πρωτοταγείς αλκοόλες δίνουν ως προϊόντα αρχικά αλδεΐδες και στη συνέχεια καρβοξυλικά οξέα. Οι δευτεροταγείς δίνουν κετόνες, ενώ οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν αντιδρούν με τα περισσότερα οξειδωτικά αντιδραστήρια εκτός με πολύ δραστικές συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται πρώτα διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας (όπου [O]=ισχυρό οξειδωτικό μέσο).



πρωτοταγής



δευτεροταγής



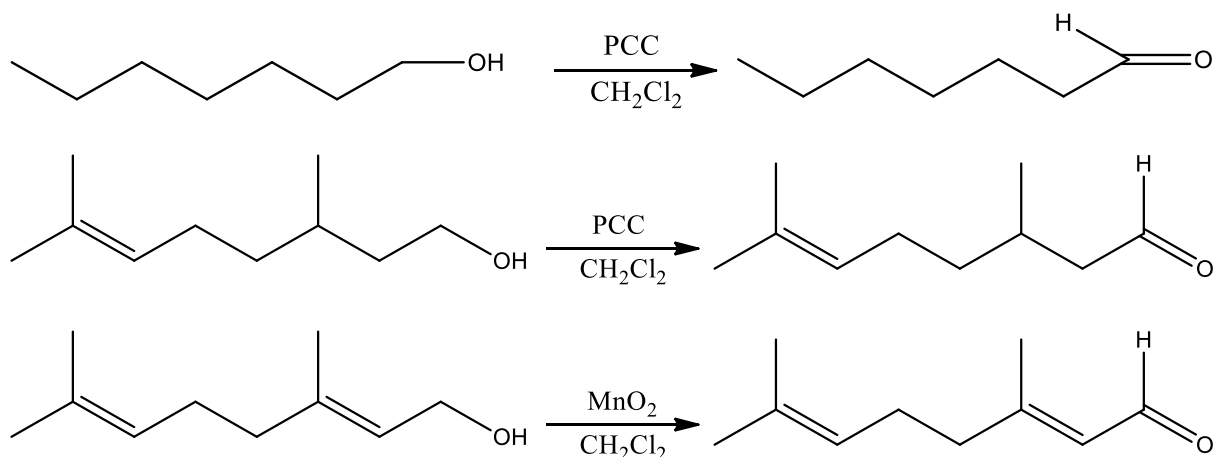
τριτοταγής

καμία αντίδραση με συνήθεις συνθήκες

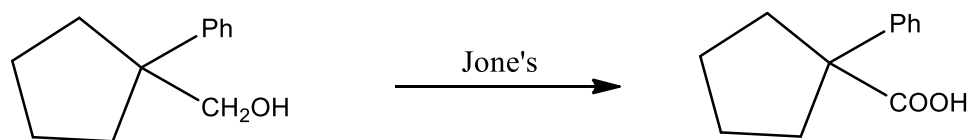
Η οξειδωση πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών μπορεί να γίνει με ένα μεγάλο αριθμό αντιδραστηρίων συμπεριλαμβανομένων των: KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 και αραιό HNO_3 .

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 αλδεϋδών από πρωτοταγείς αλκοόλες σε εργαστηριακή κλίμακα είναι με τη χρήση της χλωροχρωμικής πυριδίνης (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 οξειδωσης πρωτοταγών αλλυλικών αλκοολών σε αλδεΐδες με ευρεία

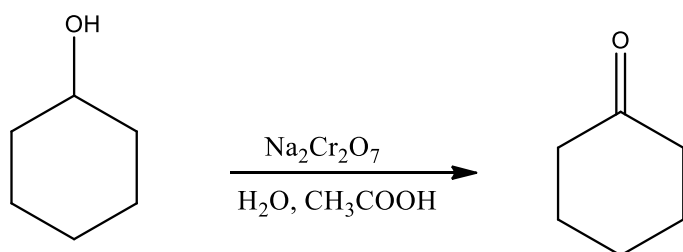
χρήση είναι το MnO_2 . Επιπλέον, ενώ το $KMnO_4$ οξειδώνει τους αιθυλενικούς διπλούς δεσμούς το MnO_2 τους αφήνει ανέπαφους.



Τα περισσότερα οξειδωτικά, όπως το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) σε υδατικό θειικό οξύ (αντιδραστήριο Jones), οξειδώνουν πρωτοταγείς αλκοόλες σε καρβοξυλικά οξέα. Στην οξείδωση Jones οι αλδεΐδες σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα αλλά δεν μπορούν συνήθως να απομονωθούν διότι οξειδώνονται περαιτέρω αμέσως.

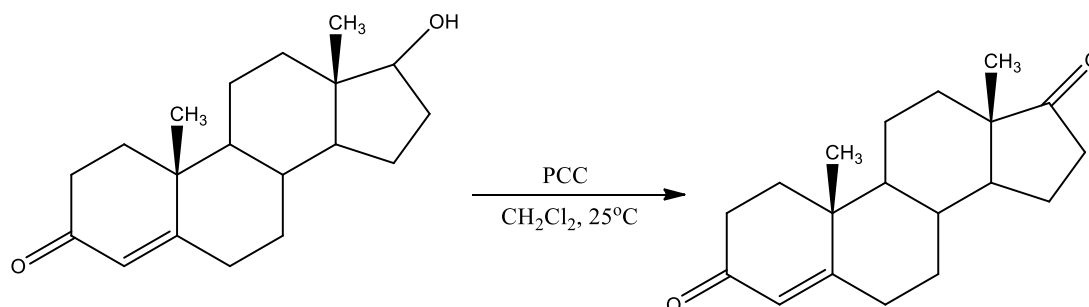


Για ευρείας κλίμακας οξειδώσεις χρησιμοποιείται το διχρωμικό νάτριο σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος.



Για πιο ευαίσθητες αλκοόλες χρησιμοποιείται το PCC ή το αντιδραστήριο Jones δεδομένου ότι οι αντιδράσεις είναι ηπιότερες και γίνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

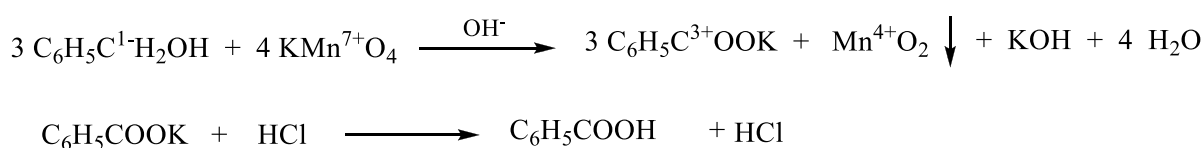
Όλες αυτές οι οξειδώσεις γίνονται με μηχανισμό E2 (προτεινόμενος μηχανισμός).



Πειραματική διαδικασία

Το πείραμα αυτό αφορά στην οξείδωση μιας αρωματικής αλκοόλης προς καρβοξυλικό οξύ.

Αντίδραση:



Αντιδραστήρια:

Βενζυλική αλκοόλη: 1 mL (Μ.Β.: 108,14, d=1,045). (Εμφανίζει χαμηλή τοξικότητα)

KMnO₄: 3 g. (Εμφανίζει χαμηλή τοξικότητα)

Υδ. δ. NaOH (10% w/v): 5 mL. (Καυστικό)

Μέθοδος:

Σε σφαιρική ή κωνική φιάλη των 100 mL τοποθετούμε 3 g υπερμαγγανικού καλίου (KMnO₄), 25 mL νερού, 1 mL βενζυλικής αλκοόλης και 5 mL NaOH 10% w/v. Αναδεύουμε ισχυρά για περίπου 20 λεπτά και στην συνέχεια θερμαίνουμε τη φιάλη για 30 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση.

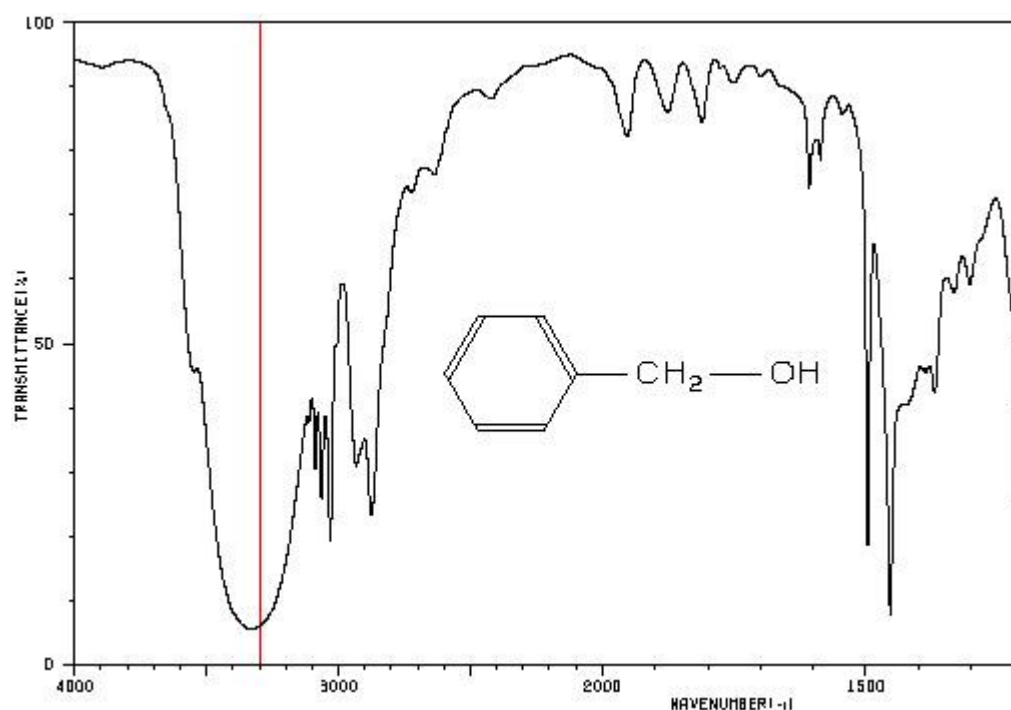
Στη συνέχεια προσθέτουμε σταγόνες μεθανόλης με προσοχή ώστε να αναχθεί η περίσσεια του KMnO₄ σε MnO₂ (εξαφάνιση του ιώδους χρώματος του διαλύματος). Ψύχουμε το μίγμα με προσοχή σε παγόλουτρο. Διηθούμε υπό κενό και στην συνέχεια κάνουμε έκπλυση με ψυχρό νερό δύο φορές. Στην συνέχεια, συλλέγουμε

