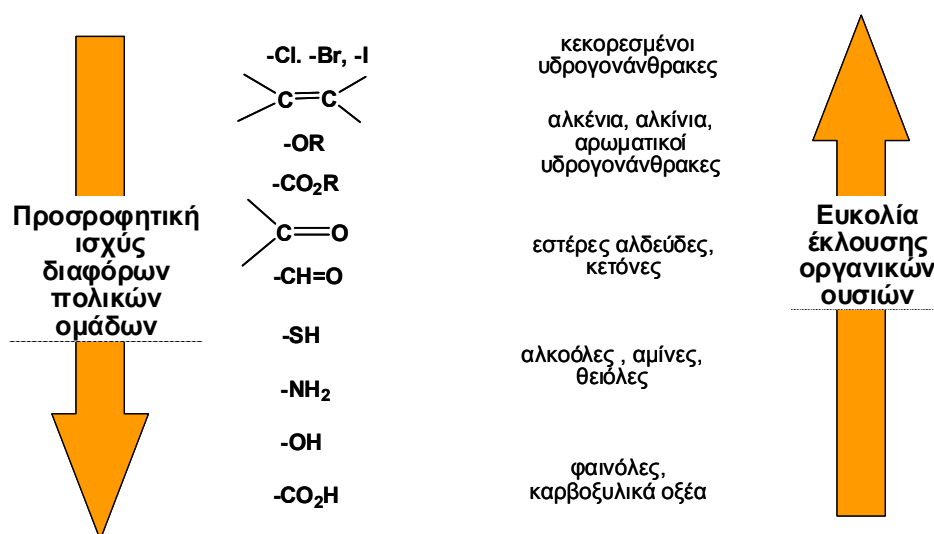


Διαλύτης	Σχετική Πολικότητα	Ιξώδες* mPas (20°)*
η-πεντάνιο	0,00	0,23
πετρελαϊκός αιθέρας	0,01	0,30
κυκλοεξάνιο	0,04	1,00
τετραχλωράνθρακας	0,08	0,97
τολουόλιο	0,29	0,59
βενζόλιο	0,32	0,65
χλωροφόρμιο	0,40	0,57
διχλωρομεθάνιο	0,42	0,44
ακετόνη	0,56	0,32
οξικός αιθυλεστέρας	0,58	0,45
αιθανόλη	0,88	1,20
μεθανόλη	0,95	0,60
οξικό οξύ	>1,2	1,26
νερό	>>1,2	1,00

*Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του διαλύτη, τόσο πιο αργά γίνεται η ανάπτυξη του χρωματογραφήματος (εξ αιτίας της δυσκολότερης μετακίνησης του πιο παχύρρευστου διαλύτη ανάπτυξης μέσω του προσροφητικού υλικού).

Η προσροφητική ικανότητα, σε πολικό υπόστρωμα, διαφόρων ενώσεων για ένα δεδομένο διαλύτη και η εκλουστική δύναμη διαφόρων διαλυτών για μία δεδομένη ουσία αυξάνει ως εξής:



Άλλες σύγχρονες χρωματογραφικές τεχνικές

Η αέριος χρωματογραφία (Gas Chromatography, GS) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC, βλ. Σχήμα 11) αποτελούν σύγχρονες, τεχνολογικά ανεπτυγμένες, τεχνικές, που βασικά στηρίζονται στις ίδιες αρχές και προσφέρουν σε ελάχιστο χρόνο ακρίβεια και πολύ καλά αποτελέσματα ποιοτικά και ποσοτικά.



Σχήμα 12. Συσκευή υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσεως (HPLC)

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Δύο κυρίως τεχνικές βρίσκουν πολύ συχνή εφαρμογή σ' ένα Εργαστήριο Οργανικής Χημείας: η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας και η χρωματογραφία στήλης.

α) Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

1. Διαχωρισμός αμινοξέων
2. Διαχωρισμός αναλγητικών φαρμάκων

β) Χρωματογραφία στήλης

Διαχωρισμός *o*-νιτροφαινόλης από τα προϊόντα νίτρωσης της φαινόλης.

A. Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

1. Διαχωρισμός-διάκριση-ανίχνευση αμινοξέων

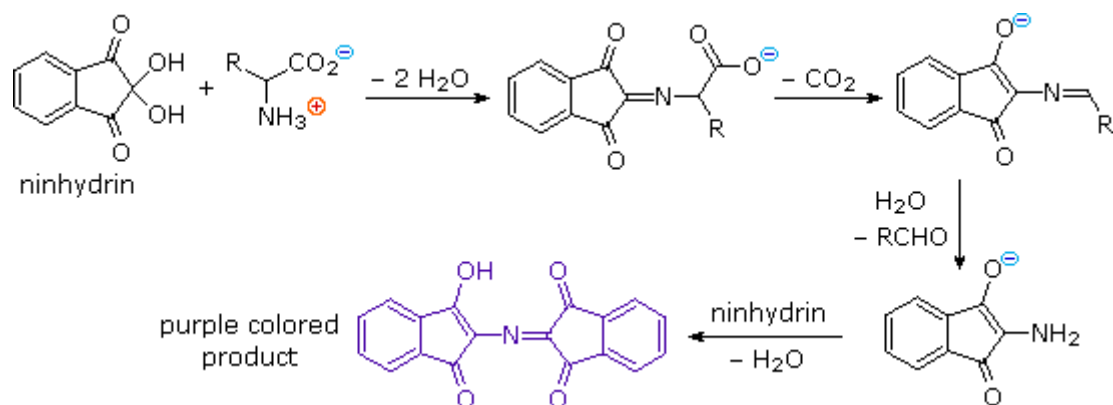
Δίνονται υδατικά διαλύματα των παρακάτω αμινοξέων: L-αλανίνης, L-λευκίνης, υδροχλωρικής L-λυσίνης και γλυκίνης, καθώς και ένα άγνωστο μίγμα-διάλυμα ορισμένων εξ αυτών.

Τοποθετήστε από μία κηλίδα του διαλύματος του κάθε αμινοξέος, καθώς και του άγνωστου σε πλάκα χρωματογραφίας, επιστρωμένης με διοξείδιο του πυριτίου (Silica gel) σε απόσταση από το κάτω άκρο της ~1 cm και αφήστε να στεγνώσει. Ετοιμάστε το διαλύτη ανάπτυξης με ανάμιξη 70 mL *n*-προπανόλης και 30 mL πυκνής υδατικής αμμωνίας (25 %, d=0.88). Βάλτε στο εσωτερικό του θαλάμου ανάπτυξης ένα διηθητικό χαρτί βρεγμένο

με τον ίδιο διαλύτη, που θα εισάγετε επίσης μέσα στο χρωματογραφικό θάλαμο σε τέτοια ποσότητα, ώστε να καλύπτεται όλη η επιφάνεια του πυθμένα. Τοποθετήστε μετά την πλάκα μέσα στο θάλαμο να αναπτυχθεί. Μετά το τέλος της ανάπτυξης, να ψεκάστε την πλάκα με διάλυμα νινυδρίνης και να την θερμάνετε στους $\sim 100^{\circ}\text{C}$ μέχρι να εμφανιστεί το ιώδες χρώμα.

Σημειώστε το κέντρο βάρους κάθε κηλίδας και υπολογίστε τις τιμές R_f για κάθε αμινοξύ. Βάσει των τιμών R_f , βρείτε τα συστατικά του αγνώστου μίγματος που σας δόθηκε. Αιτιολογήστε τις διαφορές στις τιμές R_f των διαφορετικών αμινοξέων.

Η νινυδρίνη (ninhydrin) αντιδρά με αμινοξέα και αμίνες και δίνει έντονα ιώδη χρώματα:



Προσοχή: Να αποφεύγετε την επαφή της νινυδρίνης με το δέρμα, γιατί αντιδρά, επίσης, με αυτό (τις ελεύθερες αμινομάδες των πρωτεϊνών του δέρματος) και δίνει χρώμα που φεύγει μετά από αρκετό χρόνο.

Δίνονται: $\text{H}_2\text{N-CH(R)-COOH}$,

R=H , Γλυκίνη- Glycine (Gly, G)

R=CH_3 , Αλανίνη-Alanine (Ala, A)

$\text{R=CH}_2\text{CH(CH}_3)_2$, Λευκίνη- Leucine (Leu, L)

$\text{R=(CH}_2)_4\text{NH}_2$, Λυσίνη-Lysine (Lys, K)

Άσκηση: Να γράψετε αναλυτικά τους συντακτικούς τύπους των ως άνω αμινοξέων υπό μορφή διπλών, καθώς και τη στερεοχημεία ενός L-αμινοξέος.

2. Διαχωρισμός-ανίχνευση αναλγητικών φαρμάκων

Σας δίνονται τα εξής αναλγητικά φάρμακα:

Depon, Panadol, Aspirin, Anadin και Panadol Extra. Παρασκευάστε μεθανολικό αιώρημα από κάθε φαρμακευτικό ιδιοσκεύασμα ως εξής: Κονιοποιήστε 1/4 κάθε δισκίου αναλγητικού χωριστά και αναδεύστε με μεθανόλη (2-3 mL) σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα με τη βοήθεια μιας γυάλινης ράβδου και χρησιμοποιήστε το υπερκείμενο μεθανολικό διάλυμα-

εκχύλισμα, μετά την καταβύθιση των αδιάλυτων εκδόχων, για τα παρακάτω χρωματογραφικά πειράματα:

(1) Χρησιμοποιώντας τριχοειδείς σωλήνες τοποθετήστε πάνω σε πλάκα λεπτής στιβάδας με επίστρωση σίλικα (TLC) κηλίδες των Panadol και Aspirin. Βρείτε τις αντίστοιχες τιμές R_f με διαλύτη ανάπτυξης διχλωρομεθάνιο. Η εμφάνιση των κηλίδων γίνεται με λάμπα υπεριώδους φωτός 254 nm ή σε θάλαμο ιωδίου.

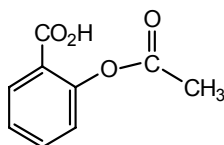
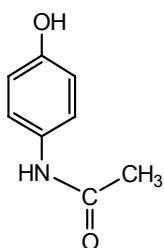
(2) Επαναλάβετε το πείραμα (1) χρησιμοποιώντας ως διαλύτη ανάπτυξης μίγμα διχλωρομεθανίου-μεθανόλης, 1:1. Βρείτε τις τιμές R_f και εξηγήστε την τυχόν αλλαγή τους ως προς το πείραμα (1).

(3) Σε μία άλλη πλάκα στιβάδας τοποθετήστε κηλίδες των Panadol και Aspirin και βρείτε τις τιμές R_f με διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα. Τι παρατηρείτε;

(4) Επαναλάβετε το πείραμα (3) προσθέτοντας 5 σταγόνες οξικού οξέος στον διαλύτη ανάπτυξης και βρείτε τις τιμές R_f . Τι διαφορά υπάρχει και γιατί;

Ποιος είναι ο καταλληλότερος διαλύτης έκλουσης για τον διαχωρισμό τυχόν μίγματος Panadol και Aspirin;

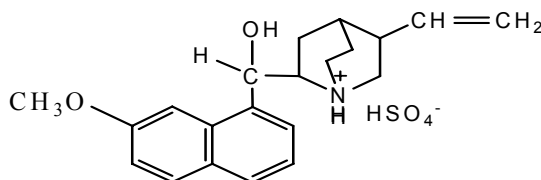
(5) Επαναλάβετε το πείραμα (4) βάζοντας παραπλεύρως κηλίδες των αγνώστων Anadin, Depon και Panadol Extra. Από τις τιμές R_f βρείτε τη σύσταση των αγνώστων φαρμάκων. *(Το Anadin περιέχει, εκτός των άλλων, καφεΐνη και θειϊκή κινίνη).*



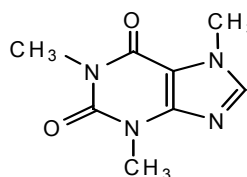
1°. ακετυλο-4-υδροξυανιλίνη

2°. ακετυλοσαλικυλικό οξύ (ή Aspirin)

(ή Panadol ή Depon ή Paracetamol ή 4-ακεταμιδοφαινόλη)



θειϊκή κινίνη



καφεΐνη

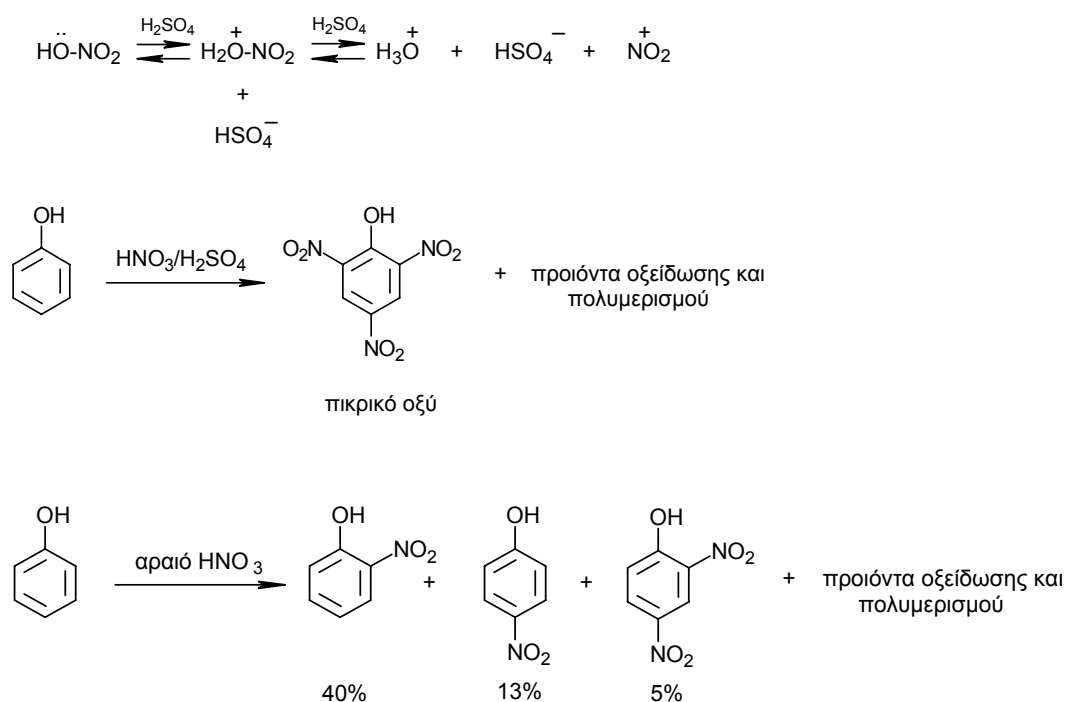
Β. Χρωματογραφία στήλης

Διαχωρισμός μίγματος 2-νιτροφαινόλης, 4-νιτροφαινόλης και 2,4-δινιτροφαινόλης

(τα κύρια προϊόντα από τη νίτρωση της φαινόλης με αραιό νιτρικό οξύ).

Ως γνωστόν, η νίτρωση του βενζολίου προς νιτροβενζόλιο επιτυγχάνεται από ένα μίγμα πυκνών οξέων, νιτρικού και θεικού, το "οξύ νίτρωσης". Με τις ίδιες συνθήκες η φαινόλη, που είναι πιο δραστική από το βενζόλιο σε ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση, δίνει 2,4,6-τρινιτροφαινόλη (πικρικό οξύ), ενώ η μονονίτρωση αυτής μπορεί να γίνει με αραιό νιτρικό οξύ. Η φαινόλη με αραιό νιτρικό οξύ στους 15 °C δίνει μίγμα ο-νιτρο- (ή 2-νιτρο-), π-νιτρο- (ή 4-νιτρο-) και 2,4-δινιτρο-φαινόλης, με απόδοση περίπου 40, 13 και 5% αντίστοιχα. Και οι δύο αντιδράσεις συνοδεύονται με αρκετά μεγάλο ποσοστό προϊόντων οξειδωσης της φαινόλης.

Αντίδραση:

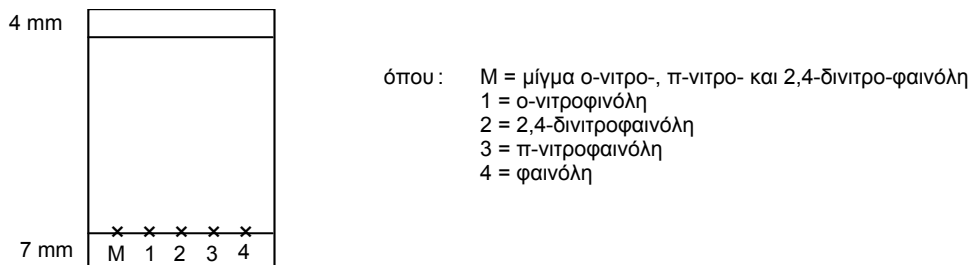


Πειραματικό μέρος:

(α) Ποιοτικός έλεγχος διαχωρισμού μίγματος 2-νιτροφαινόλης, 4-νιτροφαινόλης και 2,4-δινιτροφαινόλης με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας(TLC)

Δίνεται ένα μίγμα (Μ) 2-νιτροφαινόλης (0.3 g.), 4-νιτροφαινόλης (0.1 g.) και 2,4-δινιτροφαινόλης (0.1 g.). Μετά από την κονιοποίηση του, διαλύεται μικρή ποσότητα αυτού σε περίπου 1 mL οξικού αιθυλεστέρα (AcOEt) και με τριχοειδή σωλήνα τοποθετείται μία κηλίδα σε χρωματογραφική πλάκα αλουμίνας (Al₂O₃, alumina). Με τον ίδιο τρόπο τοποθετούνται δίπλα κηλίδες 2-νιτροφαινόλης, 2,4-δινιτροφαινόλης, 4-νιτροφαινόλης και φαινόλης. Η πλάκα

αυτή φέρεται σε κατάλληλο θάλαμο (ή μικρό καλυμμένο ποτήρι) και αναπτύσσεται με διαλύτη ανάπτυξης οξικό αιθυλεστέρα (AcOEt) και πετρελαϊκό αιθέρα (p.e.) (σ.ζ.=40-60 °C), σε αναλογία όγκων 1:2. Μετά την ανάπτυξη, γίνεται εμφάνιση των κηλίδων με υπεριώδες φως (254 nm). Προσοχή μάτια και χέρια να μην εκτεθούν στην ακτινοβολία.



Χρωματογραφική πλάκα για ανάπτυξη του μίγματος M μαζί με πρότυπα δείγματα 1-4.

Σημειώνονται οι διαφορετικές κηλίδες με μολύβι και υπολογίζονται οι τιμές R_f κάθε κηλίδας. Έτσι επιβεβαιώνεται ο ποιοτικός έλεγχος του μίγματος και ελέγχεται αν είναι δυνατός ο διαχωρισμός του με χρωματογραφία στήλης.

Αν οι κηλίδες (τα συστατικά του μίγματος) στην πλάκα έχουν μεταξύ τους διαφορά R_f ~0.5 (ΔR_f ≥ 0.5), τότε για τον ποσοτικό διαχωρισμό των συστατικών του μίγματος με στήλη χρειάζεται ~20 φορές το βάρος της ουσίας σε προσροφητικό υλικό (αλουμίνα). Η ποσότητα του διαλύτη για την έκλουση της στήλης είναι θέμα εμπειρικό, τα δείγματα της έκλουσης ελέγχονται χρωματογραφικά με TLC, η έκλουση διακόπτεται όταν το υγρό-διάλυμα που συλλέγεται από την στήλη δεν περιέχει άλλο συστατικό. Ο διαχωρισμός των τριών συστατικών του ως άνω μίγματος γίνεται καλύτερα ως ακολούθως.

(β) Πειραματική διαδικασία διαχωρισμού μίγματος 2-νιτροφαινόλης, 2,4-δινιτροφαινόλης και 4-νιτροφαινόλης με χρωματογραφία στήλης.

Ετοιμάζεται ως στήλη μια προχοΐδα 50 mL με διάμετρο 1.5 cm και με στρόφιγγα Teflon, τοποθετώντας ένα μικρό κομμάτι από υαλοβάμβακα ή βαμβάκι στο κάτω μέρος της στήλης. Η στήλη γεμίζεται με διαλύτη (μίγμα AcOEt /p.e. σε αναλογία όγκων 1:2) και αφήνεται να στάζει αργά. Με τη βοήθεια ενός μικρού χωνιού διήθησης προστίθεται ουδέτερη άμμος (περίπου 0.6 cm) πάνω από τον υαλοβάμβακα (ή το βαμβάκι), έπειτα 25 g αλουμίνας ως αιώρημα στον ίδιο διαλύτη και ξανά άμμος, προσέχοντας ο διαλύτης να καλύπτει την αλουμίνα. Σύμφωνα με τις οδηγίες του πειράματος, τοποθετείται προσεκτικά το προς διαχωρισμό μίγμα διαλυμένο σε ~2 mL CH₂Cl₂ πάνω από την άμμο, και γίνεται έκλουση με 50 mL του ίδιου μίγματος διαλύτη. Συλλέγονται όλα τα κλάσματα του διαλύτη και, μετά από χρωματογραφικό έλεγχο, κρατούνται εκείνα που περιέχουν την πρώτη εκλουόμενη καθαρή οργανική ένωση σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη. Συνεχίζεται η έκλουση με AcOEt (50 mL), συλλέγονται τα αντίστοιχα κλάσματα (~50 mL διαλύτη συνολικά), ελέγχονται και φέρονται σε δεύτερη προζυγισμένη σφαιρική φιάλη για συμπύκνωση. Με τον τελευταίο διαλύτη έκλουσης (μίγμα 50 mL AcOEt + 2 mL CH₃CO₂H) συλλέγονται ~55 mL διαλύτη σε τρίτη προζυγισμένη

σφαιρική φιάλη. Όλα τα κλάσματα (από κάθε σφαιρική 1, 2 και 3) ελέγχονται συγκριτικά με το αρχικό μίγμα με τον ίδιο τρόπο. Υπολογίζονται οι τιμές R_f , μετρούνται τα σημεία τήξεως των ενώσεων και υπολογίζεται η σχετική σύσταση του δείγματος.

Σημείωση. Η αλουμίνα του εμπορίου είναι ενεργότητας I. Με προσθήκη 6% H_2O στην αλουμίνα και την ειδική κατεργασία απενεργοποιείται προς ενεργότητα III, κατάλληλη για αυτό το διαχωρισμό.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Ορισμένες τάξεις οργανικών ενώσεων ή ορισμένες ομάδες ενώσεων δίνουν "χαρακτηριστικές αντιδράσεις", όπως λέγονται, αντιδράσεις δηλαδή οι οποίες γίνονται αμέσως αντιληπτές είτε με την αλλαγή χρώματος, είτε με την καταβύθιση ιζήματος, την έκλυση φυσαλίδων αερίου ή χαρακτηριστικής οσμής.

Με τις αντιδράσεις αυτές γίνεται μερικές φορές ανίχνευση ταυτοποίηση ή διάκριση διαφόρων οργανικών ενώσεων (ποιοτικός έλεγχος).

Για τις αντιδράσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ελάχιστες ποσότητες αντιδραστηρίων, όμως πρέπει να δοθεί προσοχή στις σχετικές ποσότητες για να μη εξάγονται λάθος συμπεράσματα από εσφαλμένα πειράματα. Π.χ. περίσσεια έγχρωμου αντιδραστηρίου μπορεί να καλύψει το χρώμα του προϊόντος και η αντίδραση να φανεί αρνητική, μεγάλη ποσότητα διαλύτη μπορεί να διαλύσει το αναμενόμενο ίζημα κ.ά.

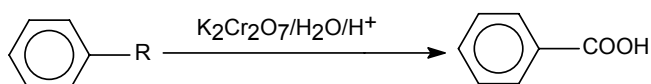
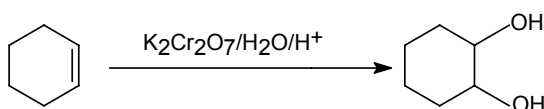
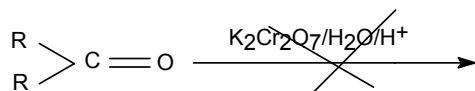
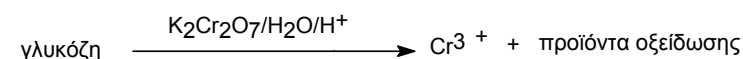
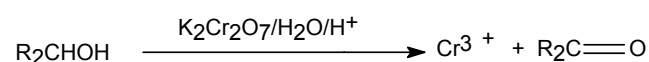
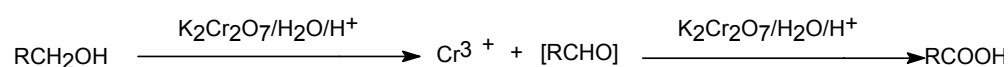
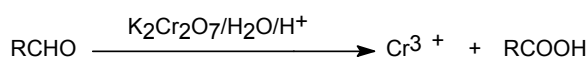
Επίσης, οι χαρακτηριστικές αντιδράσεις γνωστής και άγνωστης ένωσης πρέπει να διεξάγονται παράλληλα, με τις ίδιες συνθήκες, ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα.

Δίνονται παραδείγματα μερικών χαρακτηριστικών ομάδων.

1. Αποχρωματισμός δ. $K_2Cr_2O_7$ -Οξείδωση ενώσεων

Διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ σε H_2O (~5%) οξυνισμένο με αραιό δ. H_2SO_4 . Το διάλυμα αυτό είναι έντονα πορτοκαλλόχρωμο και είναι οξειδωτικό. Μετά την αναγωγή του μετατρέπεται σε πράσινο, λόγω σχηματισμού Cr^{3+} .

Οξειδώνει αλδεΐδες, 1° και 2° αλκοόλες, ανάγοντα σάκχαρα, αλκυλοβενζόλια κ.ά. Τα αλκένια με οξείδωση δίνουν, κατ' αρχήν, *cis*-διόλες και, ακολούθως, οξειδώνονται περαιτέρω προς οξέα ($RCOOH$).



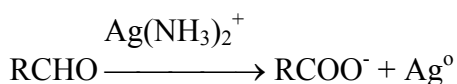
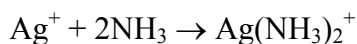
2. Αποχρωματισμός δ. KMnO₄ - Οξειδωση ενώσεων.

Διάλυμα KMnO₄ (~5%) σε H₂O + αραιό H₂SO₄.

Το δ. KMnO₄ έχει χρώμα έντονο πορφυρό. Μετά την αναγωγή του σε όξινες συνθήκες αποχρωματίζεται μετατρέπόμενο σε Mn²⁺. Σε ουδέτερες ή βασικές συνθήκες μετατρέπεται σε καφέ-μαύρο ίζημα MnO₂. Οξειδώνει ενώσεις όπως το διάλυμα του δ. K₂Cr₂O₇ (1)

3. Αναγωγή δ. AgNO₃/NH₃ (αντ. Tollens)

Σε αραιό δ. AgNO₃ προστίθεται αραιό δ. NH₃, μέχρι να εξαφανιστεί το αρχικά σχηματιζόμενο λευκό ίζημα AgOH. Το αντιδραστήριο αυτό (Tollens) παρασκευάζεται ακριβώς πριν από τη χρήση του. Το αντιδραστήριο Tollens οξειδώνει εκλεκτικά αλδεΐδες (και ανάγοντα σάκχαρα) προς οξέα, ενώ ο Ag⁺ μετατρέπεται σε Ag⁰, που επικάθεται στα τοιχώματα του δοχείου της αντίδρασης ως κάτοπτρο.



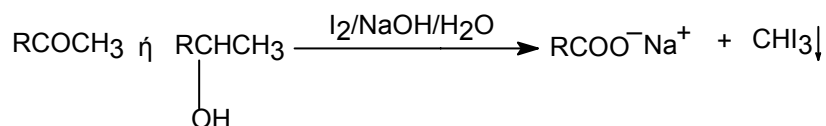
Ελάχιστη ποσότητα ουσίας και αντιδραστηρίου σε δοκιμαστικό σωλήνα θερμαίνεται σε υδρόλουτρο. Σε λίγα λεπτά εμφανίζεται κάτοπτρο αργύρου.

Δοκιμή: CH₃CHO, γλυκόζη, ακετόνη

4. Αλοφορμική αντίδραση - Δοκιμασία ιωδοφορμίου

Την αντίδραση αυτή δίνουν η ακεταλδεΐδη, οι μεθυλοκετόνες (RCOCH₃), η αιθανόλη και γενικά οι αλκοόλες του τύπου R-CH(OH)CH₃

Σε αλκαλικό διάλυμα με NaOH παρουσία I₂/KI ή I₂/NaI αντιδρούν και δίνουν κίτρινο ίζημα ιωδοφορμίου (CHI₃) χαρακτηριστικής οσμής. Παρουσία άλλου αλογόνου X₂ (Cl₂ ή Br₂) αντί του I₂ σχηματίζεται το αντίστοιχο προϊόν CHX₃, δηλ. CHCl₃ (χλωροφόρμιο, άχρωμο) ή CHBr₃ (βρωμοφόρμιο, κοκκινωπό), που είναι υγρά.

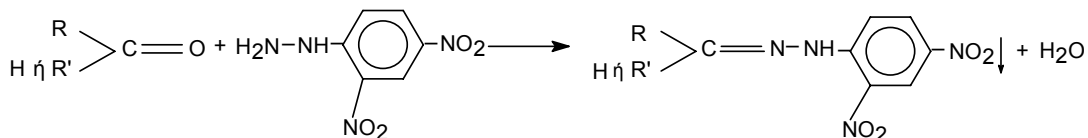


Μικρή ποσότητα ουσίας και 1-2 mL H₂O και 1-2 mL δ. NaOH 2N σε δοκιμαστικό σωλήνα θερμαίνονται σε υδρόλουτρο. Προστίθενται υπό ανάδευση 1-2 mL διαλύματος I₂/KI/H₂O. Παρατηρείται εξαφάνιση του καστανέρυθρου χρώματος του I₂ και εμφάνιση κίτρινου ιζήματος CHI₃ (σε λίγα λεπτά).

Δοκιμή: CH₃COCH₃, CH₃CH₂OH, CH₃OH.

5. Αντίδραση με 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη

Αλδεΐδες και κετόνες αντιδρούν με 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη και δίνουν υδραζόνες, έγχρωμα προϊόντα (ιζήματα χρώματος πορτοκαλί έως ερυθρό).



Μικρή ποσότητα ουσίας διαλύεται σε λίγη αιθανόλη και προστίθεται μικρή ποσότητα αντιδραστήριου σε δοκιμαστικό σωλήνα. Σε λίγα λεπτά σχηματίζεται έγχρωμο ίζημα. Το αντιδραστήριο αποτελείται από: 2g 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνης σε 100mL MeOH και 4mL π.Η₂SO₄

Δοκιμή: ακεταλδεΐδη, ακετόνη, βενζαλδεΐδη

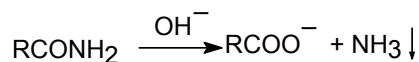
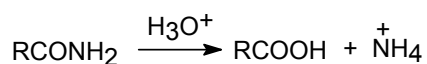
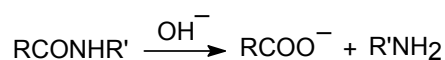
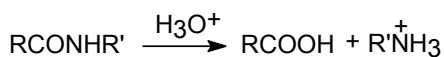
6. Αντίδραση με νινυδρίνη

Οι αμίνες (RNH₂) και τα αμινοξέα (H₂NCH(R)COOH) με επίδραση διαλύματος νινυδρίνης και θέρμανση δίνουν χαρακτηριστικά ιώδη προϊόντα.

Δοκιμή: αλανίνη, *n*-βουτυλαμίνη, ανιλίνη, ακεταμίδιο

7. Υδρόλυση αμιδίων

Τα αμίδια υδρολύονται εύκολα σε όξινο ή βασικό διάλυμα και δίνουν οξέα και αμίνες, αντίστοιχα, με τη μορφή αλάτων:



Όταν η υδρόλυση είναι βασική, τότε ελευθερώνεται αμίνη ή αμμωνία, χαρακτηριστικής οσμής.

Δοκιμή: Λίγοι κόκκοι ακεταμιδίου (CH₃CONH₂) φέρονται σε δοκιμαστικό σωλήνα και προστίθεται 1-2 mL H₂O. Θερμαίνεται σε υδρόλουτρο και παρατηρείται τυχόν έκλυση αερίου (οσμή, προσδιορισμός του pH αυτού).

(α) Προστίθενται λίγες σταγόνες διαλύματος NaOH 2N και επαναλαμβάνεται ο έλεγχος. Πράγματι, εκλύεται χαρακτηριστική οσμή αμμωνίας. Επίσης, υπεράνω του δοκιμαστικού σωλήνα φέρεται με λαβίδα κομμάτι pH-μετρικού χαρτιού βρεγμένο με H₂O. Αμέσως το χρώμα του μεταβάλλεται σ' αυτό του βασικού pH, επί πλέον απόδειξη έκλυσης βασικού αερίου.

(β) Επαναλαμβάνεται ο έλεγχος με χρήση δ. 10% H₂SO₄ και θέρμανση.

8. Αντίδραση με δ. FeCl₃.

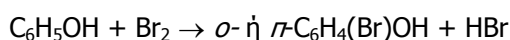
Φαινόλες, φαινολοξέα και άλλα όξινα παράγωγα αντιδρούν με δ. FeCl₃ και σχηματίζουν σύμπλοκα, χαρακτηριστικού ιώδους (μπλε ή πορφυρού) χρώματος.

Ελάχιστη ποσότητα ουσίας διαλύεται σε λίγο H₂O ή αιθανόλη και προστίθενται σταγόνες δ. FeCl₃. Αμέσως το διάλυμα χρωματίζεται. Η χρωστική αυτή αντίδραση χρησιμοποιείται πολλές φορές για την ανίχνευση ή διάκριση φαινολών, σε συνδυασμό και με τις άλλες ιδιότητές της.

Δοκιμή: φαινόλη, ναφθόλη (α- ή β-), σαλικυλικό οξύ.

9. Αποχρωματισμός δ. Br₂/CCl₄ - Οξειδωση ενώσεων.

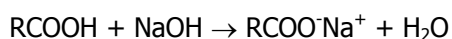
Μικρή ποσότητα ουσίας φέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα και διαλύεται σε 2 mL CCl₄. Προστίθενται λίγες σταγόνες διαλύματος 2% Br₂/CCl₄ υπό ανάδευση. Αποχρωματισμός του διαλύματος σημαίνει ύπαρξη ακορεστότητας, αντίδραση προσθήκης, ενώ αποχρωματισμός με έκλυση αερίου HBr και συνήθως σύγχρονο σχηματισμό λευκού ιζήματος υποδεικνύει ύπαρξη φαινόλης ή αρωματικής αμίνης, αντίδραση υποκατάστασης (συσχετισμός με οξύτητα/βασικότητα).