το διήθημα το οποίο περιέχει το άλας του βενζοϊκού οξέος. Ακολουθεί οξίνιση του διαλύματος προσθέτοντας σιγά-σιγά πυκνό HCl (37% w/w) μέχρι το διάλυμα να γίνει όξινο. Το βενζοϊκό οξύ αποβάλλεται σαν ίζημα. Η φιάλη ψύχεται σε παγόλουτρο και το ίζημα που σχηματίζεται (ακάθαρτο βενζοϊκό οξύ) διηθείται υπό κενό ενώ είναι κρύο. Το ίζημα εκπλένεται πάνω στον ηθμό με ψυχρό νερό δύο φορές.

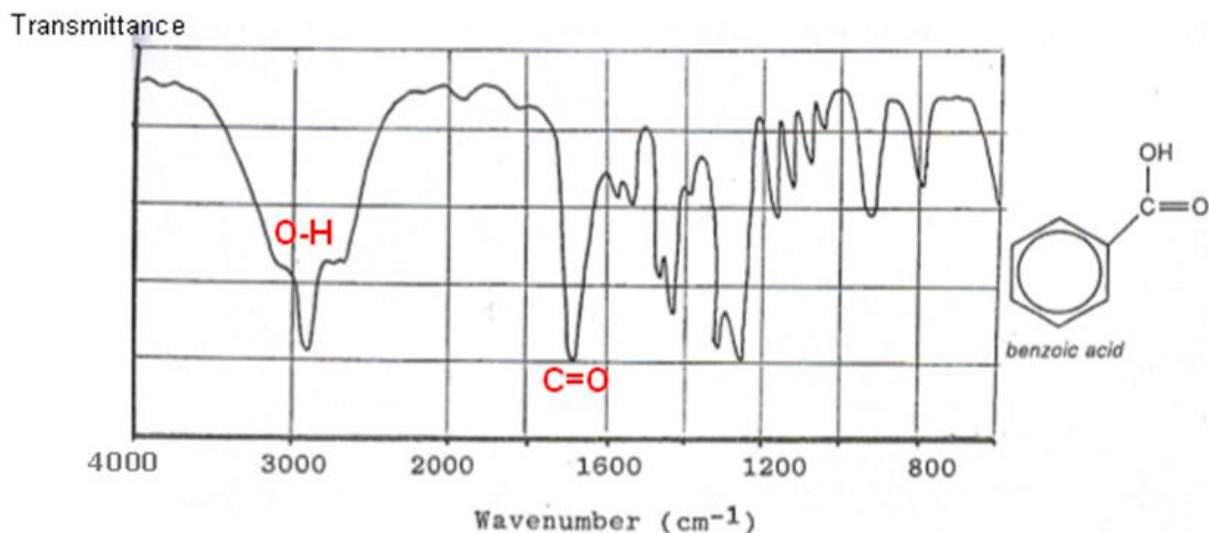
Κάνουμε ανακρυστάλλωση με νερό και διηθούμε υπό κενό. Αφήνουμε το ίζημα για περίπου δέκα λεπτά πάνω στο χωνί μέχρι να επιτευχθεί η ξήρασή του. Η ξήρανση ολοκληρώνεται σε ξηραντήρα κενού ή στο φούρνο. Ζυγίζουμε και προσδιορίζουμε το σημείο τήξης (122,5 °C). Υπολογίζουμε και την απόδοση της αντίδρασης.

Φάσματα Υπερύθρου (IR)

Βενζυλική αλκοόλη



Βενζοϊκό οξύ



Ερωτήσεις

1. Να γραφούν τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων πλήρους οξειδωσης των HOCH₂CH₂OH, HOCH₂CH=O, και (CH₃)₂C=CHCH(OH)CH₃ με KMnO₄ και με PCC.
2. Σε τρία διαφορετικά δοχεία χωρίς ετικέτα περιέχονται στο κάθε ένα ξεχωριστά μία πρωτοταγής, μία δευτεροταγής 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.
3. Ποιές είναι οι διαφορές στα φάσματα IR της βενζυλικής αλκοόλης και του βενζοϊκού οξέος;

2^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ

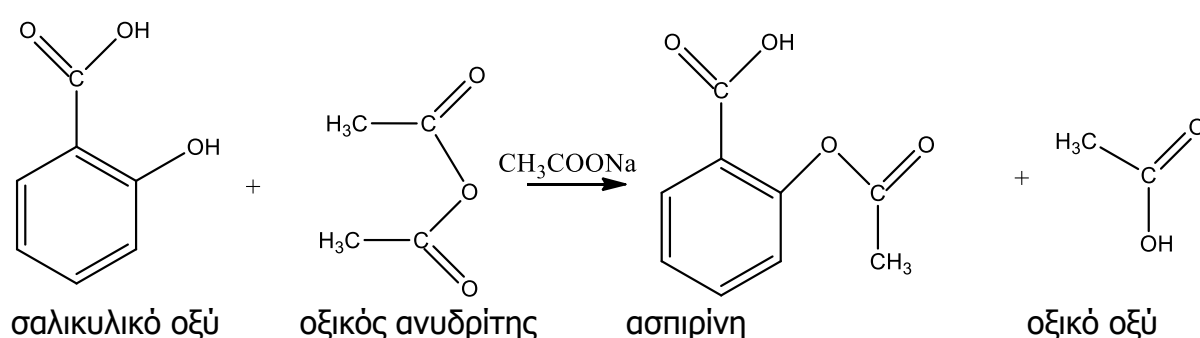
ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΚΕΤΥΛΟ-ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ

ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ

Γενικά

Το σαλικυλικό οξύ παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1838 και από τα τέλη του προηγούμενου αιώνα είχε διαπιστωθεί ότι δοσολογίες των 0,5 g προσέφερε ανακούφιση σε κεφαλαλγίες. Εκτός από τον παυσίπονο χαρακτήρα του το σαλικυλικό οξύ είναι γνωστό για την αντιπυρετική και την αντιφλεγμονώδη δράση του. Είναι η δραστική ουσία του γνωστού φαρμακευτικού σκευάσματος "Aspirine".

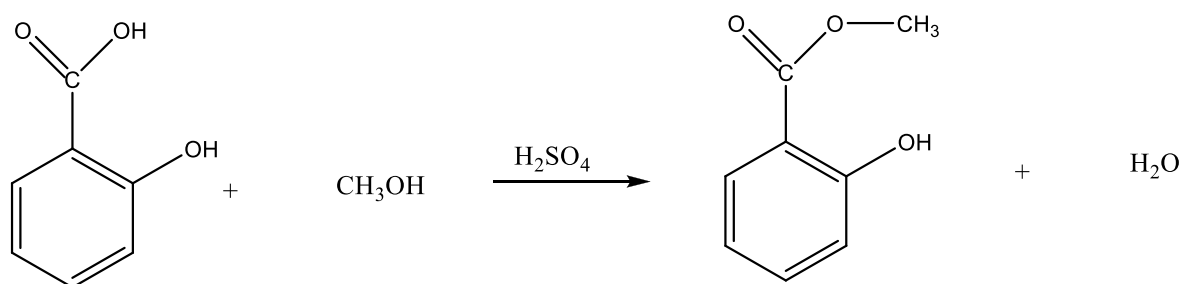
Επειδή όμως το σαλικυλικό οξύ προκαλεί σε μερικές κατηγορίες ανθρώπων και παρενέργειες η οργανική χημεία βοηθά στην μερική τροποποίηση της δομής του κατά τέτοιο τρόπο ώστε αφενός να διατηρεί τις ευεργετικές ιδιότητές του, αφετέρου να ελαχιστοποιεί τις παρενέργειές του. Αυτή η χημική μετατροπή είναι ακριβώς η παρούσα πειραματική άσκηση. Η χημική αυτή μετατροπή καλείται ακετυλίωση και φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Με την ακετυλίωση συμβαίνει αντικατάσταση του υδρογόνου της υδροξυλομάδας, που βρίσκεται συνδεδεμένη με το δακτύλιο του σαλικυλικού οξέος, από μια ακετυλομάδα.

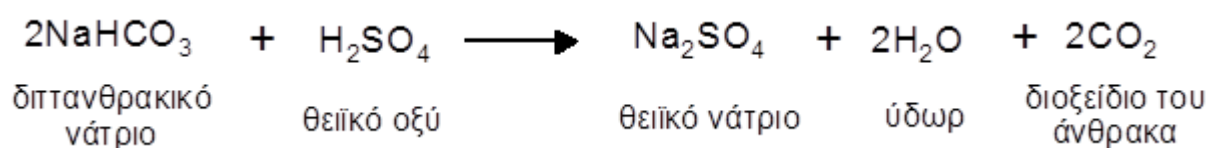
Το Wintergreen είναι ένας μικρός αναρριχητικός αειθαλής θάμνος που είναι ευρέως γνωστός στην ανατολική Βόρεια Αμερική. Από τα φύλλα αυτού του φυτού μπορεί να

διαχωρισθεί ένα αρωματικό έλαιο και αποδείχτηκε το 1843 ότι το κυρίαρχο συστατικό αυτού του ελαίου του Wintergreen είναι μια ένωση χημικώς κατατασσόμενη στους εστέρες η οποία ονομάζεται σαλικυλικός μεθυλεστέρας. Το σαλικυλικό οξύ εύκολα μετατρέπεται σε έλαιο του Wintergreen, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:



Σαλικυλικό οξύ μεθανόλη σαλικυλικός μεθυλεστέρας

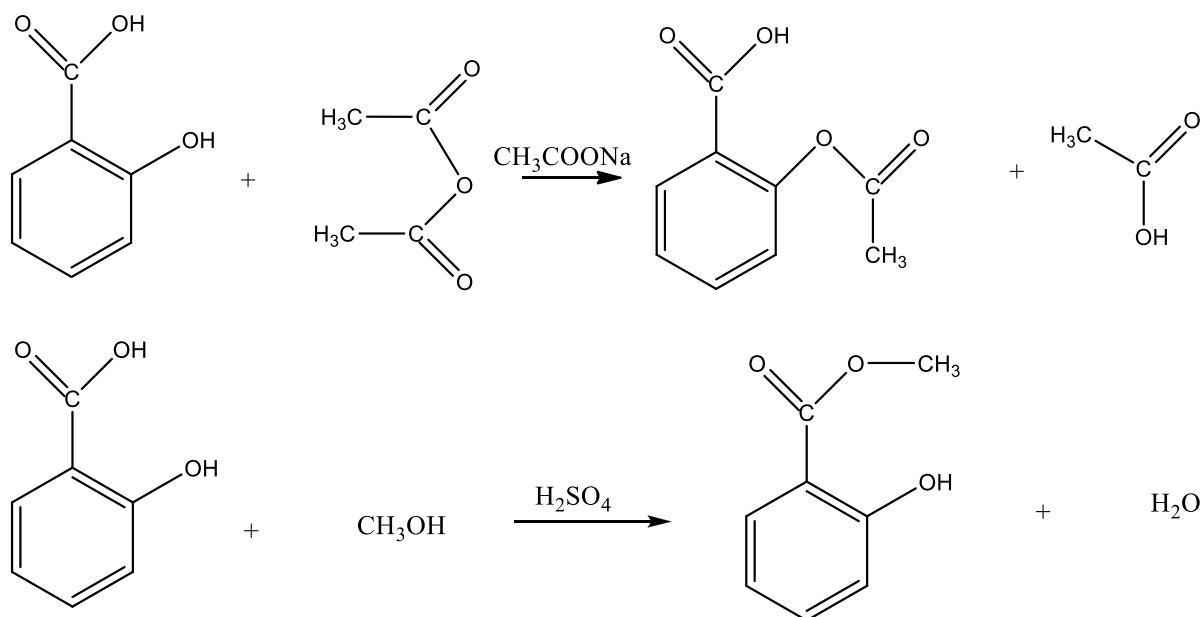
Όπως φαίνεται και από τη χημική εξίσωση η εστεροποίηση γίνεται με όξινη κατάλυση (παρουσία θειϊκού οξέος). Μια σχετικά σημαντική ποσότητα θειϊκού οξέος χρησιμοποιείται για τη δέσμευση της αλκοόλης (μεθανόλη, σ.ζ. 65°C) ώστε να αποφευχθεί η εξάτμισή της από το δοκιμαστικό σωλήνα κατά τη θέρμανση του σε θερμόλουτρο. Η προσθήκη στο τέλος του διπτανθρακικού νατρίου έχει σαν στόχο την εξουδετέρωση της περίσσιας του όξινου καταλύτη της εστεροποίησης (θειϊκού οξέος). Κατά την προσθήκη αυτή παρατηρείται έντονη δημιουργία φυσαλίδων, που οφείλονται στο σχηματισμό του αερίου διοξειδίου του άνθρακα.



Πειραματική διαδικασία

Το πείραμα αυτό αφορά την σύνθεση του ακετυλο-σαλικυλικού οξέος και του σαλικυλικού μεθυλεστέρα.

Αντιδράσεις:



Αντιδραστήρια:

Σαλικυλικό οξύ: 0,5 g. (Εμφανίζει χαμηλή τοξικότητα)

Οξικός ανυδρίτης: 0,5 mL. (Εμφανίζει χαμηλή τοξικότητα)

Οξικό νάτριο: 0,1 g. (Εμφανίζει χαμηλή τοξικότητα)

Μεθανόλη: 2 mL. (Εμφανίζει χαμηλή τοξικότητα)

π. Θειικό οξύ: 1 mL (Ιδιαίτερα επικίνδυνο)

Διπτανθρακικό νάτριο (NaHCO₃): 4.0 g. (Ακίνδυνο)

Μέθοδος

Σύνθεση ακετυλοσαλικυλικού οξέος.

Σε δοκιμαστικό σωλήνα ζυγίζονται 0,5 g σαλικυλικού οξέος, στη συνέχεια προστίθενται 0,5 mL οξικού ανυδρίτη και 0,1 g οξικού νατρίου και αναμιγνύονται καλώς χρησιμοποιώντας μία υάλινη ράβδο. Ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται σε

υδατόλουτρο για 10 min. Το διάλυμα αναδεύεται περιοδικά με την υάλινη ράβδο κατά τη διάρκεια της θέρμανσης έως ότου η στερεά ουσία διαλυτοποιηθεί εντελώς.

Μετά τη θέρμανση το περιεχόμενο του δοκιμαστικού σωλήνα αποχύνεται σε 10 mL ύδατος σε κωνική φιάλη των 100 mL. Το όλο μίγμα αναδεύεται συνεχώς έως ότου και τα τελευταία ίχνη οξικού ανυδρίτη διαλυτοποιηθούν πλήρως. Ακολουθεί ψύξη της φιάλης σε παγόλουτρο. Εάν η στερεά ουσία δεν έχει ήδη σχηματισθεί πρέπει να αναδεύσετε δυνατά καθώς το υγρό στη φιάλη αρχίζει να γίνεται γαλακτώδες. Εάν ληφθεί ένα τέτοιο γαλακτώδες υγρό, η ανάδευση και η ψύξη συνεχίζονται έως ότου κρυσταλλωθεί ένα στερεό εναπόθεμα.

Το κρυσταλλικό ίζημα διηθείται σε χωνί Buchner και ακολουθεί έκπλυση εις διπλούν με 15 mL ψυχρού ύδατος. Πριν από την έκπλυση παύει η λειτουργία του κενού στη φιάλη διηθήσεως.

Το λαμβανόμενο προϊόν στον ηθμό ξηραίνεται με τη βοήθεια του κενού. Αφού σταματήσει η μεταφορά μικροποσοτήτων ύδατος από τον ηθμό στη φιάλη διήθησης το προϊόν μαζί με τον ηθμό τοποθετείται σε λευκό χαρτί και αφήνεται για ξήρανση στον αέρα ή τοποθετείται σε φούρνο για περίπου 10 min στους 75 °C.

Όταν το προϊόν ξηρανθεί ζυγίζεται και αναφέρεται η απόδοση.

Σύνθεση του ελαίου του Wintergreen

Σε δοκιμαστικό σωλήνα μεταφέρονται 0,25 g σαλικυλικού οξέος, στη συνέχεια προστίθενται 2 mL μεθανόλης και ταυτόχρονα αναδεύετε μέχρι να διαλυτοποιηθεί πλήρως το στερεό.. Χρησιμοποιώντας μια φαρμακευτική πιπέττα προσθέστε στάγδην 1 mL π. H_2SO_4 στο δοκιμαστικό σωλήνα με ταυτόχρονη ανάδευση.