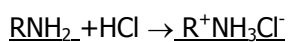
10. Διαλυτοποίηση οξέων-βάσεων. Αντιστρεπτές αντιδράσεις

Τα οργανικά καρβοξυλικά οξέα RCOOH ή ArCOOH και οι οργανικές βάσεις, κυρίως αμίνες RNH₂ ή ArNH₂ κλπ., (1°, 2°, 3°) ανιχνεύονται από την οξύτητα ή την βασικότητα, αντίστοιχα, των διαλυμάτων τους σε H₂O (έλεγχος PH), αν βέβαια διαλύονται κάπως. Συνήθως τα πρώτα μέλη των ενώσεων αυτών (με λίγους άνθρακες) είναι ευδιάλυτα σε H₂O και τα μεσαία και ανώτερα δυσδιάλυτα έως αδιάλυτα. Τα δυσδιάλυτα αυτά μόρια μπορούν να ανιχνευθούν από τη διαλυτοποίησή τους τα μεν οξέα σε διάλυμα ισχυρής βάσης, οι δε αμίνες σε διάλυμα ισχυρού οξέος. Η διαλυτοποίησή τους αυτή οφείλεται σε αντίδραση και μετατροπή στο αντίστοιχο άλας κάθε φορά, το οποίο ως άλας είναι ευδιάλυτο σε H₂O.

Έτσι, για τα δυσδιάλυτα και αδιάλυτα σε H₂O μέλη των ως άνω ενώσεων, ισχύουν οι εξής αντιδράσεις:

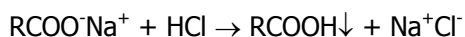


δυσδιάλυτο (οξύ) ευδιάλυτο (άλας)

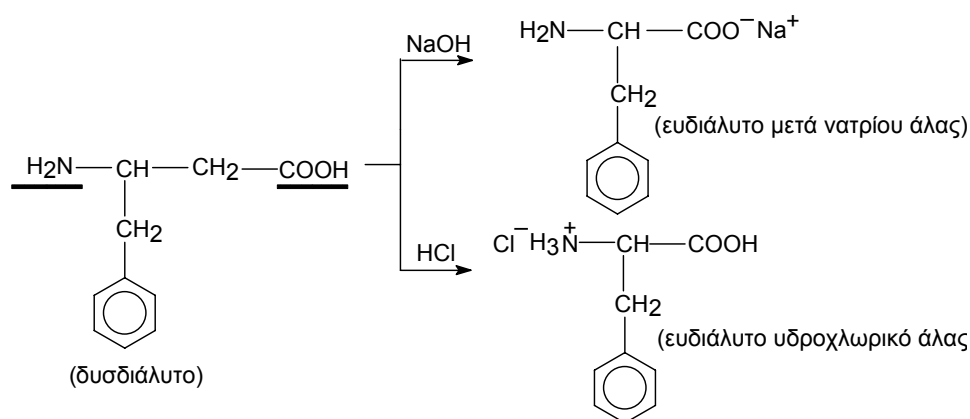


δυσδιάλυτη (αμίνη) ευδιάλυτο (άλας)

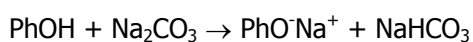
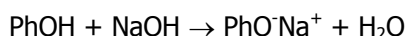
Οι αντιδράσεις αυτές είναι αντιστρεπτές και εύκολα με οξύνιση ή αλκαλοποίηση (ή εξουδετέρωση), αντίστοιχα, των διαλυμάτων των αλάτων τους σχηματίζονται εκ νέου τα δυσδιάλυτα μόρια, τα οποία είτε είναι υγρά και σχηματίζουν μία 2^η ελαιώδη στιβάδα, είτε είναι στερεά και καταβυθίζονται:



Εκτός των απλών ενώσεων που διαθέτουν μια δραστική ομάδα, -COOH ή -NH₂ (ή NHR; ή -NR₂) μπορεί τα οξέα ή οι αμίνες να είναι πιο πολύπλοκες, να διαθέτουν δηλαδή εκτός από την πλευρική αλυσίδα (αλειφατική ή αρωματική) και άλλες δραστικές ή χαρακτηριστικές ομάδες, οι οποίες εν μέρει επηρεάζουν και τη διαλυτότητά τους. Ακόμη μπορεί να διαθέτουν περισσότερες της μιας όξινες ή βασικές ομάδες. Είναι δυνατό, επίσης, κάποια δυσδιάλυτα σε H₂O μόρια, να είναι ευδιάλυτα και σε όξινο και σε βασικό διάλυμα επειδή διαθέτουν και όξινη και βασική ομάδα, δηλαδή είναι επαμφοτερίζουσες ενώσεις, όπως η φαινυλαλανίνη:



Βεβαίως, όξινες ιδιότητες έχουν και άλλες οργανικές ενώσεις, όπως είναι τα σουλφονικά οξέα και οι φαινόλες, απλές ή υποκατεστημένες. Τα σουλφονικά οξέα είναι ισχυρά (RSO₃H ή ArSO₃H). Οι φαινόλες, εξ άλλου, είναι ασθενέστερα οξέα (εκτός από τις πολύ ενεργοποιημένες, π.χ. το πικρικό οξύ, που είναι ισχυρότερα οξέα) και αντιδρούν με δ. NaOH ή δ. Na₂CO₃, οπότε διαλύονται σε βασικά διαλύματα, όχι όμως σε δ. NaHCO₃ (διαφορά από τα καρβοξυλικά οξέα). Τα καρβοξυλικά οξέα (όπως και τα σουλφονικά) αντιδρούν με το NaHCO₃ εκλύοντας αέριο CO₂ αντίθετα από τις φαινόλες, αντίδραση που ενίοτε χρησιμοποιείται ως διάκριση μεταξύ τους:



Ενώ:



Οι ιδιότητες αυτές των οργανικών οξέων και βάσεων αξιοποιούνται για την απομόνωση και τον καθαρισμό τους, όταν ευρίσκονται σε μίγματα με άλλες ενώσεις, συνήθως με την τεχνική της εκχύλισης. Τα οργανικά οξέα και οι βάσεις είναι, συνήθως, ενώσεις διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες, όπως αιθέρας, χλωροφόρμιο, διχλωρομεθάνιο, οξείκος αιθυλεστέρας (διαλύτες μη αναμίξιμοι με το H_2O).

Συγκεκριμένα, αιθερικό ή άλλο διάλυμα ενός οξέος, παρουσία άλλης μη όξινης οργανικής ένωσης, μπορεί να εκχυλιστεί με υδατικό δ. NaOH . Το οργανικό οξύ με τη μορφή άλατος ευδιάλυτου σε H_2O μεταφέρεται στην υδατική στιβάδα, η οποία, ακολούθως, διαχωρίζεται από την αιθερική (οργανική στιβάδα).

Επίσης, αιθερικό διάλυμα μιας αμίνης μπορεί να εκχυλιστεί με διαλ. HCl . Η αμίνη μεταφέρεται ως ευδιάλυτο άλας στην υδατική στιβάδα, η οποία κατόπιν διαχωρίζεται από την οργανική. Η εκάστοτε υδατική φάση μετά από εξουδετέρωση με δ. HCl ή δ. NaOH , αντίστοιχα, ελευθερώνει το οξύ ή την αμίνη, που παραλαμβάνεται με εκ νέου εκχύλιση με οργανικό διαλύτη. Μετά από απόσταξη του διαλύτη γίνεται ανάκτηση των καθαρών ουσιών.

Με αξιοποίηση της διαφοράς διαλυτότητας σε δ. NaHCO_3 καρβοξυλικών οξέων και φαινόλων, μπορεί να γίνει διαχωρισμός ενός μίγματος καρβοξυλικού οξέος και φαινόλης. Θα γίνει δηλαδή εκχύλιση αιθερικού τους διαλύματος με υδατικό δ. NaHCO_3 , αντί δ. NaOH , και θα παραληφθεί το οξύ ως μετά νατρίου άλας στην υδατική φάση, ενώ η φαινόλη θα παραμείνει στην οργανική φάση, σύμφωνα με τα ανωτέρω.

Άσκηση 1. Μικρή ποσότητα $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (κρυσταλλική ουσία) φέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα και προστίθεται λίγο-λίγο απεσταγμένο H_2O . Το οξύ δεν διαλύεται. Ελέγχεται το pH του αιωρήματος. Προστίθενται σταγόνες δ. NaOH ή KOH , οπότε παρατηρείται διαλυτοποίηση του οξέος (η ποσότητα του διαλ. NaOH που θα απαιτηθεί εξαρτάται από την συγκέντρωσή του και από την ποσότητα του $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$).

Επαναλαμβάνεται η διαδικασία με δ. NaHCO_3 και δ. Na_2CO_3 , αντί του δ. NaOH , και παρατηρείται τυχόν διαλυτοποίηση και έκλυση CO_2 .

Άσκηση 2. Επαναλαμβάνεται το πείραμα διαλυτοποίησης με χρήση α- ή β-ναφθόλης, αντί $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, με δ. NaOH , δ. Na_2CO_3 και δ. NaHCO_3 .

Άσκηση 3. Στα διαλύματα βενζοϊκού οξέος και ναφθόλης που σχηματίστηκαν με δ. NaOH , προστίθεται στάγδην διάλυμα HCl , μέχρις ότου παρατηρηθεί θόλωμα και καταβύθιση στερεού.

Γίνεται επανάληψη της άσκησης με χρήση οξικού (CH_3COOH) και οξαλικού οξέος (HOOC-COOH), αντί του βενζοϊκού και της ναφθόλης, και παρατηρούνται τυχόν ομοιότητες και διαφορές.

Άσκηση 4. Επαναλαμβάνεται η πρώτη άσκηση για τη διαλυτοποίηση και ανάκτηση βασικών ενώσεων (αμινών), αντί όξινων ενώσεων. Γίνεται έλεγχος pH σε H_2O μικρής ποσότητας βασικής ένωσης, κατόπιν γίνεται διαλυτοποίηση με δ. HCl (αντί δ. NaOH) και ανάκτηση με προσθήκη δ. NaOH (αντί δ. HCl). Σημειώνονται όλες οι σχετικές παρατηρήσεις.

Δείγματα βασικών ενώσεων: *n*-βουτυλαμίνη ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$), βενζυλαμίνη ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$), *o*-φαινυλενοδιαμίνη ($o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$), πιπεριδίνη ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$) και *n*-οκτυλαμίνη ($n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$).

Άσκηση 5. Διαχωρισμός μίγματος βενζοϊκού οξέος $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (σ.τ. 122°C) και βενζοφαινόνης $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ (σ.τ. 49°C) με εκχύλιση.

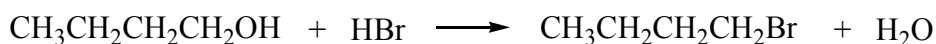
Άσκηση 6 Διαχωρισμός μίγματος ανιλίνης $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (σ.ζ. 144°C) και νιτροβενζολίου $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (σ.ζ. 210°C) με εκχύλιση.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

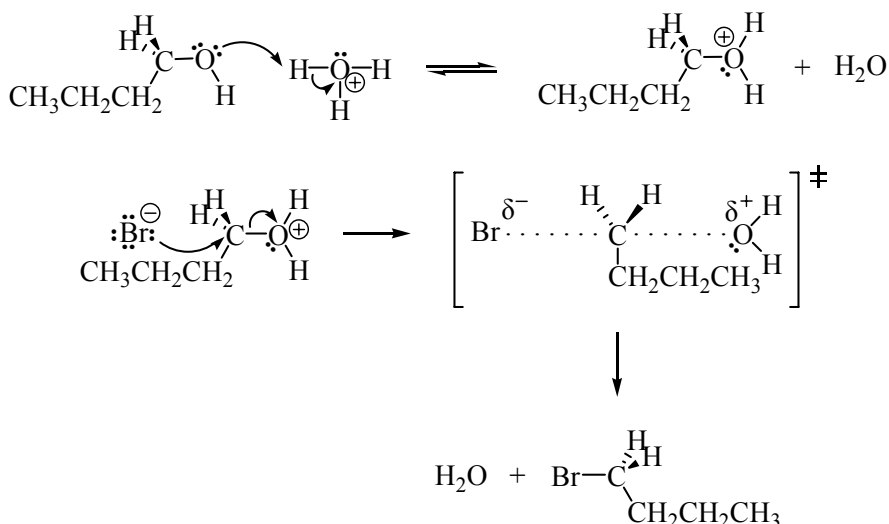
1. *n*-Βουτυλοβρωμίδιο (1-βρωμοβουτάνιο)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, M.B. = 137.02, σ.ζ. = 100-104°C, d = 1.276 g/ml, n_D^{20} = 1.439.

Αντιδραση: Πυρηνόφιλη $\text{S}_{\text{N}}2$ υποκατάσταση¹



Μηχανισμός:



Επισημάνσεις:

Προσοχή! Το H_2SO_4 να μην έρθει σε επαφή με το δέρμα, διότι δημιουργεί βαθιά εγκαύματα.

Πρώτες βοήθειες: Αμέσως το σημείο προσβολής να πλυθεί με πολύ νερό.

Προσοχή στο HBr ! Το υδροβρώμιο προσβάλλει τους πνεύμονες.

Πρώτες βοήθειες: Μεταφέρατε τον προσβληθέντα στον καθαρό αέρα και αφήστε τον να ηρεμήσει.

Αντιδραστήρια:

n-βουτανόλη (M.B. = 74.12, σ.ζ. = 116-118°C, d = 0.81 g/ml, n_D^{20} = 1.399)

πυκνό θειικό οξύ 95-98% (M.B. = 98.08)

βρωμιούχο νάτριο (M.B. = 102.89, σ.τ. = 755°C)

ανθρακικό νάτριο (M.B. = 105.99, σ.τ. = 851°C)

χλωριούχο ασβέστιο ως ξηραντικό

πυκνό υδροχλωρικό οξύ ~37% wt/v (M.B. = 36.47, d = 1.2 g/ml)

Μέθοδος παρασκευής:

Σε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml με κάθετο ψυκτήρα και σταγονομετρικό χωνί φέρονται 24 ml H_2O , 23 g (0.22 mol) NaBr και 11.2 g (14 ml, 0.15 mol) *n*-βουτανόλης. Στη συνέχεια με συνεχή ανάδευση και σε μικρές δόσεις προστίθενται 18 ml πυκνού H_2SO_4 ². Αφού προστεθεί όλο τοθειικό οξύ, θερμαίνεται το ελαιόλουτρο στους 100°C περίπου, ενώ το μίγμα θερμαίνεται στους 70-80°C για μισή ώρα. Αφού το μίγμα ψυχθεί κάπως, μετατρέπεται τη συσκευή σε συσκευή αποστάξεως, και αποστάζεται μέχρις ότου να μην παρατηρούνται ελαιώδεις σταγόνες στο απόσταγμα. Το απόσταγμα (που αποτελείται κυρίως από *n*-βουτυλοβρωμίδιο, νερό, βουτανόλη και οξύ-HBr), μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη, απομακρύνεται η υδατική φάση (πάνω στιβάδα) και εκπλένεται η οργανική φάση (κάτω στιβάδα) διαδοχικά με 10 ml πυκνού HCl, 20 ml H_2O , 20 ml διαλύματος 5% Na_2CO_3 και 20 ml H_2O ³. Ακολούθως, το *n*-βουτυλοβρωμίδιο, αφού ξηρανθεί με 2-3 g CaCl_2 επί περίπου 15 λεπτά,^(a) αποστάζεται και συλλέγεται το διαυγές κλάσμα μεταξύ 95-102°C⁴ σε προζυγισμένη φιάλη. (Η αναμενόμενη απόδοση του *n*-βουτυλοβρωμιδίου είναι περίπου 70%.)

Υπολογίστε την απόδοση (%), μετρήστε με ακρίβεια το δείκτη διάθλασης, καταγράψτε και αναλύστε τα φάσματα IR, ^1H NMR και MS του προϊόντος.

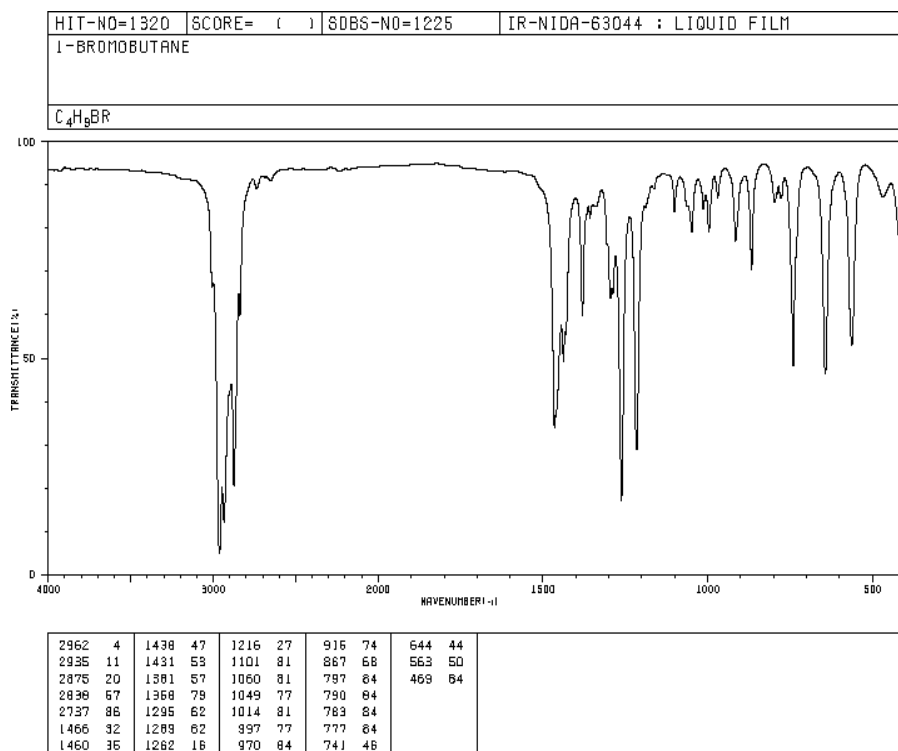
Παρατηρήσεις:

Διηθείται το CaCl_2 από πτυχωτό ηθμό, εκπλύνεται με μικρή ποσότητα Et_2O ή CH_2Cl_2 και ο διαλύτης απομακρύνεται σε χαμηλή θερμοκρασία στον περιστροφικό συμπυκνωτή πριν την απόσταξη του προϊόντος. Το CaCl_2 προσροφά, εκτός του νερού και αλκοόλες.