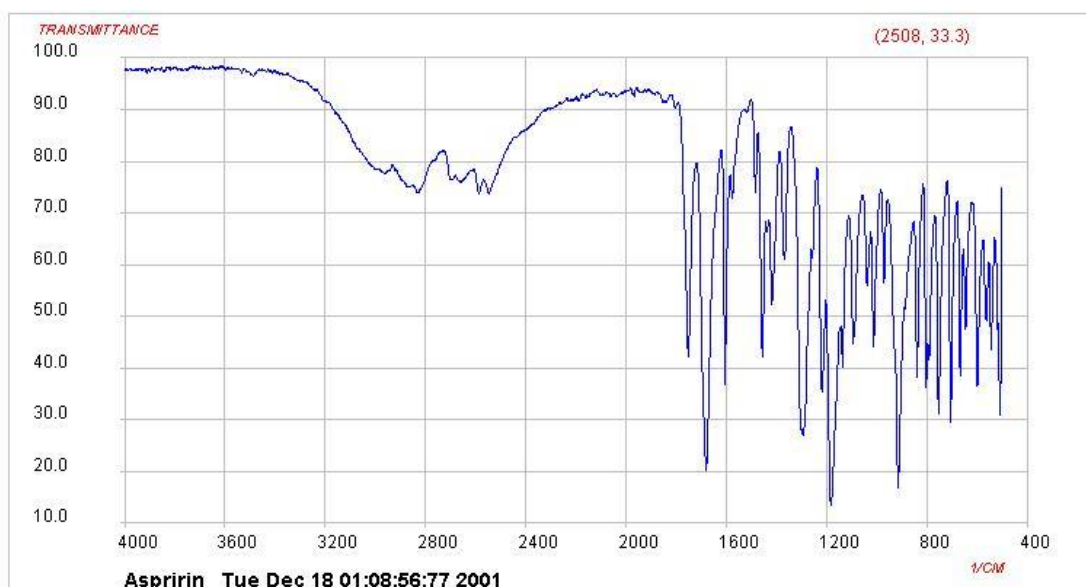
Θερμάνετε το δοκιμαστικό σωλήνα σε υδατόλουτρο. Αναδεύετε μέχρι τα συστατικά του μείγματος να διαλυθούν πλήρως και συνεχίζετε για ακόμα 10 min.

Σε ποτήρι ζέσης των 100 mL ζυγίζουμε 4,0 g $NaHCO_3$ και προσθέτουμε 50 mL νερού και αναδεύουμε μέχρι να διαλυθεί το στερεό. Στη συνέχεια αποχύνουμε το μείγμα της κωνικής φιάλης στο ποτήρι ζέσης που περιέχει το διάλυμα του $NaHCO_3$. Η φιάλη ψύχεται σε παγόλουτρο και το ίζημα που σχηματίζεται διηθείται υπό κενό ενώ είναι κρύο. Το ίζημα εκπλένεται πάνω στον ηθμό με ψυχρό νερό δύο φορές.

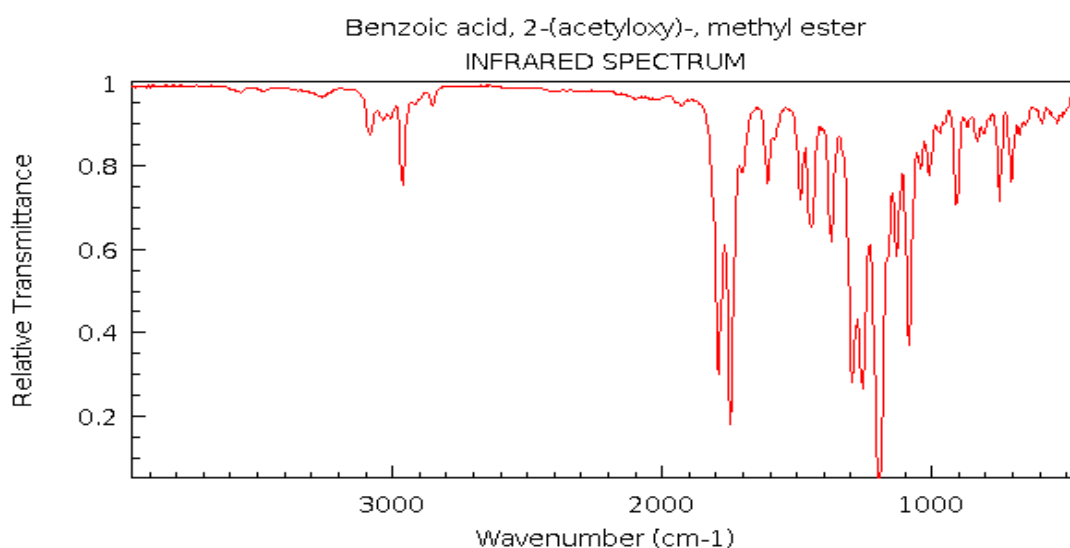
Κάνουμε ανακρυστάλλωση με νερό και διηθούμε υπό κενό. Αφήνουμε το ίζημα για περίπου δέκα λεπτά πάνω στο χωνί μέχρι να επιτευχθεί η ξήρασή του. Η ξήραση ολοκληρώνεται σε ξηραντήρα κενού ή στο φούρνο. Ζυγίζουμε και υπολογίζουμε την απόδοση της αντίδρασης.

Φάσματα Υπερύθρου (IR)

Ακετυλοσαλικυλικό οξύ



Σαλικυλικός μεθυλεστέρας



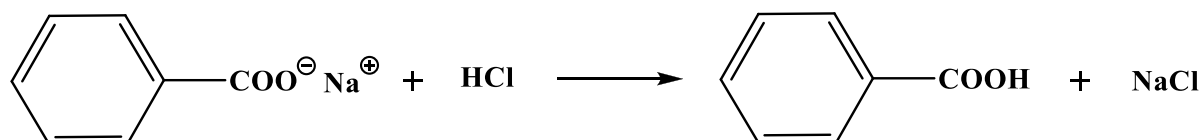
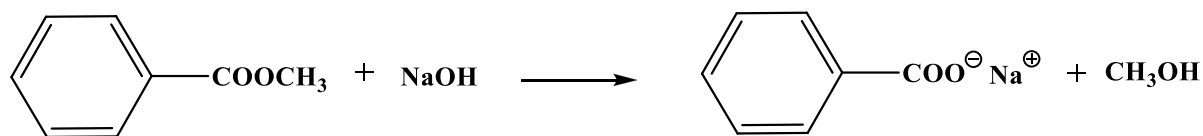
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Ερωτήσεις

1. Να αποδώσετε τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά των δύο προϊόντων.
2. Γράψτε το μηχανισμό των παραπάνω αντιδράσεων.
3. Στο IR του σαλικυλικού μεθυλεστέρα, σε ποια χαρακτηριστική ομάδα αντιστοιχεί η κορυφή στα 3000 cm^{-1} .

3^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ

ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ



Αντιδραστήρια:

Βενζοϊκός μεθυλεστέρας: 0.8 mL ή 0.064 mol (M.B. 136).

NaOH 10%: 10 mL (M.B. 40) (ισχυρή βάση, σύμφωνα με τη θεωρία για τις βάσεις του Arrhenius, σταθερή ένωση)

Πυκνό υδροχλωρικό οξύ (είναι πολύ διαβρωτικό, η οσμή του είναι ερεθιστική και αποπνικτική, προσβάλλει το δέρμα και καταστρέφει κάθε φυτικό ή ζωικό ιστό)

Μέθοδος:

Σε κωνική φιάλη των 100 mL τοποθετούνται 0,8 mL βενζοϊκού μεθυλεστέρα (0,88 g) και 10 mL διαλύματος NaOH 10%. Το μείγμα θερμαίνεται σε υδρόλουτρο ($\theta > 80^\circ\text{C}$) για 30 λεπτά, ώσπου να μη διακρίνονται δύο ξεχωριστές στιβάδες. Το μείγμα ψύχεται με νερό της βρύσης και οξινίζεται προσεκτικά με πυκνό υδροχλωρικό οξύ. Το βενζοϊκό οξύ, σε αντίθεση με το βενζοϊκό νάτριο, είναι αδιάλυτο στο νερό και αποβάλλεται υπό μορφή κρυστάλλων. Παραλαμβάνεται με διήθηση σε χωνί Buchner και αφού πλυθεί σε ψυχρό νερό (2x15 mL) αφήνεται να ξηρανθεί στον αέρα. Η ανακρυστάλλωση γίνεται από νερό. Σ.Τ. 122°C .