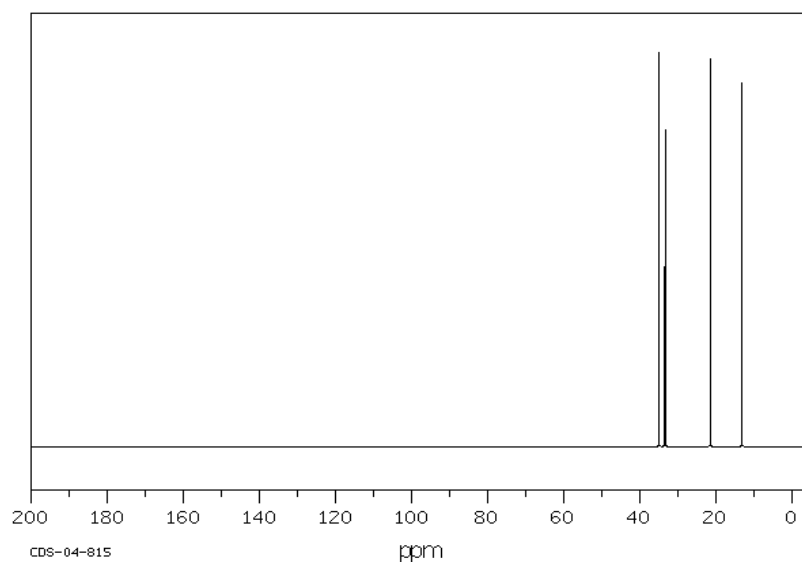
Ερωτήσεις:

1. Γιατί η υποκατάσταση αυτή γίνεται με μηχανισμό $\text{S}_{\text{N}}2$;
2. Γιατί χρησιμοποιείται π. H_2SO_4 στην αντίδραση;
3. Γιατί γίνεται έκπλυση διαδοχικά με π. HCl, H_2O , Na_2CO_3 και ξανά με H_2O ;
4. Το σημείο ζέσεως της 1-βουτανόλης, του 1-χλωροβουτανίου και του 1-βρωμοβουτανίου είναι 117-118, 77-78 και 100-104°C, αντίστοιχα. Να δοθεί μια εξήγηση.

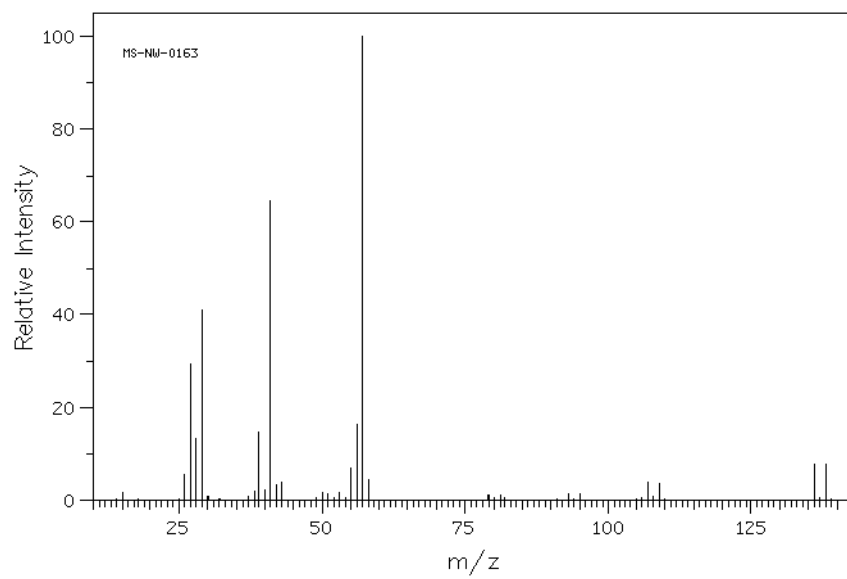
Φάσματα



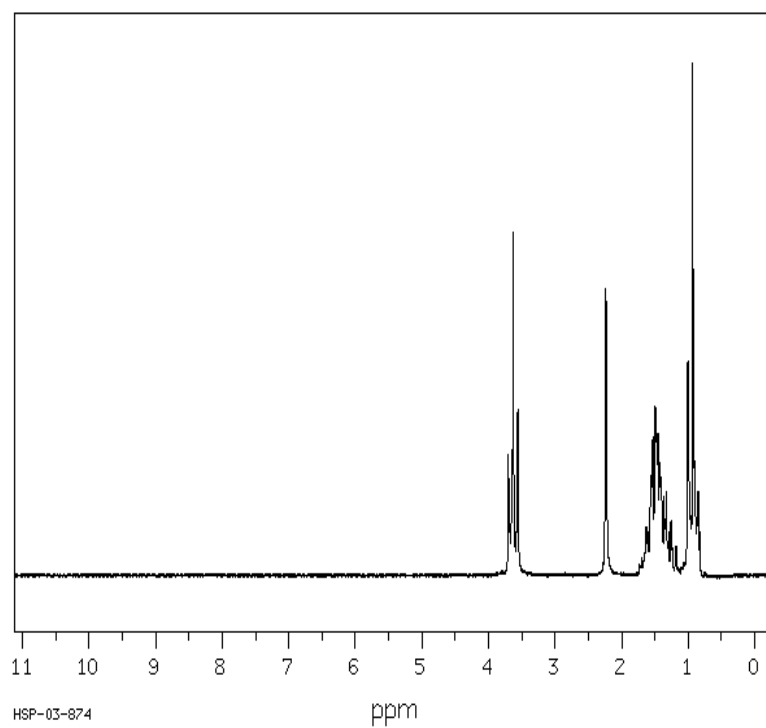
IR φάσμα *n*-βουτυλοβρωμιδίου



¹³C-NMR φάσμα *n*-βουτυλοβρωμιδίου



MS φάσμα *n*-βουτυλοβρωμιδίου

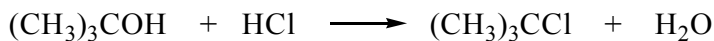


¹H-NMR φάσμα *n*-βουτυλοβρωμιδίου

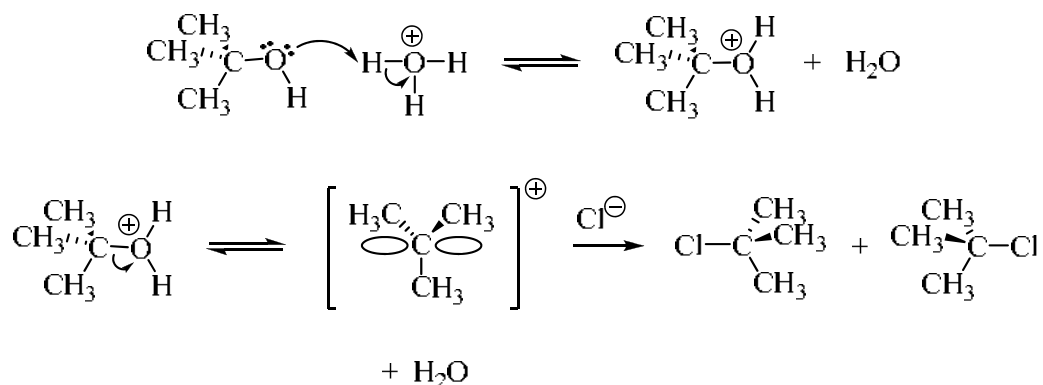
2. *t*-Βουτυλοχλωρίδιο

$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, M.B. = 92.57, σ.ζ. = 52°C, d = 0.84 g/ml, $n_D^{20} = 1.3857$

Αντίδραση: Πυρηνόφιλη $\text{S}_{\text{N}}1$ υποκατάσταση¹



Μηχανισμός:



Επισημάνσεις:

Προσοχή! Το HCl να μην έρθει σε επαφή με το δέρμα, διότι δημιουργεί βαθιά εγκαύματα.

Πρώτες βοήθειες: Αμέσως το σημείο προσβολής να πλυθεί με πολύ νερό.

Προσοχή στη χρήση πυκνού οξέος!

Αντιδραστήρια:

t-βουτανόλη (M.B.= 74.12, σ.ζ. = 82°C, σ.τ. = 25-26°C, d = 0.79 g/ml, $n_D^{20} = 1.3878$) πυκνό

υδροχλωρικό οξύ ~37% wt/v (M.B. = 36.47, d = 1.2 g/ml, ~12 mmol/ml)

χλωριούχο ασβέστιο ως ξηραντικό

Μέθοδος παρασκευής:

Σε κωνική φιάλη των 300 ml φέρονται με κύλινδρο 30 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος και ψύχονται σε παγόλουτρο (~5-8°C)^(a). Προστίθενται 10 ml (7.9 g, 107 mmol) *t*-βουτανόλης και το μίγμα αναδεύεται με περιστροφική κίνηση. Η *t*-βουτανόλη αρχικά διαλύεται στην υδατική στιβάδα, αμέσως μετά, όμως, αρχίζει να θολώνει και μία δεύτερη στιβάδα αρχίζει να σχηματίζεται. Η νέα στιβάδα σε περίπου 30 λεπτά γίνεται διαφανής-διαυγής, οπότε φέρεται σε διαχωριστική χοάνη και αφήνεται να ηρεμήσει: η πάνω στιβάδα είναι το σχηματισθέν προϊόν, *t*-BuCl, ενώ η κάτω στιβάδα είναι η όξινη^(b) υδατική (το *t*-BuCl είναι αδιάλυτο στο H₂O). Διαχωρίζονται οι 2 στιβάδες, η πάνω στιβάδα του *t*-BuCl εκπλύνεται με H₂O (2×10 ml) και

ακολουθώντας προσεκτικά^(c) με 10 ml 5% NaHCO₃ (1 ή 2 φορές, έως ότου η υδατική στρώδα να παραμείνει βασική). Η οργανική στρώδα εκπλύνεται πάλι με H₂O (2×10 ml) και κατόπιν την ξηραίνεται^(d) υπεράνω CaCl₂ (~1 ώρα). Το προϊόν διηθείται και αποστάζεται με απλή απόσταξη, ψύχοντας τον προζυγισμένο υποδοχέα σε παγόλουτρο, ώστε να μη εξατμίζεται η πτητική ουσία. Ξαναζυγίζεται και υπολογίζεται η % απόδοση. (Αναμενόμενη απόδοση ~70%).

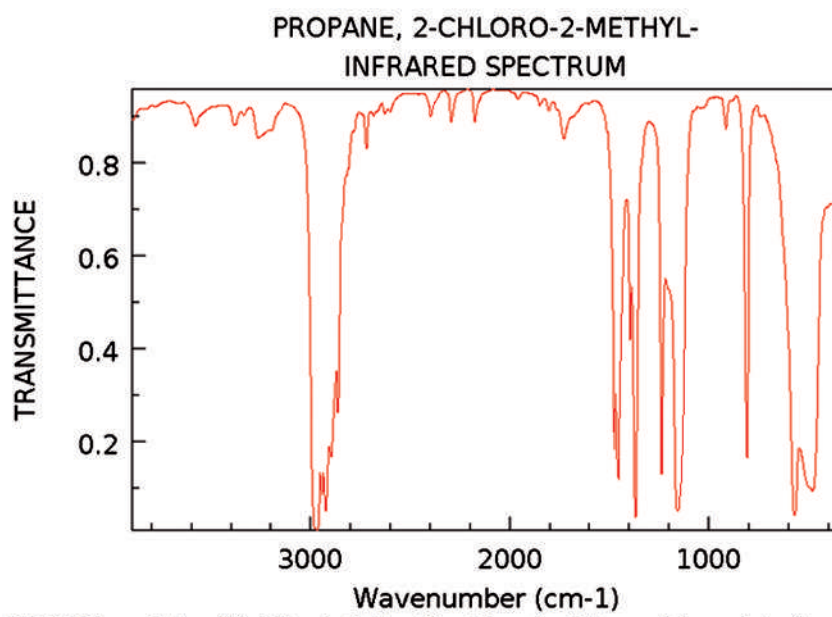
Παρατηρήσεις:

- (α) Η ψύξη του διαλύματος HCl είναι απαραίτητη, καθώς μειώνει το σχηματισμό του προϊόντος απόσπασσης (CH₃)₂C=CH₂, μεθυλοπροπενίου ή ισοβουτυλενίου (παραπροϊόν).
- (β) Η υδατική στρώδα εξακολουθεί να είναι πολύ όξινη.
- (γ) Προσοχή στην ανακίνηση, έκλυση CO₂.
- (δ) Αν δεν ξηρανθεί καλά, τότε κατά την απόσταξη θα προκύψουν ατμοί HCl λόγω υδρόλυσης του *t*-BuCl.
- (ε) Μετράται ο δείκτης διάθλασης του προϊόντος. Επίσης, λαμβάνεται το φάσμα IR αυτού και συγκρίνεται με το αντίστοιχο της *t*-βουτανόλης. Καταγράφονται, επίσης, τα φάσματα IR, ¹H NMR και MS του προϊόντος.

Ερωτήσεις:

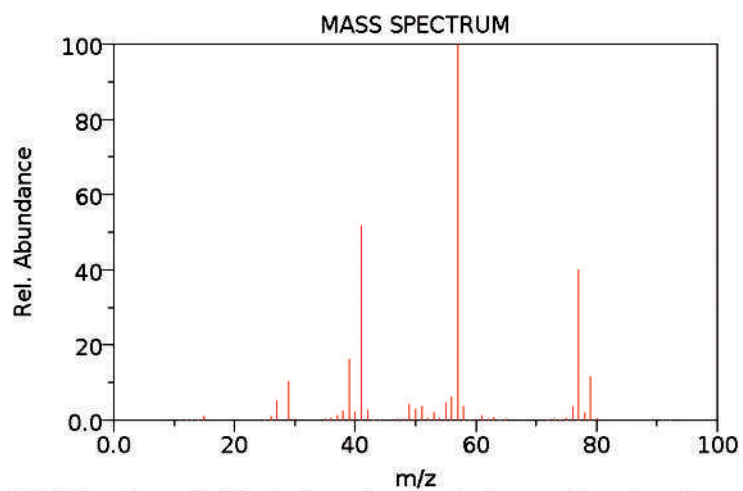
1. Γιατί η υποκατάσταση αυτή γίνεται με μηχανισμό S_N1;

Φάσματα



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

IR φάσμα *t*-βουτυλοχλωριδίου



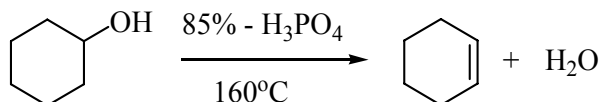
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

MS φάσμα *t*-βουτυλοχλωριδίου

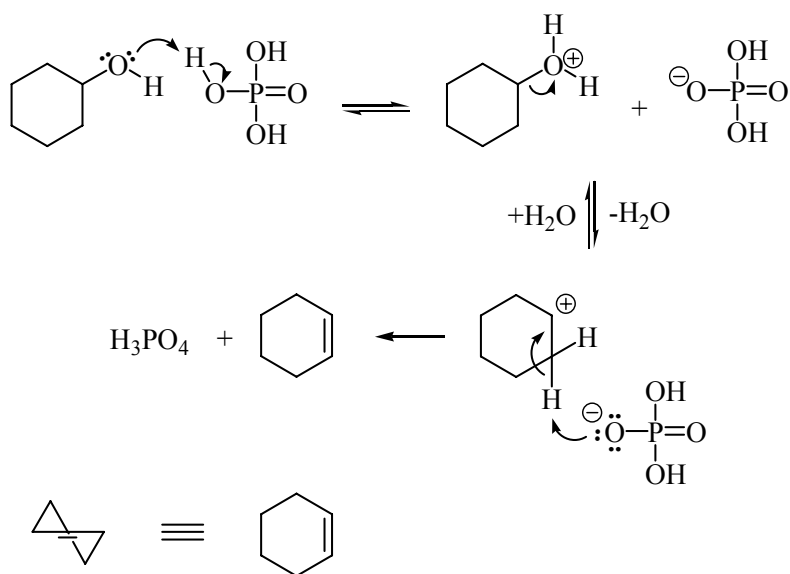
3. Κυκλοεξένιο

C_6H_{10} , M.B. = 82.14, σ.ζ. = 83°C, d = 0.811 g/ml, $n_D^{20} = 1.446$

Αντίδραση: E₁-απόσπασης



Μηχανισμός:



Αντιδραστήρια:

κυκλοεξανόλη (M.B.=100.16, σ.ζ. = 160-161°C, d = 0.948 g/ml, $n_D^{20} = 1.465$)

φωσφορικό οξύ H_3PO_4 85% wt/v, (M.B. = 98.00, d = 1.685 g/ml)

θειικό νάτριο ως ξηραντικό.

Μέθοδος παρασκευής:

Μίγμα 11.6 g (12 ml, 0.15 mol) κυκλοεξανόλης και 35.5 g (21 ml, 0.36 mol) 85% H_3PO_4 ¹ φέρεται σε σφαιρική φιάλη των 100 ml. Στη φιάλη προσαρμόζεται πλάγιος ψυκτήρας και επίθεμα συλλογής αποστάγματος το οποίο συνδέεται με μικρή σφαιρική φιάλη των 50 ml (ψυχόμενη με παγόλουτρο) και προστασία με σωλήνα χλωριούχου ασβεστίου. Το μίγμα θερμαίνεται σε ελαιόλουτρο και το απόσταγμα συλλέγεται με αργό ρυθμό (μία σταγόνα/2-3

δευτερόλεπτα) στο ψυχόμενο υποδοχέα.⁽ⁱ⁾ Στη συνέχεια το απόσταγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη, και αφού απομακρυνθεί η κάτω υδατική φάση², η πάνω φάση του κυκλοεξενίου ξηραίνεται αναδεύοντας για 8 ώρες με περίπου 2 g Na₂SO₄. Ακολουθεί απομάκρυνση του ξηραντικού με διήθηση από πτυχωτό ηθμό σε σφαιρική φιάλη των 50 ml. Το προϊόν υπόκειται σε απλή απόσταξη με πολλαπλό επίθεμα συλλογής αποστάγματος εφοδιασμένο με σωλήνα CaCl₂. Στη συνέχεια σε φιάλη συλλογής αποστάγματος που ψύχεται ταυτόχρονα σε παγόλουτρο, αποστάζεται το κυκλοεξένιο στους 83°C. Η αναμενόμενη απόδοση του κυκλοεξενίου είναι περίπου 80%.

Υπολογίστε την απόδοση (%), μετρήστε με ακρίβεια το δείκτη διάθλασης και καταγράψτε τα φάσματα IR, ¹H NMR και MS του προϊόντος.

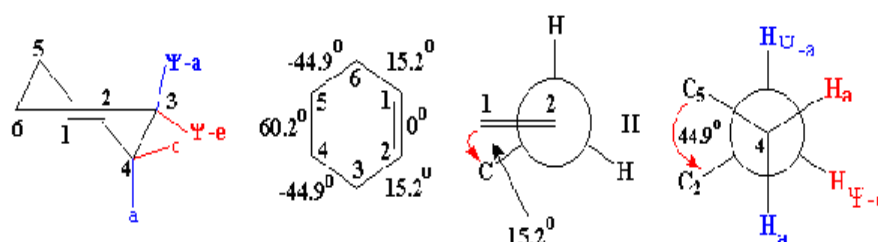
Επεξηγήσεις:

(i) Το κυκλοεξένιο σχηματίζει με το νερό αζεotropικό ελάχιστου και αποστάζει σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σ.ζ. αυτού. (90% κυκλοεξένιο - 10% H₂O, σ.ζ. 71°C)

(ii) Διαμόρφωση του κυκλοεξενίου

Το κυκλοεξένιο υιοθετεί μια διαμόρφωση ψευδοανακλίντρου (ημι-καρέκλας) με ενέργεια αντιστροφής 5.3 kcal/mol. (για το κυκλοεξάνιο είναι περίπου 11 kcal/mol). Τα άτομα του άνθρακα 1, 2, 3 και 6 βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ο ένας άνθρακας είναι πάνω από το επίπεδο και ο άλλος κάτω από αυτό. Στα 4-υποκατεστημένα παράγωγα η ισημερινή διαμόρφωση είναι σταθερότερη, εντούτοις, η διαμορφωτική ενέργεια είναι συνήθως μικρότερη (κατά περίπου 50%) από αυτή του κυκλοεξανίου. Στα 3-υποκατεστημένα παράγωγα (αλλυλικά παράγωγα) οι υπάρχουσες μεσομερείς (mesomeric) δομές μπορούν να είναι υπεύθυνες για τη ροπή που εμφανίζουν οι ηλεκτροαρνητικοί υποκαταστάτες για την κατάληψη μιας ψευδοαξονικής θέσης.

ΨΕΥΔΟΑΝΑΚΛΙΤΡΟ ΚΥΚΛΟΕΞΕΝΙΟ, ΔΙΕΔΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ



(iii) Μηχανισμός της αντίδρασης

Ο μηχανισμός αφυδάτωσης της κυκλοεξανόλης (βλέπε παραπάνω μηχανισμό) περιλαμβάνει πιθανότητα το σχηματισμό του αντίστοιχου καρβοκατιόντος. Επειδή η OH ομάδα είναι κακή αποχωρούσα ομάδα, μια αλκοόλη μπορεί καλύτερα να αφυδατωθεί μόνο εάν η υδροξυλομάδα μετατραπεί σε μια καλή αποχωρούσα ομάδα. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί, είναι να πρωτονιωθεί. Έτσι το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την πρωτονίωση της υδροξυλομάδας και

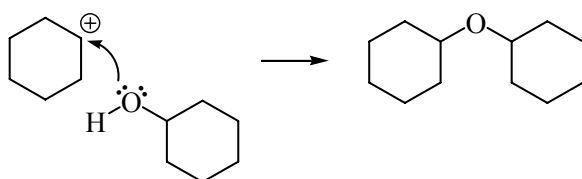
την μετατροπή της σε μια καλή αποχωρούσα -OH_2^+ ομάδα. Στο δεύτερο στάδιο, αποσπάται νερό με σχηματισμό ενός καρβοκατιόντος.

Το καρβοκατιόν αυτό μπορεί να αντιδράσει ως ακολούθως:

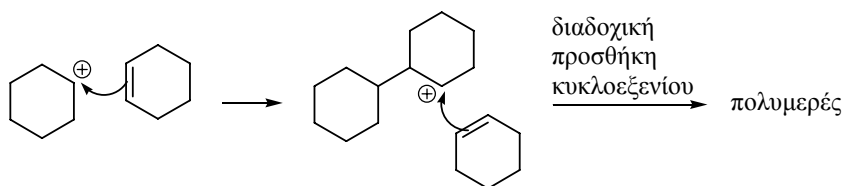
(α) Με απόσπαση ενός γειτονικού πρωτονίου να σχηματιστεί το κυκλοεξένιο.

(β) Με νερό σχηματίζοντας κυκλοεξανόλη, δηλαδή το αρχικό αντιδραστήριο (*σημειώστε ότι όλα τα στάδια αυτής της αντίδρασης είναι αντιστρεπτά*).

(γ) Να αντιδράσει με κυκλοεξανόλη προς σχηματισμό δικυκλοεξυλοαιθέρα. (Ο δικυκλοεξυλοαιθέρας είναι ένα πιθανό παραπροϊόν αφυδάτωσης της κυκλοεξανόλης. Δεν διαλύεται στο νερό και πιθανόν να υπάρχει στο πρώτο απόσταγμα. Με την δεύτερη απόσταξη ο αιθέρας αυτός απομακρύνεται).



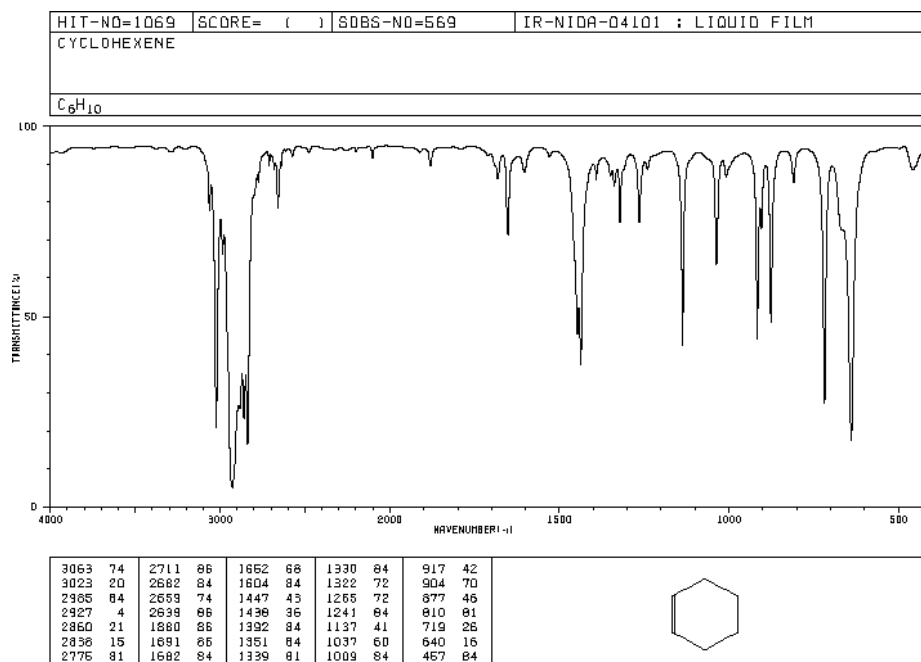
(δ) Να αντιδράσει με ένα μόριο κυκλοεξενίου και να δώσει νέο κατιόν, το οποίο ακολούθως αντιδρά με άλλο μόριο κυκλοεξενίου, κ.ο.κ., με τελικό προϊόν ένα πολυμερές.



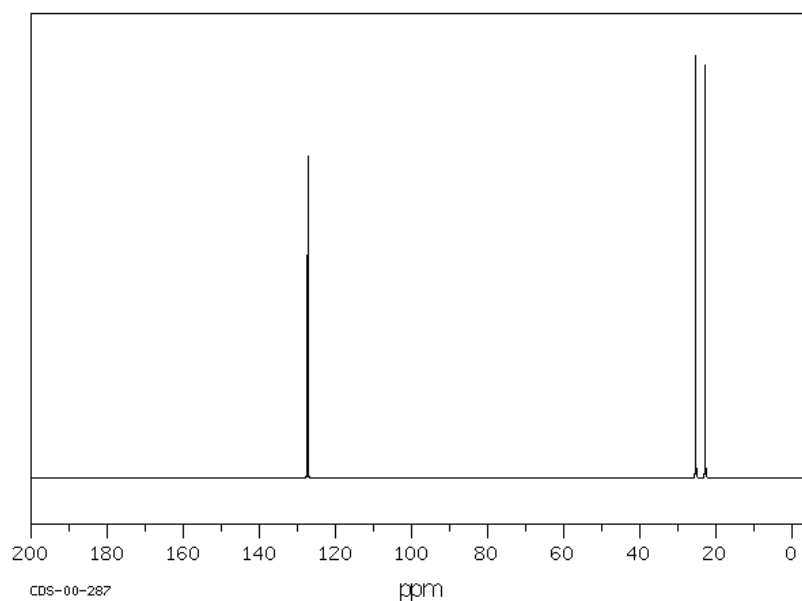
Ερωτήσεις:

1. Θα μπορούσε το H_3PO_4 να αντικατασταθεί από HCl , HNO_3 ή H_2SO_4 ;
2. Από τι αποτελείται η κάτω φάση του πρώτου αποστάγματος;