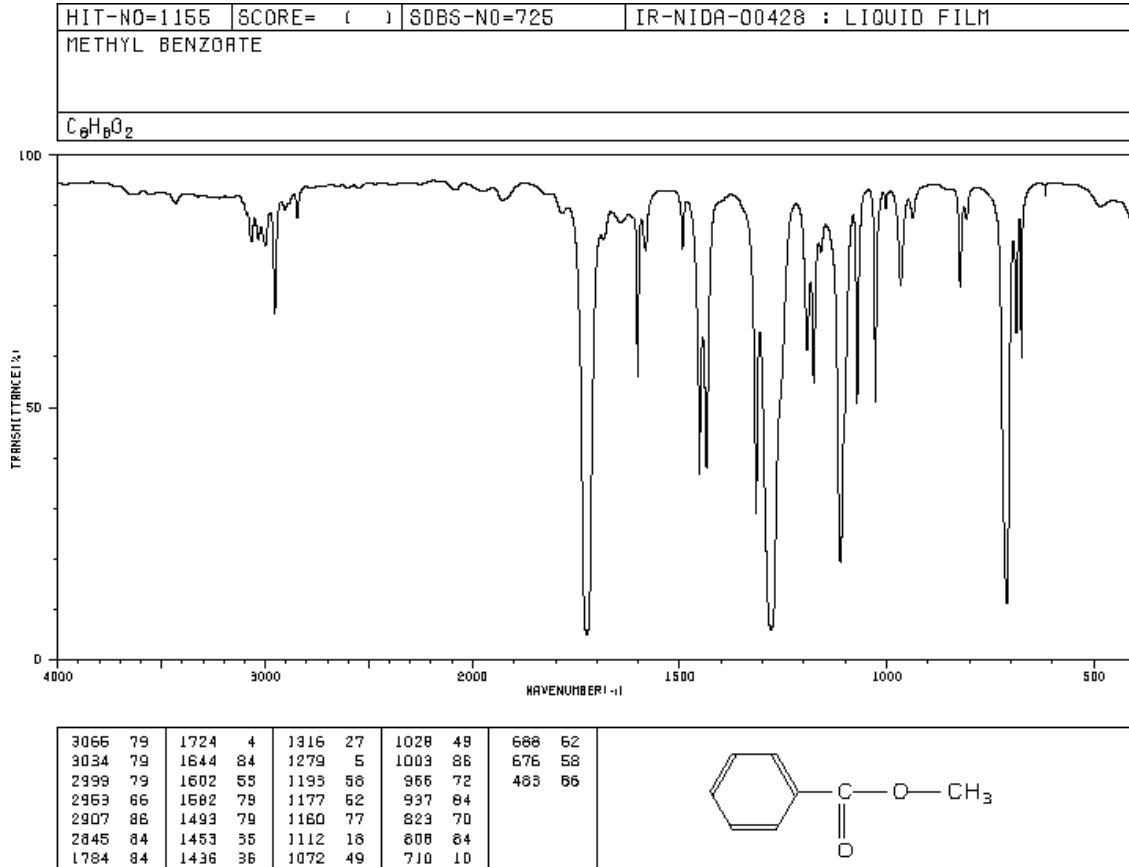
Παρατηρήσεις:

Η υδρόλυση ενός εστέρα με πολύ ήπιες συνθήκες γίνεται με CH_3SiI ως εξής :

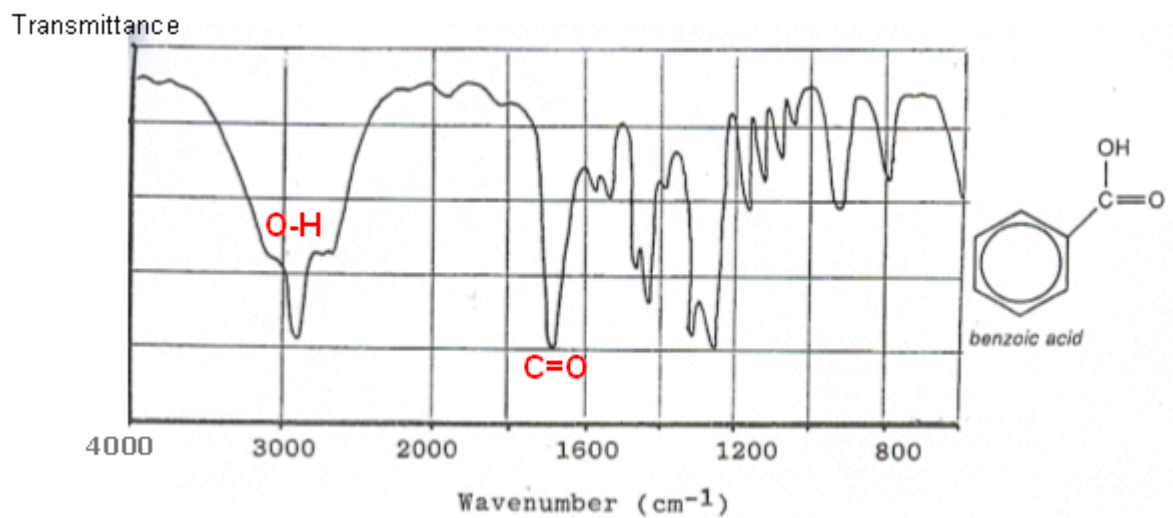


Φάσματα Υπερύθρου (IR)

Βενζοϊκός μεθυλεστέρας



Βενζοϊκό οξύ



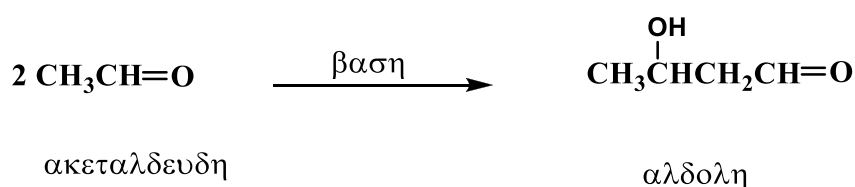
Ερωτήσεις

1. Σχεδιάστε τους μηχανισμούς υδρόλυσης των εστέρων με όξινη και βασική κατάλυση.
2. Ποιες διαφορές παρατηρείτε στα παραπάνω φάσματα υπερύθρου;

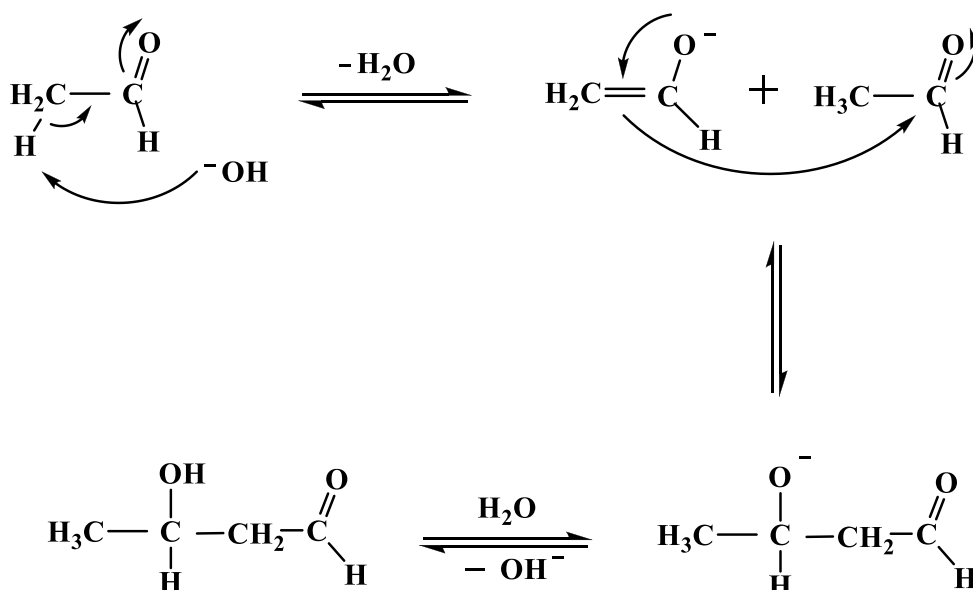
4^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ **ΑΛΔΟΛΙΚΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ**

Γενικά

Μια πολύ σημαντική αντίδραση των καρβονυλικών ενώσεων είναι η καρβονυλική συμπύκνωση, η οποία πραγματοποιείται κατά την αντίδραση δύο τέτοιων μορίων μεταξύ τους (συμπύκνωση). Η αλδολική συμπύκνωση, όπως ονομάζεται, είναι αντίδραση μεταξύ δύο καρβονυλικών ενώσεων 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 μια υδροξυ-αλδεΐδη, γνωστή και ως αλδόλη.

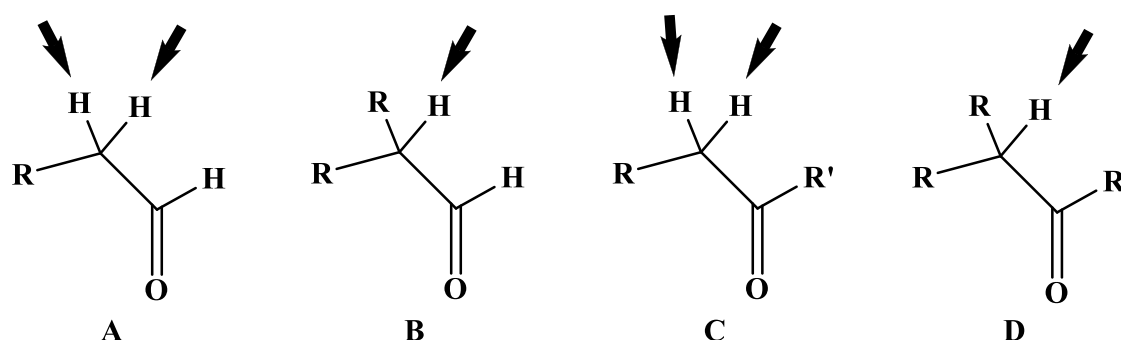


Ο μηχανισμός της αλδολικής συμπύκνωσης περιλαμβάνει σχηματισμό ενός αρχικού ενολικού ανιόντος της ακεταλδεΐδης, το οποίο δρα ως πυρηνόφιλο και προστίθεται στην καρβονυλική ομάδα ενός άλλου μορίου ακεταλδεΐδης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης αυτής παρουσιάζεται παρακάτω:

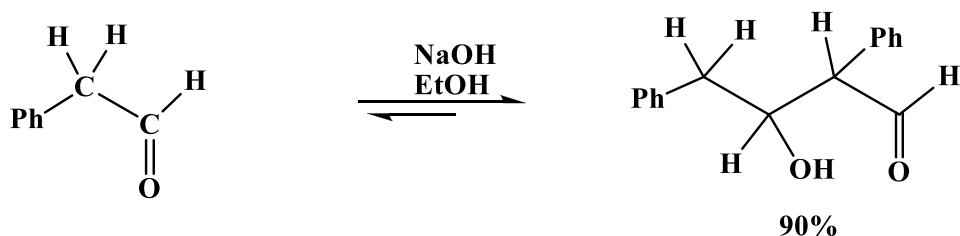
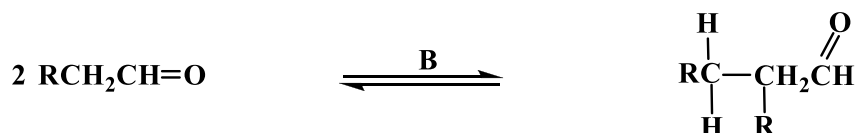


Το ανιόν του υδροξυλίου αποσπά ένα όξινο α -πρωτόνιο από ένα μόριο ακεταλδεΐδης, σχηματίζοντας το ενολικό ανιόν. Αυτό προστίθεται ως πυρηνόφιλο στο καρβονύλιο ενός δεύτερου μορίου ακεταλδεΐδης παράγοντας ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Το τελευταίο πρωτονιώνεται από το διαλύτη (νερό) προς το σχηματισμό του ουδέτερου αλδολικού προϊόντος και επανασχηματισμό του ανιόντος υδροξυλίου.

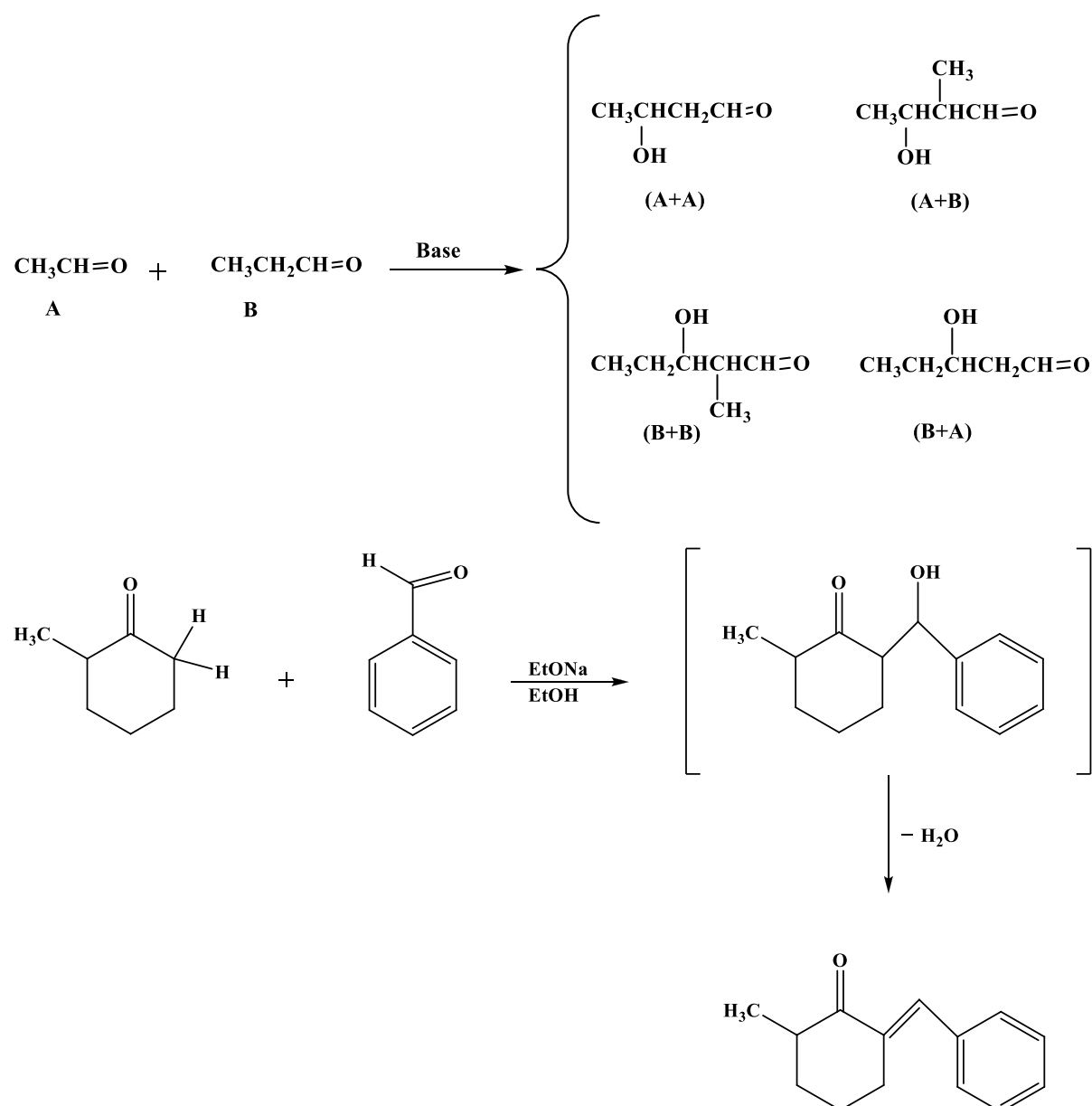
Η μια καρβονυλική ένωση δρα ως πυρηνόφιλο (δότης) και η άλλη ως ηλεκτρονιόφιλο (δέκτης). Ως δότες μπορούν να συμπεριφερθούν καρβονυλικές ενώσεις που έχουν α άτομο υδρογόνου:



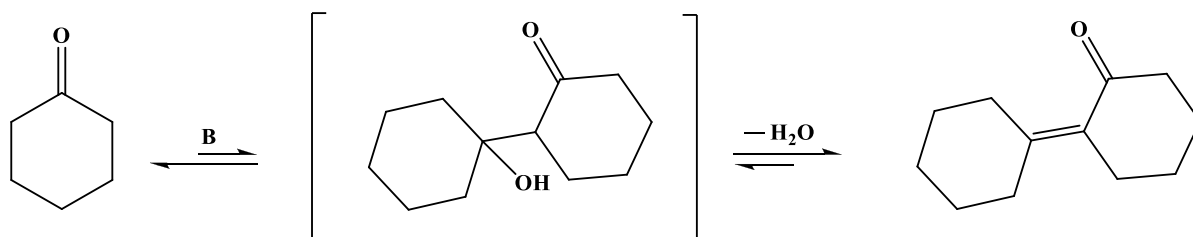
Αυτοσυμπύκνωση μπορεί να συμβεί όταν η ίδια ένωση μπορεί να λειτουργήσει τόσο ως δότης όσο και ως δέκτης:



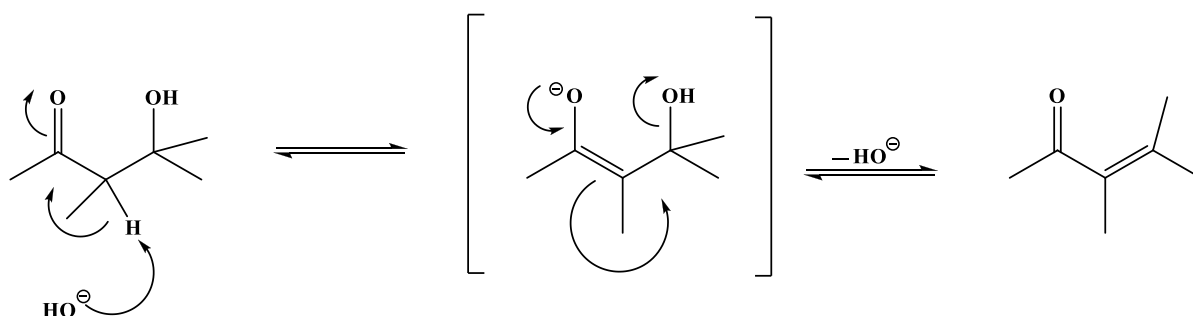
Μικτές αντιδράσεις είναι αυτές στις οποίες συμμετέχουν δύο διαφορετικές καρβονυλικές ενώσεις. Όταν και οι δύο ενώσεις έχουν α υδρογόνα μπορούν να σχηματισθούν τέσσερα προϊόντα. Αντίθετα όταν μόνο η μία καρβονυλική έχει α υδρογόνο σχηματίζεται μόνο ένα προϊόν.