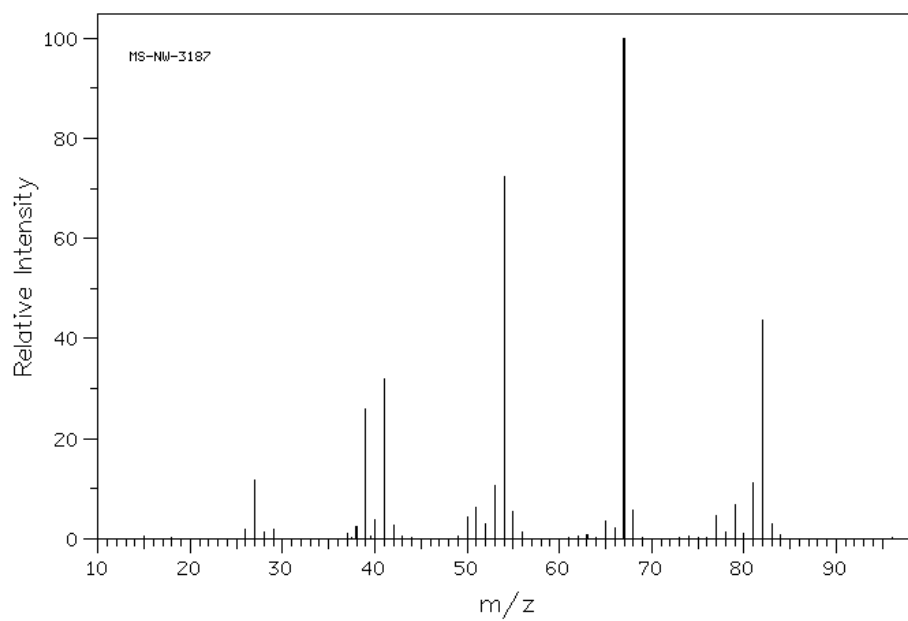
Φάσματα



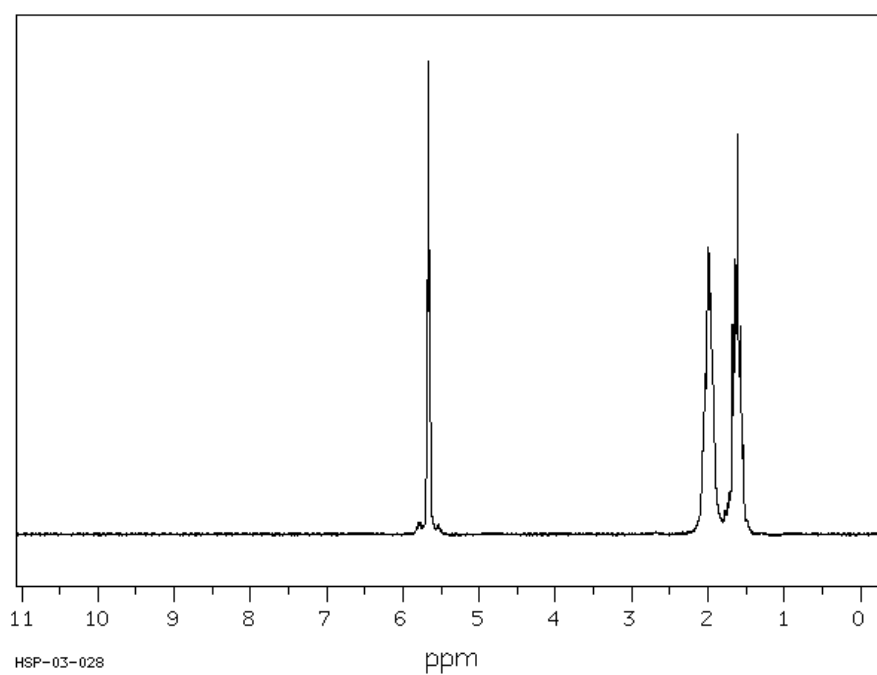
IR φάσμα κυκλοεξενίου



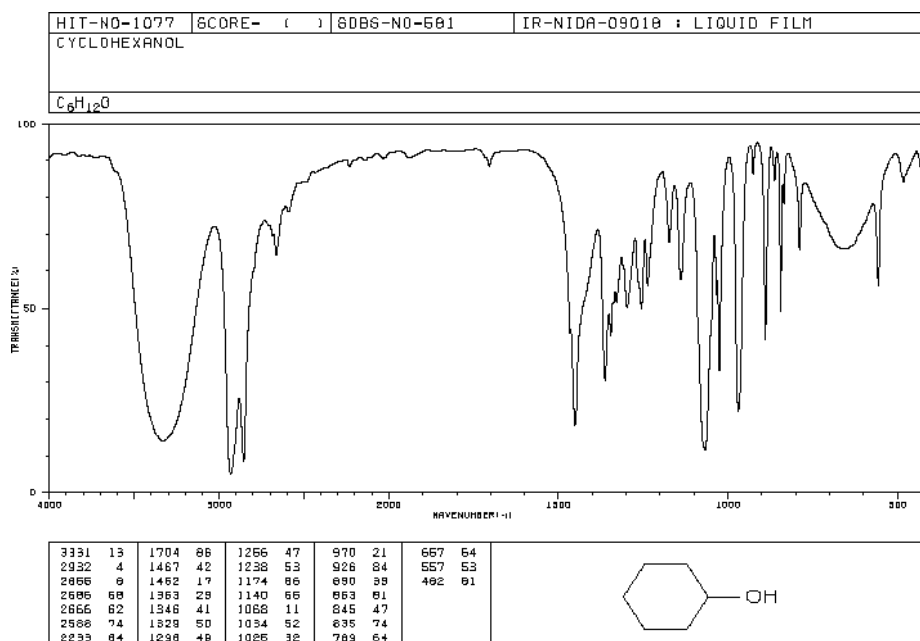
¹³C-NMR φάσμα κυκλοεξενίου



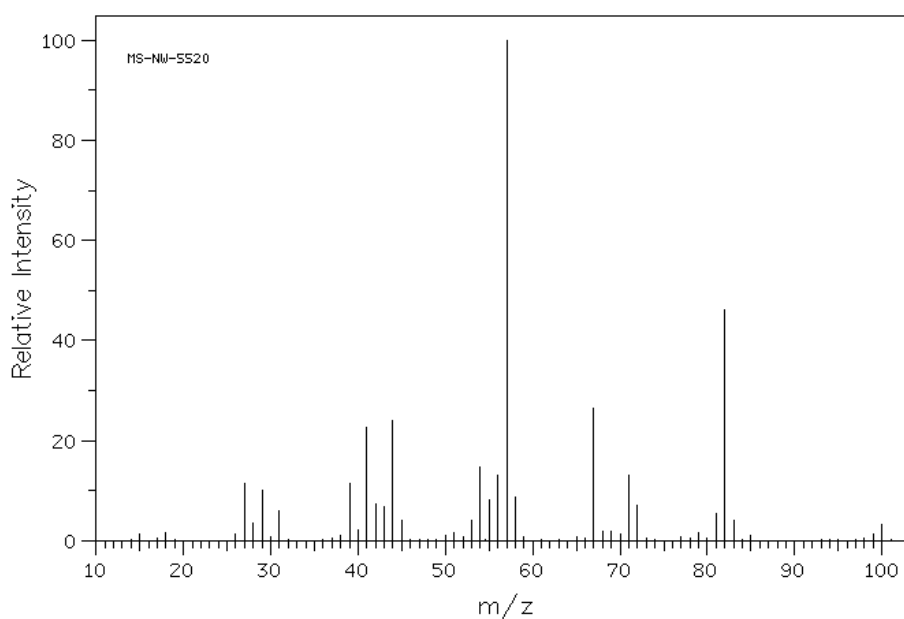
MS φάσμα κυκλοεξενίου



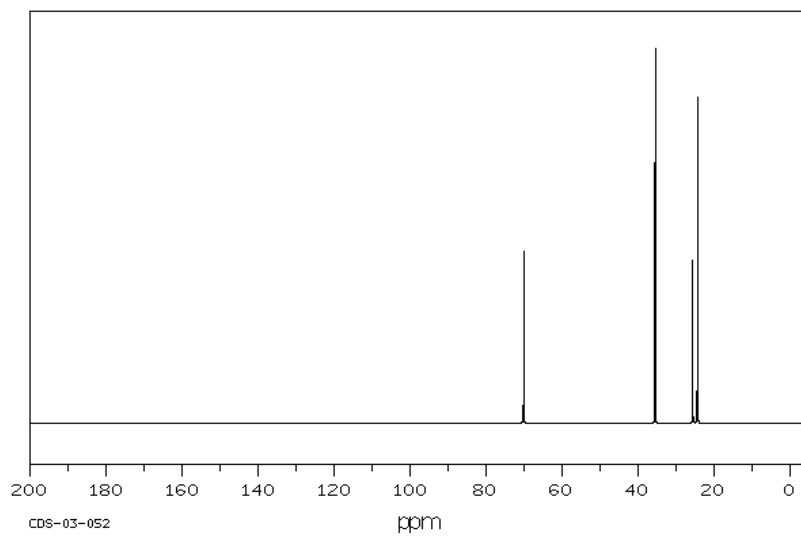
¹³C-NMR φάσμα κυκλοεξενίου



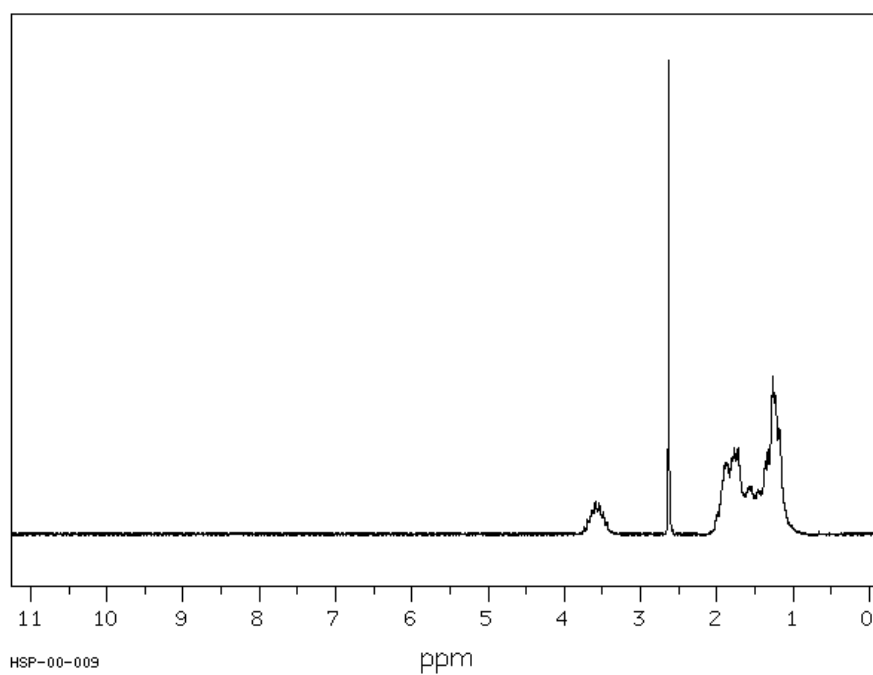
IR φάσμα κυκλοεξανόλης



MS φάσμα κυκλοεξανόλης



¹³C-NMR φάσμα κυκλοεξανόλης

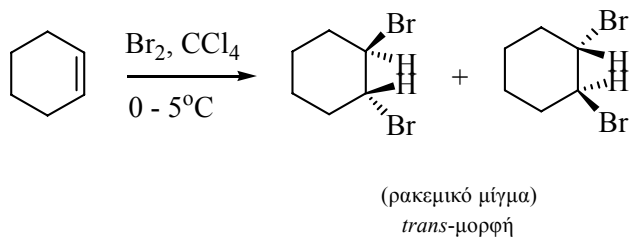


¹H-NMR φάσμα κυκλοεξανόλης

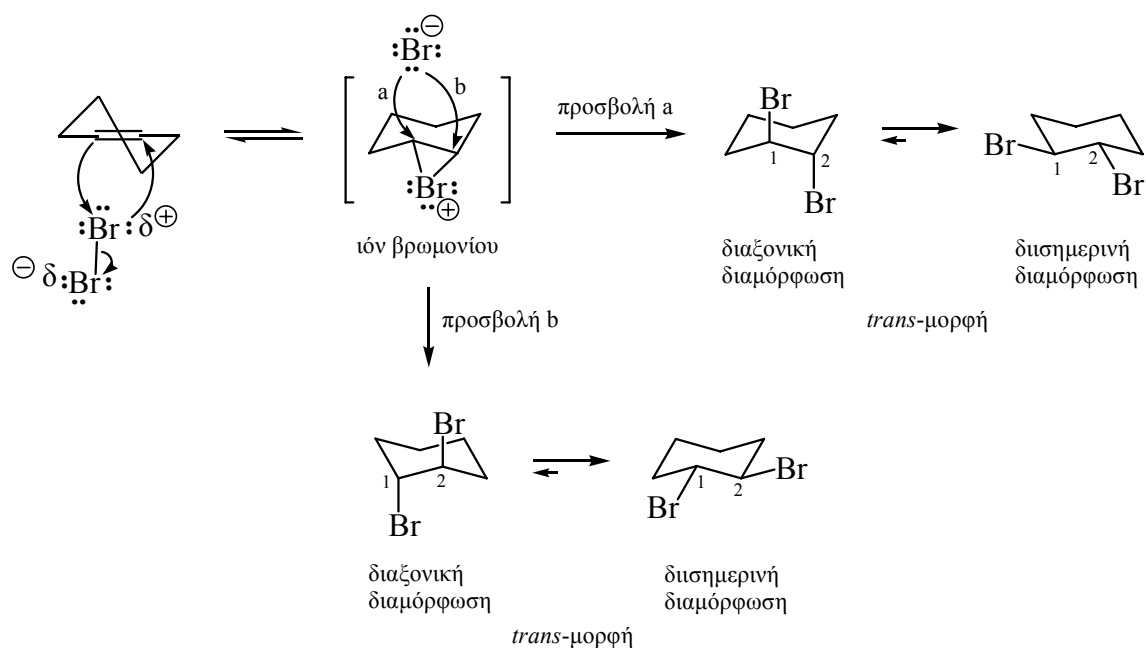
4. *trans*-1,2-Διβρωμοκυκλοεξάνιο

$C_6H_{10}Br_2$, M.B. = 241.95, σ.ζ. = 96°C/11 Torr, σ.ζ. = 145°C/100 Torr, d = 1.784 g/ml, n_D^{20} = 1.5515

Αντιδραση: Προσθήκη ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστηρίου σε αλκένιο



Μηχανισμός:



Επισημάνσεις:

Προσοχή! Ο τετραχλωράνθρακας είναι εν δυνάμει καρκινογόνος ένωση, η χρήση της πρέπει να γίνεται αποκλειστικά σε απαγωγό-εστία, φορώντας πάντοτε προστατευτικά γάντια.

Προσοχή! Το βρώμιο, όταν έλθει σε επαφή με το δέρμα, προκαλεί έντονα και οδυνηρά εγκαύματα. Οι ατμοί του προσβάλλουν τα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας δύσπνοια. Με το βρώμιο πρέπει να εργάζεται κανείς μόνον σε απαγωγό-εστία. Το βρώμιο δεν πρέπει να ζυγίζεται αλλά να ογκομετρείται σε ογκομετρικό κύλινδρο μέσα στην απαγωγό-εστία, φορώντας πάντοτε προστατευτικά γάντια.

Πρώτες βοήθειες: το σημείο του σώματος που προσβλήθηκε από βρώμιο πρέπει να πλένεται αμέσως με αιθανόλη, αραιό διάλυμα ανθρακικού νατρίου και άφθονο νερό. Έπειτα πρέπει ο παθών να βγει στον καθαρό αέρα.

Αντιδραστήρια:

κυκλοεξένιο (M.B. = 82.14, σ.ζ. = 83°C, d = 0.811 g/ml, $n_D^{20} = 1.446$)

τετραχλωροάνθρακας (M.B. = 153.82, σ.ζ. = 76-77°C, d = 1.594 g/ml, $n_D^{20} = 1.446$)

βρώμιο (M.B. = 159.81, σ.ζ. = 59°C, d = 3.119)

ανθρακικό κάλιο (M.B. = 138.21, σ.τ. = 891°C)

Μέθοδος παρασκευής:

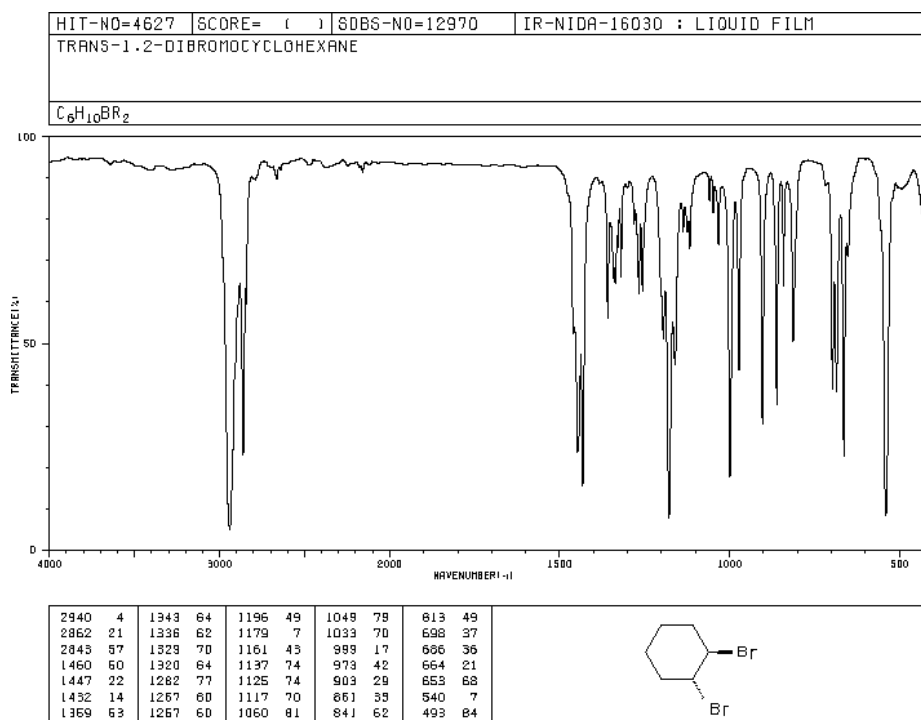
Διάλυμα 10 ml (0.1 mol = 8.22 g) κυκλοεξενίου σε 70 ml CCl₄ φέρεται σε δίλαιο ή τρίλαιο σφαιρική φιάλη των 250 ml που είναι εφοδιασμένη με σταγονομετρική χοάνη. Το μίγμα ψύχεται στους 0°C (παγόνερο) και στο ψυχρό μίγμα προστίθεται υπό ανάδευση προσεκτικά διάλυμα 4 ml (12.8 g, 0.08 mol)¹ βρωμίου (το βρώμιο μεταφέρεται με πιπέττα/roire μέσα σε απαγωγό-εσία) σε 8 ml CCl₄, έτσι ώστε η θερμοκρασία στη φιάλη να μην υπερβαίνει τους 5°C και να μην υπάρχει σε αυτήν περίσσεια βρωμίου που δεν αντέδρασε². Η ανάδευση συνεχίζεται μέχρι πλήρους αποχρωματισμού του Br₂. Στο μίγμα της αντιδράσεως προστίθενται 10 g άνυδρου K₂CO₃, το οποίο, μετά από περίπου 12 ώρες, διηθείται στον απαγωγό-εσία (προκειμένου να μειωθεί ο χρόνος ξήρανσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί KOH ή NaOH για περίπου 30 λεπτά). Μετά την απομάκρυνση του CCl₄ σε χαμηλή εξωτερική πίεση (περιστροφικός εξατμιστής ή απόσταξη κενού με χρήση υδραντλίας), το προϊόν αποστάζεται υπό κενό σ.ζ. = 96°C/11 Torr. Η απόδοση του *trans*-1,2-διβρωμοκυκλοεξανίου³ αναμένεται να είναι περίπου 80%.

Υπολογίστε την απόδοση (%), μετρήστε με ακρίβεια το σ.ζ. και καταγράψτε τα φάσματα IR, ¹H NMR και MS του προϊόντος.

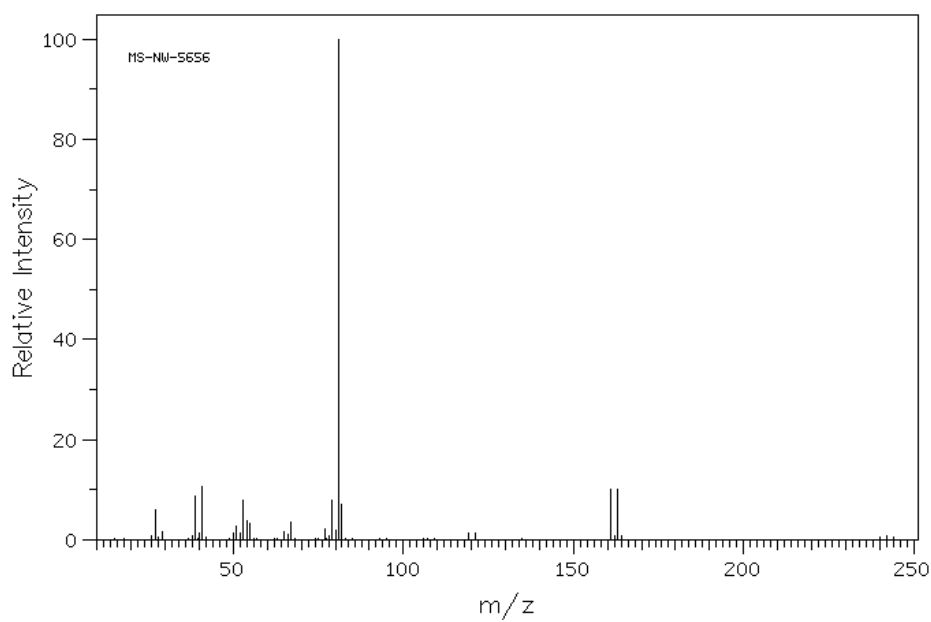
Ερωτήσεις:

1. Γιατί επιλέγεται αυτή τη στοιχειομετρία (1:0.8) κυκλοεξενίου/βρωμίου;
2. Ποιο χρώμα πρέπει να έχει το διάλυμα κατά τη διάρκεια της προσθήκης;
3. Πώς παρασκευάζεται το *cis*-1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο;