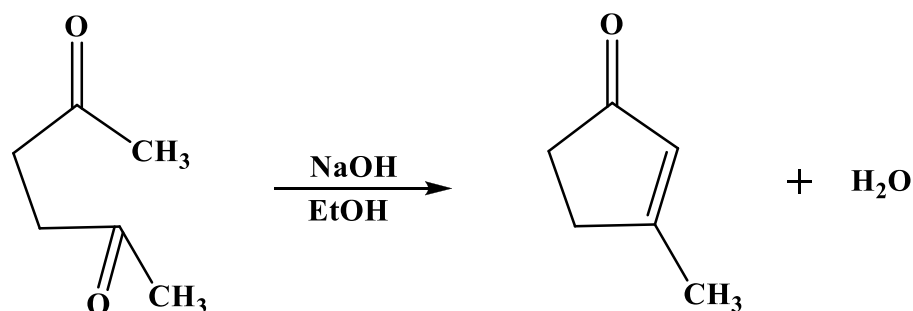
Αφυδάτωση προϊόντων. Συνήθως τα αρχικά προϊόντα της αλδολικής αντίδρασης χάνουν νερό και μετατρέπονται σε α,β -ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις.



Μηχανιστικά η αφυδάτωση καταλύεται από τη βάση:



Η αλδολική αντίδραση χωρεί με κατάλληλα υποστρώματα και ενδομοριακά:



Υποστηριζόμενα αντιδραστήρια (Supported reagents)

Υποστηριζόμενα αντιδραστήρια είναι τα υλικά στα οποία ένα αντιδραστήριο, π.χ. KOH ή $FeCl_3$, έχει προσροφηθεί σε ένα αδιάλυτο, ανόργανο ή οργανικό υλικό (π.χ. σε silica gel, alumina, ενεργό άνθρακα, ζεόλιθο, πηλό κ.λπ.).

Με την προσρόφηση ενός αντιδραστήριου στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, η αποτελεσματική επιφάνεια του αντιδραστήριου αυξάνεται δραματικά

(μερικές εκατοντάδες ή χιλιάδες φορές!!). Το τελευταίο έχει σαν συνέπεια την αύξηση της δραστηριότητας του αντιδραστηρίου. Επιπλέον, τα υποστηριζόμενα αντιδραστήρια παρέχουν μεγαλύτερη ευκολία χειρισμού απ' ό,τι τα συνηθισμένα αντιδραστήρια, καθώς εκτός των άλλων μπορούν ευκολότατα να απομακρυνθούν από το μίγμα της αντίδρασης με διήθηση. Ακόμη, είναι δυνατόν να επαναχρησιμοποιηθούν.

Τέλος, και αυτό είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον από περιβαλλοντική σκοπιά, οι αντιδράσεις σε υποστηριζόμενα αντιδραστήρια δεν απαιτούν διαλύτες ή απαιτούν μόνο μικρές ποσότητές τους. Η ελάχιστη χρήση διαλυτών ελαττώνει και την επικινδυνότητα των πειραματικών διαδικασιών.

Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, τα υποστηριζόμενα αντιδραστήρια θεωρήθηκαν απλά σαν αντιδραστήρια μεγάλης επιφάνειας. Σήμερα είναι γνωστό ότι η δομή του στηρικτικού υλικού, το είδος και οι τοποθεσίες των ενεργών θέσεων καθώς και η συνέργεια υποστηρικτικού υλικού και αντιδραστηρίου είναι σημαντικοί παράγοντες, από τους οποίους εξαρτάται η ταχύτητα και η εκλεκτικότητα των εκτελούμενων αντιδράσεων.

Η σπουδαιότητα των υποστηριζόμενων αντιδραστηρίων στην οργανική σύνθεση, έπειτα από εικοσιπέντε χρόνια εμπειρίας, αναμένεται να αυξηθεί, κυρίως εν όψει της νέας περιβαλλοντικής νομοθεσίας και της παρατηρούμενης μετακίνησης παγκοσμίως προς "καθαρές" τεχνολογίες (Green Chemistry).

Πειραματική διαδικασία

A) Παρασκευή καυστικού καλίου υποστηριγμένου σε alumina (παρασκευή καταλύτη, ομαδική εργασία)

Αντιδραστήρια:

KOH: 1 g. (Το υδροξείδιο του καλίου έχει καταστρεπτική επίδραση στο δέρμα, το χαρτί, μετάξι και σε άλλα οργανικά υλικά. Προκαλεί σοβαρά εγκαύματα στο

ανθρώπινο δέρμα και είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο στα μάτια. Κατά την εργασία με αυτό πρέπει να φοριούνται ειδικά γυαλιά και λαστιχένια γάντια)

Μεθανόλη: 80 mL. (σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι ελαφρύ, άχρωμο, εύφλεκτο και τοξικό υγρό με χαρακτηριστική οσμή, που θυμίζει αυτήν της αιθανόλης)

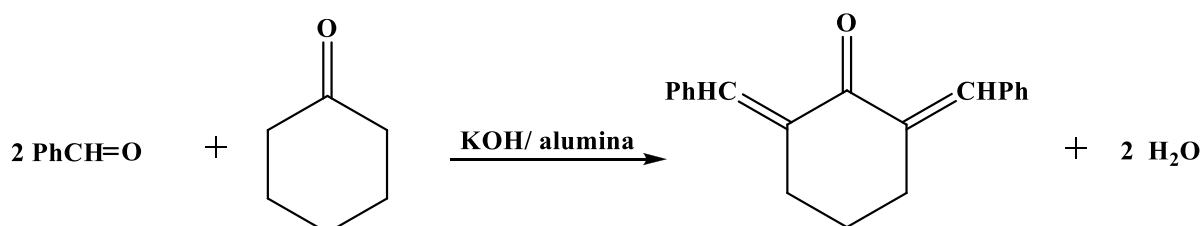
Alumina: 10 g. (Μη τοξικό)

Μέθοδος

Σε ποτήρι ζέσης των 100 mL ζυγίζεται πρώτα 1 g καυστικού καλίου και κατόπιν προστίθενται σ' αυτό 80 mL μεθανόλης. Έπειτα από ανάδευση μερικών λεπτών το άλκαλι διαλυτοποιείται πλήρως. Αφού ζυγιστούν 10 g alumina σε εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, προστίθενται στη φιάλη 40 mL από το μεθανολικό διάλυμα του καυστικού καλίου. Από το προκύπτον μίγμα απομακρύνεται η μεθανόλη σε περιστροφικό εξατμιστή (rotary evaporator) στους 90 °C. (**Προσοχή: παρατηρείται αφρισμός**). Κατόπιν, η διαδικασία επαναλαμβάνεται με την προσθήκη στην alumina και των υπολοίπων 40 mL του μεθανολικού διαλύματος. Μετά την ορατή απομάκρυνση του διαλύτη, το μίγμα alumina/KOH παραμένει στους 90 °C, στον περιστροφικό εξατμιστή, για τριάντα επιπλέον λεπτά, ώστε να απομακρυνθεί όσο γίνεται περισσότερο η μεθανόλη και να ληφθεί ξανά alumina ελεύθερης ροής.

Β) Αλδολική συμπύκνωση βενζαλδεΐδης-κυκλοεξανόνης (ατομική εργασία)

Αντίδραση:



Αντιδραστήρια:

Alumina/KOH: 1 g.

Βενζαλδεΐδη: 0,5 mL ($d=1,04$). (Επιβλαβές σε περίπτωση καταπόσεως, μακριά από παιδιά, αποφεύγετε την επαφή με το δέρμα)

Κυκλοεξανόνη 0,2 mL ($d=0,95$). (εύφλεκτη)

EtOH: 6 mL (έχει χαμηλό σημείο ανάφλεξης και οι ατμοί της εμφανίζουν μέτρια ναρκωτική δράση)

Μέθοδος

Σε κωνική φιάλη των 25 mL (ή σε φιαλίδιο παράδοσης προϊόντων των 20 mL) ζυγίζεται 1 g alumina/KOH. Έπειτα σε άλλη κωνική φιάλη (ή σε ποτήρι ζέσεως) αναμιγνύονται 0,5 mL βενζαλδεΐδης και 0,2 mL κυκλοεξανόνης. Η μέτρηση των όγκων γίνεται με σύριγγα του 1 mL. Εναλλακτικά τα αντιδραστήρια μπορούν να ζυγιστούν.

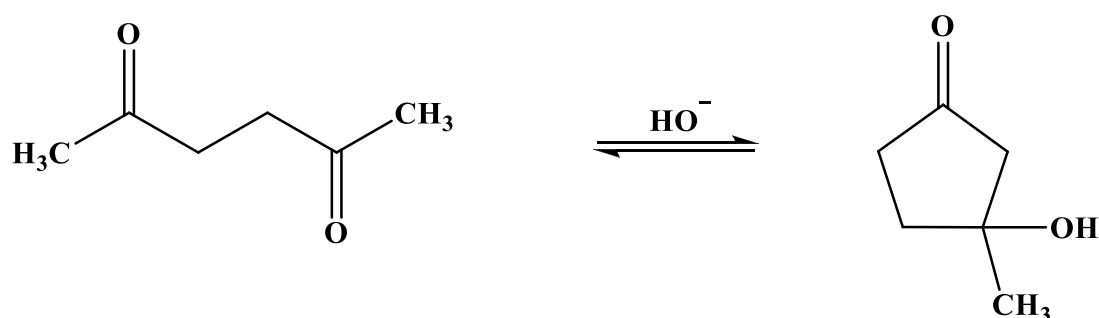
Με τη βοήθεια σιφωνίου Pasteur (πιπέτα μιας χρήσης), τα αναμειγμένα αντιδραστήρια προστίθενται στο σκεύος που περιέχει τον καταλύτη και το μίγμα αναδεύεται με τη βοήθεια σπάτουλας. Από την αρχή παρατηρείται αλλαγή του χρώματος σε κίτρινο και αύξηση της θερμοκρασίας του μίγματος. Με περιοδικές αναδεύσεις επιδιώκεται η ομογενοποίηση του μίγματος, που γίνεται αντιληπτή από την ομοιόμορφη κατανομή του χρώματος στην alumina.

Όταν η αντίδραση ολοκληρωθεί (μετά από 45 min περίπου), το προϊόν είναι προσροφημένο στην alumina. Για να παραληφθεί, προστίθενται στο σκεύος της αντίδρασης 5 mL αιθανόλης 95% και το προκύπτον μίγμα θερμαίνεται στο Σ.Ζ. της αιθανόλης με ανάδευση για 3 min. Κατόπιν, διηθείται εν θερμώ σε καθαρή κωνική και το διήθημα αφήνεται να ψυχθεί βαθμιαία, αρχικά μέχρι τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και μετά τοποθετείται σε πάγο. Οι σχηματισθέντες κίτρινοι κρύσταλλοι παραλαμβάνονται με διήθηση σε χωνί Hirs. Εναλλακτικά το αλμόλοιπο μπορεί να απομακρυνθεί με αναρρόφηση, χρησιμοποιώντας σιφώνιο Pasteur, του οποίου η μύτη έχει αποφραχτεί με βαμβάκι. Ανεξάρτητα από τη μέθοδο απομόνωσης τους, οι κρύσταλλοι πλένονται με 0.5-1 mL κρύας αιθανόλης 95% και αφήνονται να

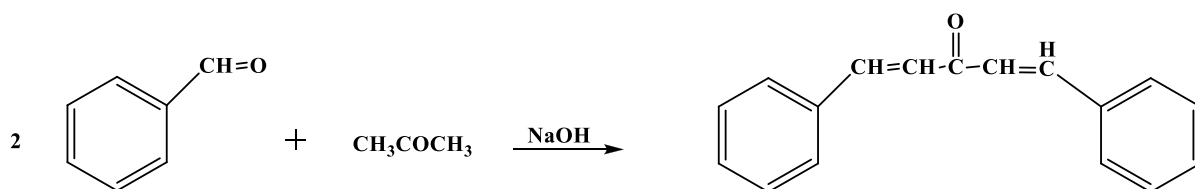
στεγνώσουν στον αέρα. Η απόδοση είναι περίπου 50% και μπορεί να αυξηθεί, αν το αλμόλοιπο συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού και ανακρυσταλλωθεί.

Ερωτήσεις

1. Γιατί είναι σημαντικό στην παραπάνω αντίδραση να είναι ακριβείς οι αναλογίες των αντιδραστηρίων;
2. Προτείνετε μηχανισμό που να εξηγεί την αντίδραση κυκλοποίησης που γίνεται όταν η 2,5-εξανοδιόνη βρεθεί με αραιή βάση. Τι είδος καρβονυλικής αντίδρασης περιλαμβάνεται;



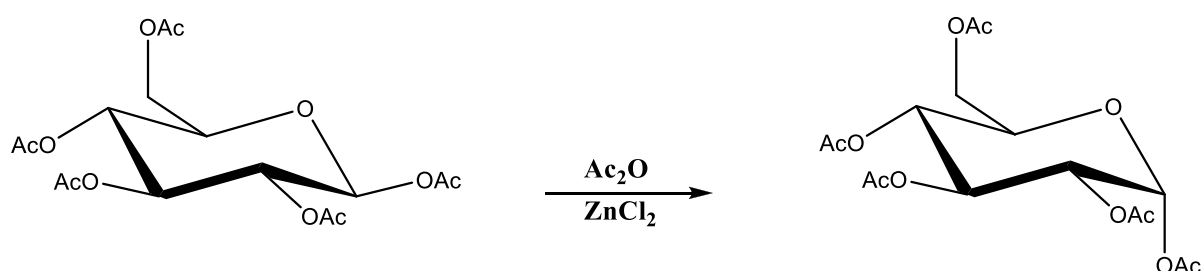
3. Περιγράψτε τον μηχανισμό σχηματισμού της διβενζαλακετόνης από την αντίδραση βενζαλδεΐδης με ακετόνη παρουσία ισχυρής βάσης.



5^η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ :

ΙΣΟΜΕΡΕΙΩΣΗ ΤΗΣ 1,2,3,4,6-ΠΕΝΤΑ-Ο-ΑΚΕΤΥΛΟ-β-D-ΓΛΥΚΟΠΥΡΑΝΟΣΗΣ ΣΤΗΝ 1,2,3,4,6-ΠΕΝΤΑ-Ο-ΑΚΕΤΥΛΟ-α-D-ΓΛΥΚΟΠΥΡΑΝΟΣΗ

Αντίδραση:



Αντιδραστήρια:

ZnCl₂: 0,025 g (Είναι άκρως υγροσκοπικό και πρέπει να προστατεύεται από την υγρασία, επηρεάζει το δέρμα και το αναπνευστικό σύστημα)

οξικός ανυδρίτης: 1,25 mL (Είναι εύφλεκτο και διαβρωτικό. Μην αγγίζετε το δέρμα ή τα μάτια, κατά την εργασία με αυτό πρέπει να φοριούνται ειδικά γυαλιά και λαστιχένια γάντια)

γλυκόζη: 0,25 g

Μέθοδος

Σε κωνική φιάλη των 25 mL (ή σε δοκιμαστικό σωλήνα) ζυγίζονται 0,025 g άνυδρου ZnCl₂ ^[1] και προστίθενται 1,25 mL οξικού ανυδρίτη. Το μείγμα θερμαίνεται σε υδρόλουτρο (περίπου 10 λεπτά) με περιοδική ανακίνηση μέχρι τη σχεδόν πλήρης διαλυτοποίηση του καταλύτη. Στη συνέχεια προστίθεται σταδιακά ^[2] από την κορυφή του ψυκτήρα 0,25 g κονιοποιημένης γλυκόζης ανακινώντας προσεκτικά το μίγμα. Μετά το τέλος της προσθήκης το μίγμα παραμένει στο υδρόλουτρο για 30 λεπτά. Ακολούθως αποχύνεται σε μίγμα πάγου-νερού (7 mL) με ισχυρή ανάδευση. Μετά από 30 λεπτά το αρχικά διαχωριζόμενο λάδι στερεοποιείται ^[3]. Το στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση σε χωνί Buchner και πλένεται με άφθονο ψυχρό νερό ^[4]. Το ποσοστό ισομερείωσης ελέγχεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)

με διαλύτη ανάπτυξης εξάνιο-οξικό αιθυλεστέρα 7:3 (3 αναπτύξεις) ^[5]. Η εμφάνιση των κηλίδων γίνεται με τοποθέτηση του στεγνού πλακιδίου σε θάλαμο ιωδίου (ή με π. H₂SO₄ και θέρμανση).

1. Η ζύγιση του καταλύτη πρέπει να γίνεται κατευθείαν στη φιάλη και όσο το δυνατόν γρηγορότερα λόγω της υγροσκοπικότητάς του.
2. Περίπου 10-15 λεπτά. Ο σωλήνας χλωριούχου ασβεστίου πρέπει να επανατοποθετείται μετά από κάθε προσθήκη.
3. Στην περίπτωση που δεν στερεοποιηθεί μετά από 1 ώρα αποχύνεται προσεκτικά η υπερκείμενη υδατική φάση, προστίθεται μεθανόλη (περίπου 10-15 mL) και ακολούθως πετρελαϊκός αιθέρας (περίπου 10-15 mL) και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι κρυστάλλωσης.
4. Κατά τη διαδικασία της πλύσης (απομάκρυνση οξικού οξέος) είναι επιθυμητή η θραύση των συσσωματωμάτων του στερεού.
5. Τα δύο ισομερή έχουν παραπλήσιο R_f (~0.35) με το β να είναι πιο πολικό από τα δύο.

Ερωτήσεις

1. Υπολογίστε τους παράγοντες συγκράτησης R_f των δύο ισομερών. Ποιο είναι πιο πολικό και γιατί;
2. Βρείτε τα σημεία τήξεως του στερεού προϊόντος.
3. Μετρήστε τις γωνίες στροφής του αντιδρώντος και του προϊόντος με τη βοήθεια πολωσίμετρου.

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΑ ΣΥΓΓΡΑΜΜΑΤΑ

Προτεινόμενη Βιβλιογραφία :

- Οργανική Χημεία, L.G. Wade, JR., Εκδόσεις Τζιόλα, 7η Έκδοση.
- Οργανική Χημεία, John Mc Murry, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων. Φασματοσκοπία υπερύθρου, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, φασματομετρίας μαζών, υπεριώδους-ορατού, Raman και ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού. Αθανάσιος Βαλαβανίδης, Έκδοση Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2006.

-Συναφή επιστημονικά περιοδικά:

- Journal of Organic Chemistry
- European Journal of Medicinal Chemistry
- Bioorganic & Medicinal Chemistry
- Carbohydrate Research