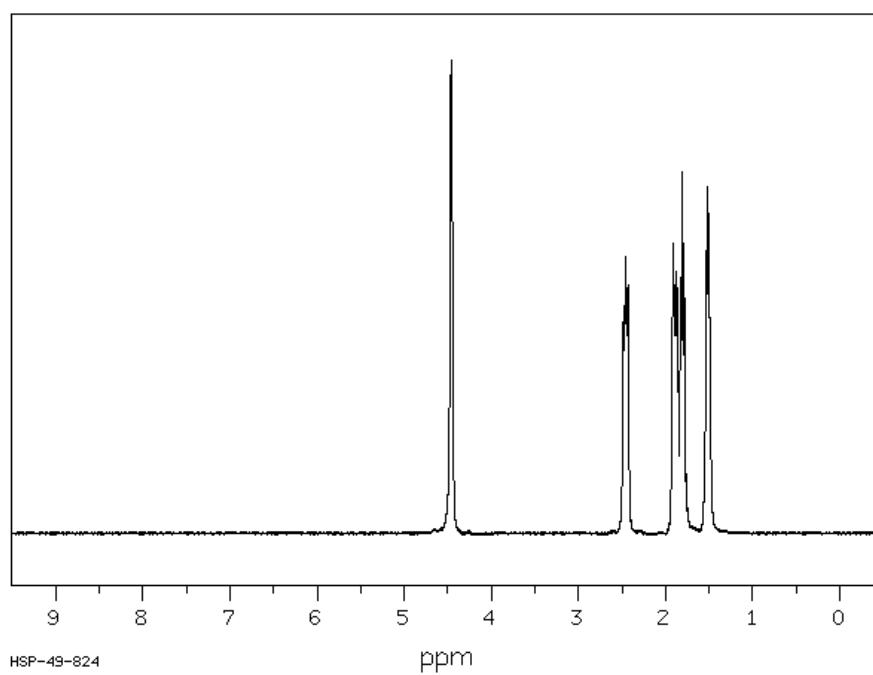
Φάσματα



IR φάσμα *trans*-1,2-διβρωμοκυκλοεξανίου



MS φάσμα *trans*-1,2-διβρωμοκυκλοεξανίου



HSP-49-824

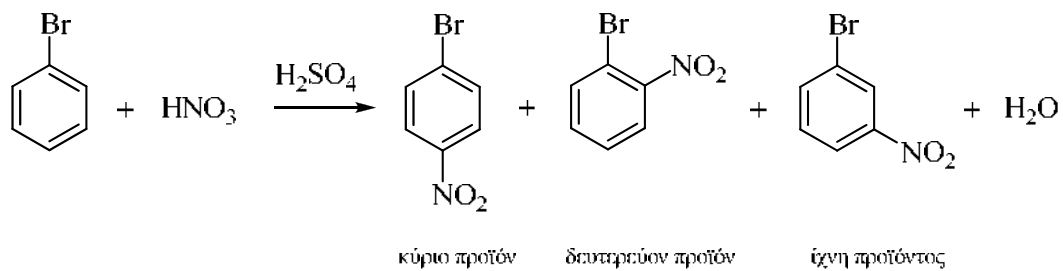
ppm

^1H -NMR φάσμα *trans*-1,2-διβρωμοκυκλοεξανίου

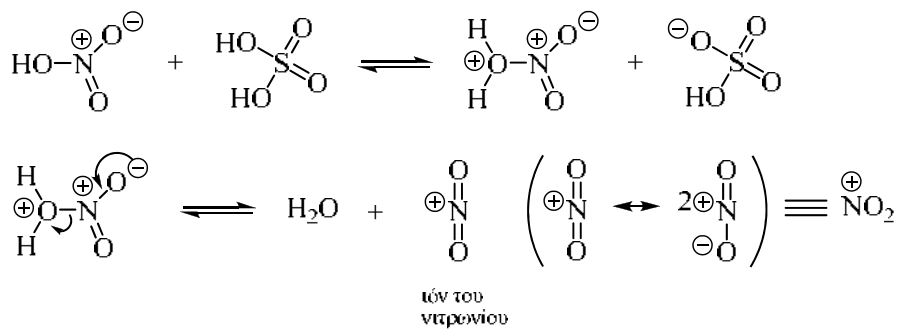
5. *p*-Βρωμονιτροβενζόλιο

4-BrC₆H₄NO₂, M.B. = 202.01, σ.τ. = 124-126°C

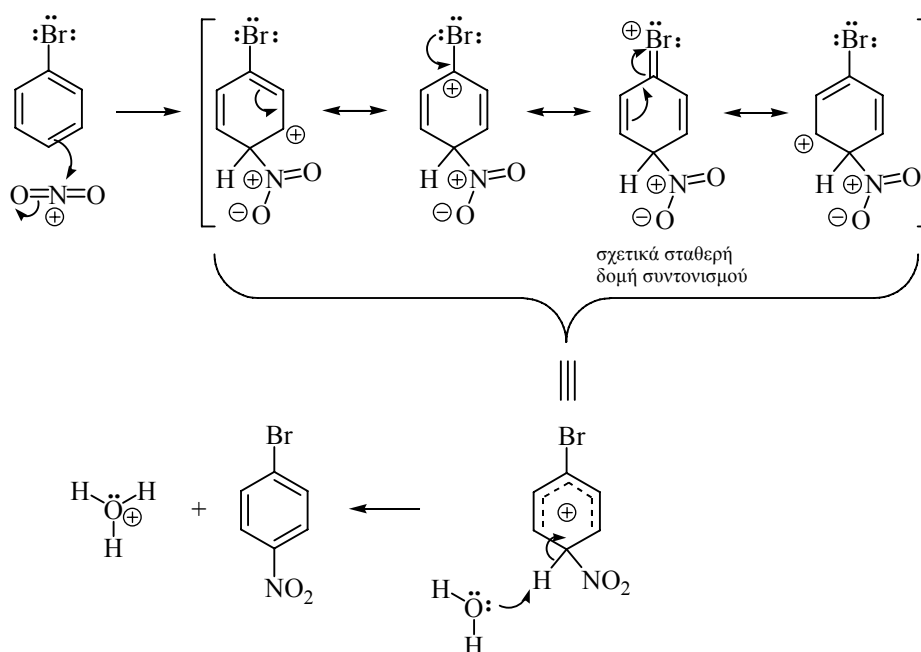
Αντίδραση: Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση (νίτρωση)



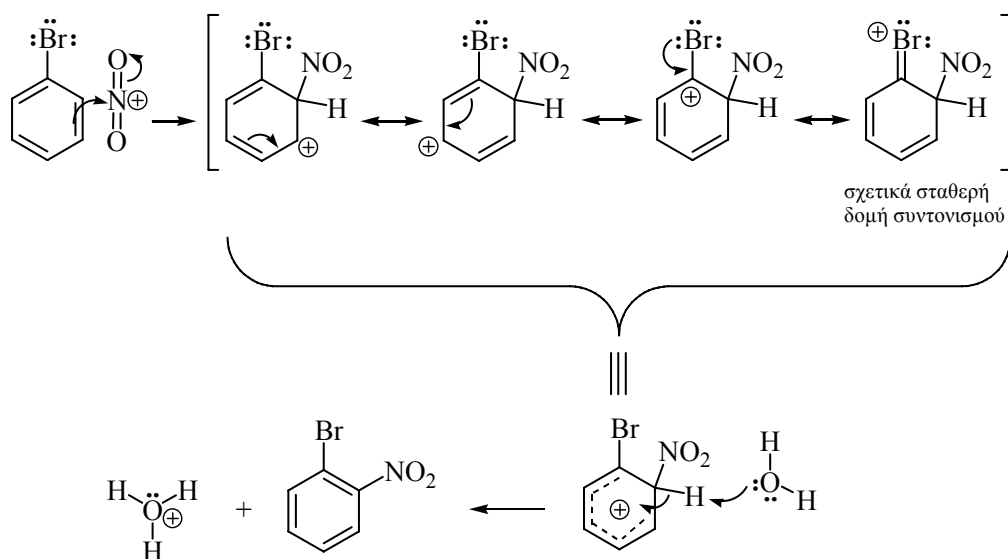
Μηχανισμός:



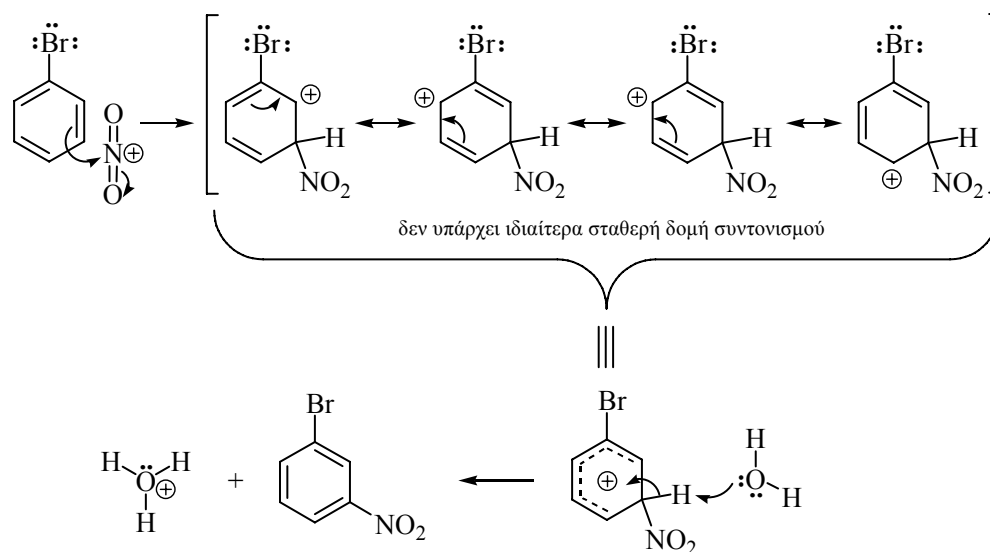
Παρα-προσβολή του ιόντος νιτρωνίου στο βρωμοβενζόλιο:



Ορθο- προσβολή του ιόντος νιτρωνίου στο βρωμοβενζόλιο:



Μετα- προσβολή του ιόντος νιτρωνίου στο βρωμοβενζόλιο:



Σημείωση: Το σύμβολο "□" στα παραπάνω σχήματα υποδεικνύει την ισοδυναμία.

Επισημάνσεις:

Προσοχή!: το πυκνό HNO_3 και ειδικά το ατμίζον HNO_3 αντιδρούν με έκρηξη με πολλά οργανικά αντιδραστήρια. Προστίθεται το H_2SO_4 (πιο πυκνό) στο HNO_3 (πιο αραιό) ώστε να παραμείνει υπό έλεγχο η εξώθερμη αντίδραση. Οι ατμοί προσβάλλουν το αναπνευστικό σύστημα και προκαλούνται σοβαρά εγκαύματα στο δέρμα. Σε μικρές συγκεντρώσεις το νιτρικό οξύ προσβάλλει το δέρμα χρωματίζοντάς το κίτρινο (αντίδραση ξανθοπρωτεΐνης).

Πρώτες βοήθειες: Το σημείο του σώματος που έχει προσβληθεί πρέπει να πλυθεί με αρκετό H_2O και σαπουνί ή κεκορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Πυκνό H_2SO_4 : βλέπε Παρασκεύασμα 1.

Αντιδραστήρια:

πυκνό θειικό οξύ 95-98% wt/v (M.B. = 98.08, σ.ζ. = $\sim 290^\circ\text{C}$, $d = 1.840 \text{ g/ml}$)

πυκνό νιτρικό οξύ 68-70% wt/v (M.B. = 63.01, σ.ζ. = 120.5°C , $d = 1.41 \text{ g/ml}$)

βρωμοβενζόλιο (M.B. = 157.01, σ.ζ. = 156°C , $d = 1.491 \text{ g/ml}$, $n_D^{20} = 1.559$)

μεθανόλη ως διαλύτης ανακρυστάλλωσης

Μέθοδος παρασκευής:

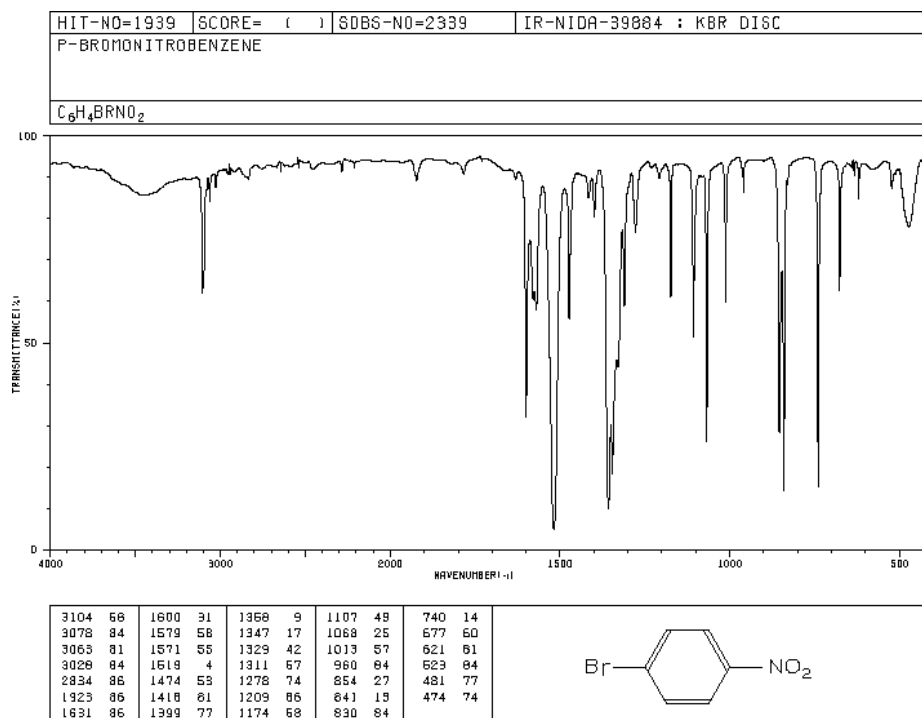
Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml που περιέχει 10 ml (14.2 g, 0.15 mol) πυκνού HNO_3 προστίθενται διαμέσου ενός σταγονομετρικού χωνιού αργά και με ανάδευση 10 ml (18.5 g, 0.19 mol) ψυχόμενου πυκνού H_2SO_4 ¹. Η ανάμιξη είναι εξώθερμη. Αφού το μίγμα ψυχθεί στη θερμοκρασία δωματίου, η φιάλη συνδέεται με κάθετο ψυκτήρα και δια μέσου αυτού προστίθενται 5.5 ml (8 g, 51 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ σε διάστημα 15 λεπτών, σε μικρές ποσότητες των 1-2 ml. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης, το ετερογενές μίγμα της εξώθερμης αντίδρασης αναδεύεται ισχυρά, ενώ η θερμοκρασία κυμαίνεται στους περίπου 60°C . Όταν η θερμοκρασία σταματήσει να ανεβαίνει (λόγω αντιδράσεως), το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται επί 1/2 ώρα στους 60°C (ή αφήνεται ~ 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου). Ακολούθως, αφού το μίγμα ψυχθεί, αποχύνεται υπό ανάδευση σε περίπου 100 ml ψυχρού ύδατος (παγόνερο). Το αποβαλλόμενο *p*-νιτροβρωμοβενζόλιο, διηθείται, εκπλύνεται με άφθονο κρύο νερό και ξηραίνεται στον ηθμό. Ανακρυσταλλώνεται από μεθανόλη².

Υπολογίστε την απόδοση (%), περιγράψτε κρυσταλλική μορφή και χρώμα, μετρήστε με ακρίβεια το σ.τ. και καταγράψτε τα φάσματα IR, ^1H NMR και MS του *p*-βρωμονιτροβενζολίου.

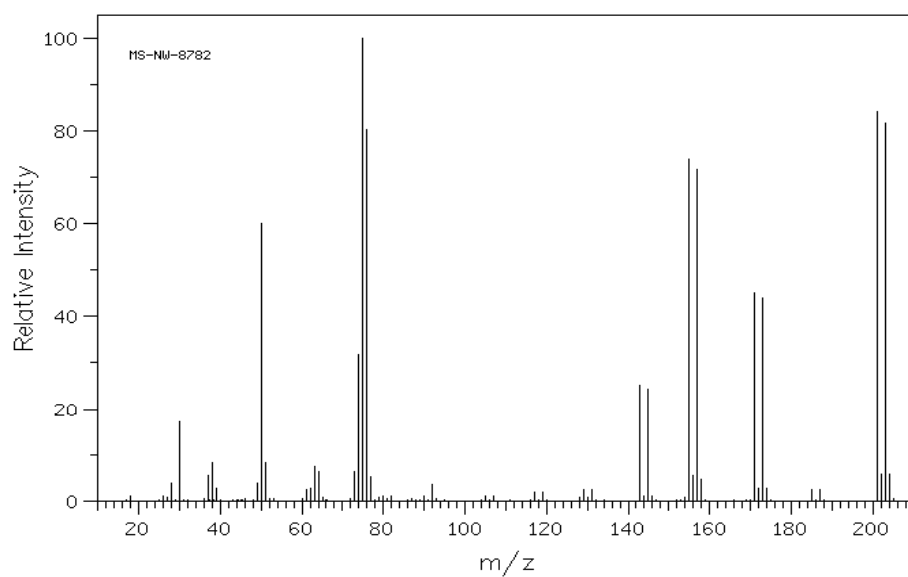
Ερωτήσεις:

1. Γιατί προστίθεται το H_2SO_4 στο HNO_3 και δεν γίνεται το αντίθετο;
2. Γιατί πρέπει οπωσδήποτε να γίνει ανακρυστάλλωση;

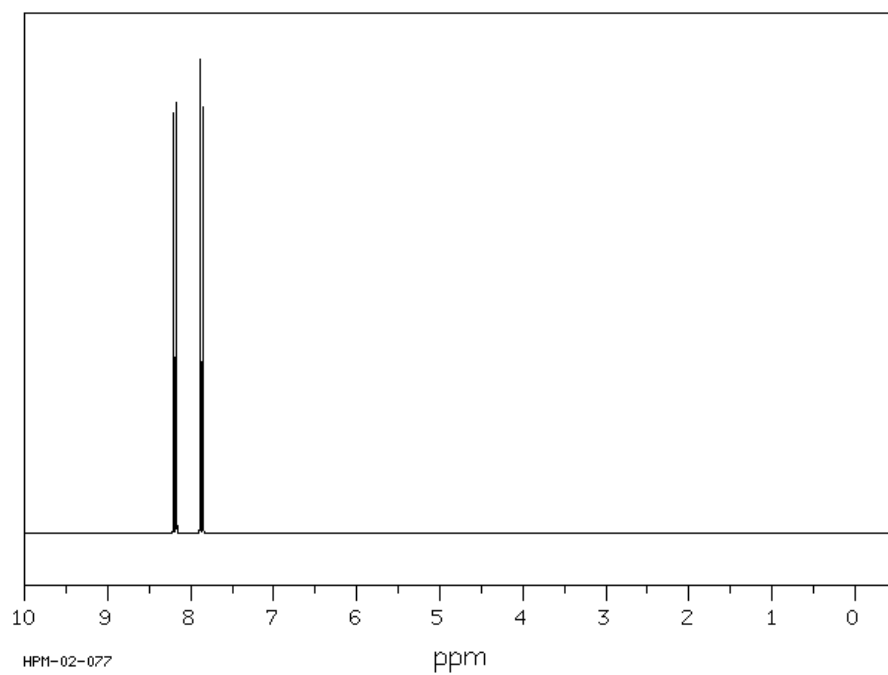
Φάσματα



IR φάσμα *p*-βρωμονιτροβενζολίου



MS φάσμα *p*-βρωμονιτροβενζολίου



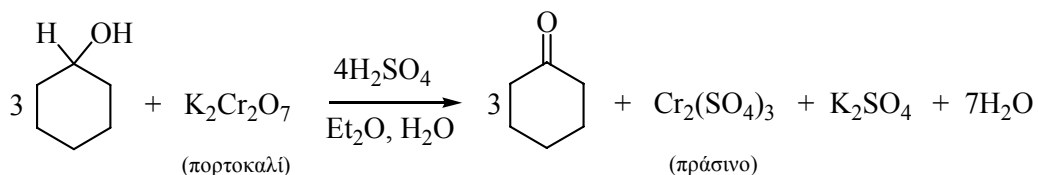
HPM-02-077

^1H -NMR φάσμα *p*-βρωμονιτροβενζολίου

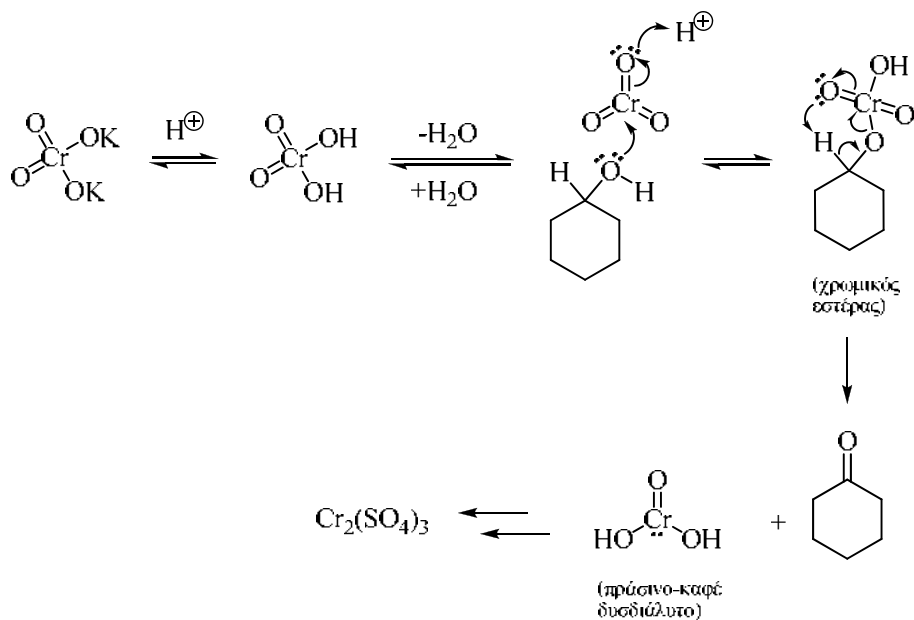
6. Κυκλοεξανόνη

$C_6H_{10}O$, M.B. = 98.14, σ.ζ. = 155°C, d = 0.947 g/ml, n_D^{20} = 1.450

Αντίδραση: Οξειδωση δευτεροταγούς αλκοόλης σε κετόνη



Μηχανισμός¹:



Επισημάνσεις:

Προσοχή!: για το πυκνό H_2SO_4 βλέπε Άσκηση 1

Αντιδραστήρια:

κυκλοεξανόλη (M.B. = 100.16, σ.ζ. = 160-161°C, d = 0.948 g/ml, n_D^{20} = 1.465),

διαιθυλαιθέρας (Προσοχή: σ.ζ. = 35°C)

διχρωμικό κάλιο (M.B. = 294.2)

πυκνό θειικό οξύ 95-98% (M.B. = 98.08)

όξινο ανθρακικό νάτριο (M.B. = 84.0)

θειικό νάτριο ως ξηραντικό

Μέθοδος παρασκευής:

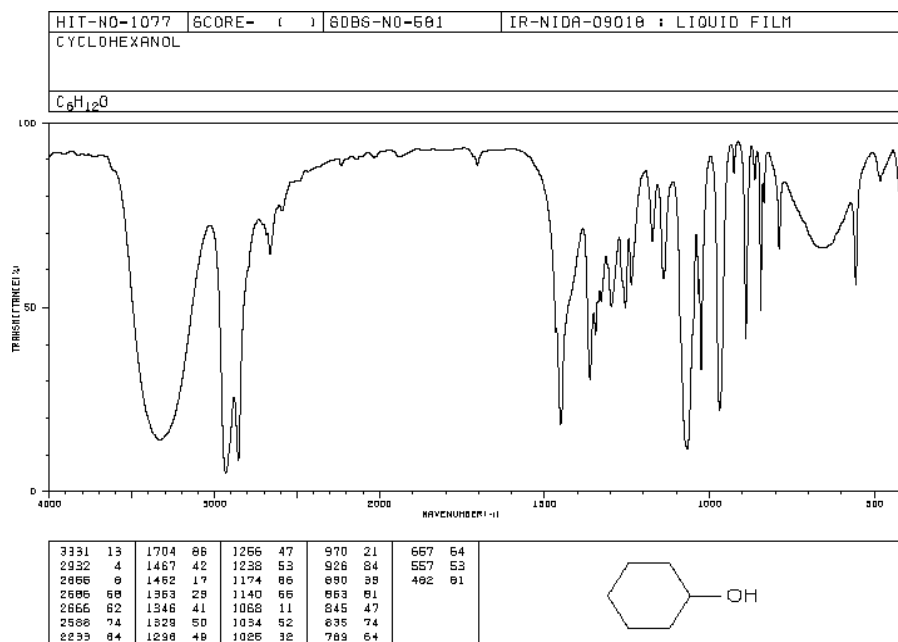
Σε μία τρίλιαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml φέρονται 10g (10.1 ml, 99 mmol) κυκλοεξανόλης¹ διαλυμένα σε 70 ml αιθέρα. Με τη βοήθεια σταγονομετρικής χοάνης προστίθεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου² και σε διάστημα 15 min 10g (0.034 mol) $K_2Cr_2O_7$ διαλυμένα σε διάλυμα 15 ml πυκνού H_2SO_4 και 70 ml ύδατος. Μετά την προσθήκη των αντιδραστηρίων το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται για 2 ώρες σε θ. δ., ανακινώντας κατά διαστήματα τη φιάλη. Το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και διαχωρίζεται η οργανική φάση από την υδατική. Η τελευταία εκπλύνεται με αιθέρα (3×25 ml), οι οργανικές φάσεις συνενώνονται, ακολουθεί έκπλυση διαδοχικά με 30 ml κεκορεσμένο διάλυμα $NaHCO_3$ ³ και 50 ml H_2O , διήθηση από πτυχωτό ηθμό και ξήρανση με $\sim 5g$ Na_2SO_4 . Μετά την απομάκρυνση του ξηραντικού μέσου με διήθηση, απομακρύνεται ο αιθέρας στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα υποβάλλεται σε κλασματική απόσταξη υπό κενό. Το προϊόν αποστάζει στα 15 Torr, περίπου στους 45°C.

Υπολογίστε την απόδοση (%), περιγράψτε κρυσταλλική μορφή και χρώμα, μετρήστε με ακρίβεια το σ.ζ., το δείκτη διάθλασης και καταγράψτε τα φάσματα IR, 1H NMR και MS του προϊόντος.

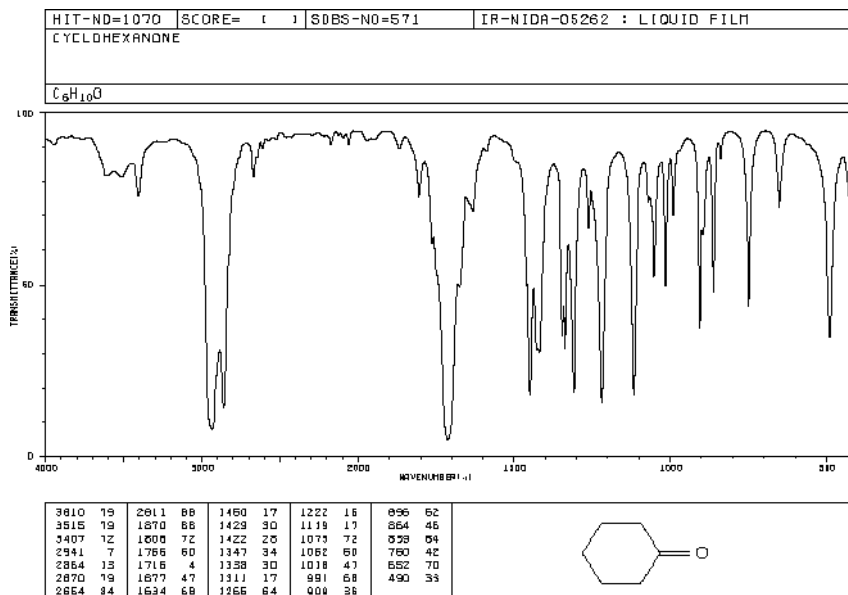
Ερωτήσεις:

1. Ποιες θα ήταν οι αντιδράσεις του μηχανισμού της οξειδώσεως, αν αντί κυκλοεξανόλης είχατε ισοπροπανόλη;
2. Γιατί πρέπει η αντίδραση να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου;
3. Γιατί διενεργείται η έκπλυση αυτή με $NaHCO_3$;

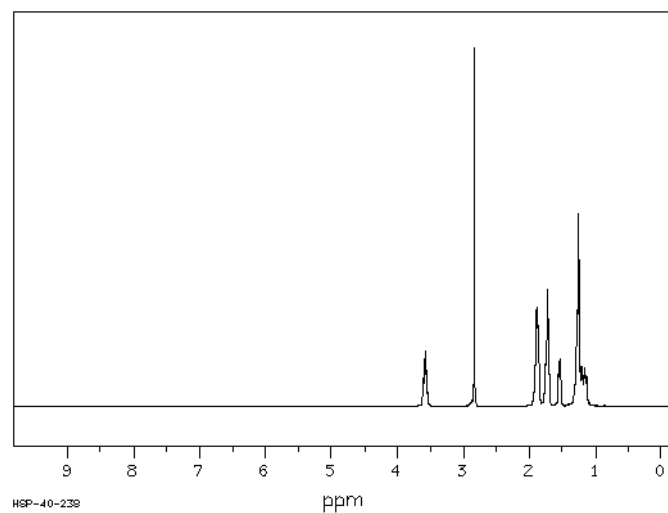
Φάσματα:



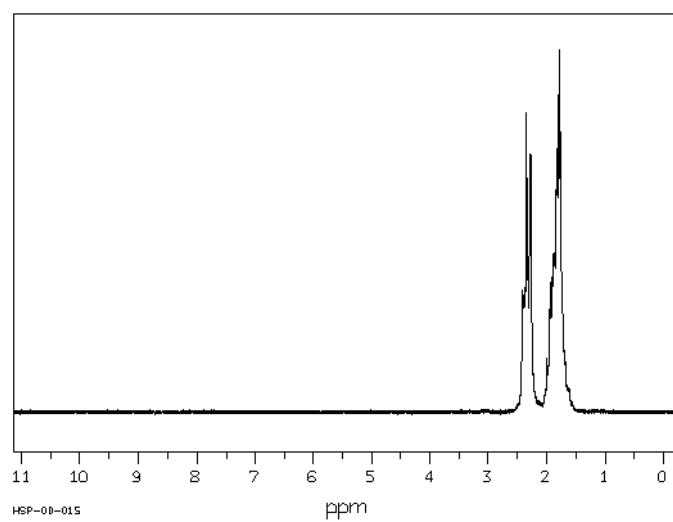
Φάσμα IR κυκλοεξανόλης



Φάσμα IR κυκλοεξανόνης



Φάσμα ¹H-NMR κυκλοεξανόλης



Φάσμα ¹H-NMR κυκλοεξανόνης

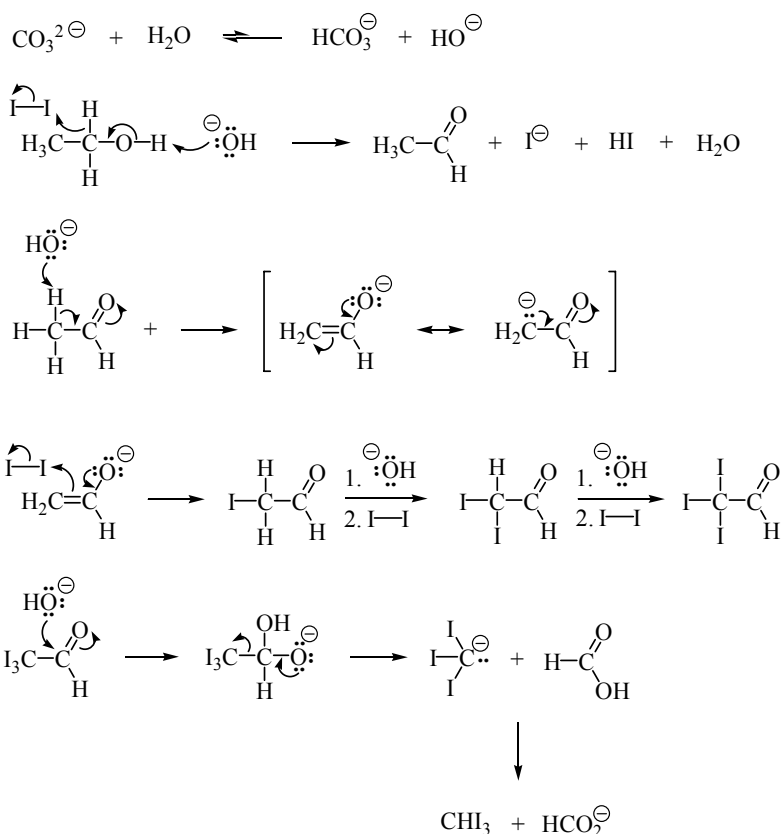
7. Ιωδοφόρμιο

CHI_3 , M.B. = 393.7, σ.τ. = 119°C

Αντίδραση: Αλοφορμική αντίδραση (Αντίδραση Einhorn)^{1, 2, (i), (ii)}



Μηχανισμός:



Αντιδραστήρια:

ένυδρο ανθρακικό νάτριο (M.B. = 285.99) ή άνυδρο ανθρακικό νάτριο (M.B. = 105.99)

ιώδιο (M.B. = 253.81, σ.τ. = 113°C)

95% αιθανόλη (M.B. = 46.07, σ.ζ. = 78.15°C, d = 0.8 g/ml)

Μέθοδος παρασκευής:

Σε τριλάιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml που είναι εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και θερμόμετρο φέρονται 100 ml νερού, 12.5 ml (10 g, 0.20 mol) 95% αιθανόλης και 20 g (0.07 mol) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ή 7.4 g (0.07 mol) άνυδρου Na_2CO_3 . Το διάλυμα θερμαίνεται στους 60-70°C και προστίθενται σταδιακά σε μικρές δόσεις 10.1 g (0.04 mol) κονιοποιημένου ιωδίου, ενώ στη διάρκεια της αντίδρασης η θερμοκρασία διατηρείται στους 60-70°C. Κάθε προσθήκη

ιωδίου προκαλεί έντονο χρωματισμό του διαλύματος, ενώ νέα προσθήκη γίνεται μόνο μετά τον πλήρη αποχρωματισμό της αντίδρασης, δηλαδή μετά την πλήρη αντίδραση του ιωδίου. Αφού προστεθεί όλο το ιώδιο και έχει αποχρωματιστεί το μίγμα της αντίδρασης,^(a) αφήνεται να κρυώσει, ενώ αναδεύεται συνεχώς για καλύτερη κρυστάλλωση του προϊόντος. Ακολούθως, το ίζημα του ιωδοφορμίου διηθείται σε χωνί Büchner με αντλία κενού βρύσης, εκπλύνεται προσεκτικά με παγόνερο, έως ότου το νερό εκπλύσεως να μη δίνει με AgNO_3 θετική αντίδραση ιωδιούχων ιόντων, ξηραίνεται στον αέρα και ανακρυσταλλώνεται από αιθανόλη. Το διήθημα περιέχει μυρμηκικό νάτριο³.

Υπολογίστε την απόδοση (%), περιγράψτε κρυσταλλική μορφή και χρώμα, μετρήστε με ακρίβεια το σ.τ. και καταγράψτε τα φάσματα IR, ^1H NMR και MS του ιωδοφορμίου.

Παρατηρήσεις:

(α) Εάν περίπου 15 λεπτά μετά την προσθήκη όλου του ιωδίου δεν αποχρωματιστεί το διάλυμα της αντίδρασης, μπορούν να προστεθούν μερικές σταγόνες αιθανόλης.

Επεξηγήσεις:

(i) Μεθυλοκετόνες ή αλκοόλες με μία $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$ ομάδα, με την επίδραση υποαλογόνων (NaXO) ή αλογόνων (Cl_2 , Br_2 , I_2) σε αλκαλικό περιβάλλον, υφίστανται απώλεια ενός ατόμου άνθρακα (υπό μορφή CHX_3) και μετατροπή προς καρβοξυλικά οξέα.

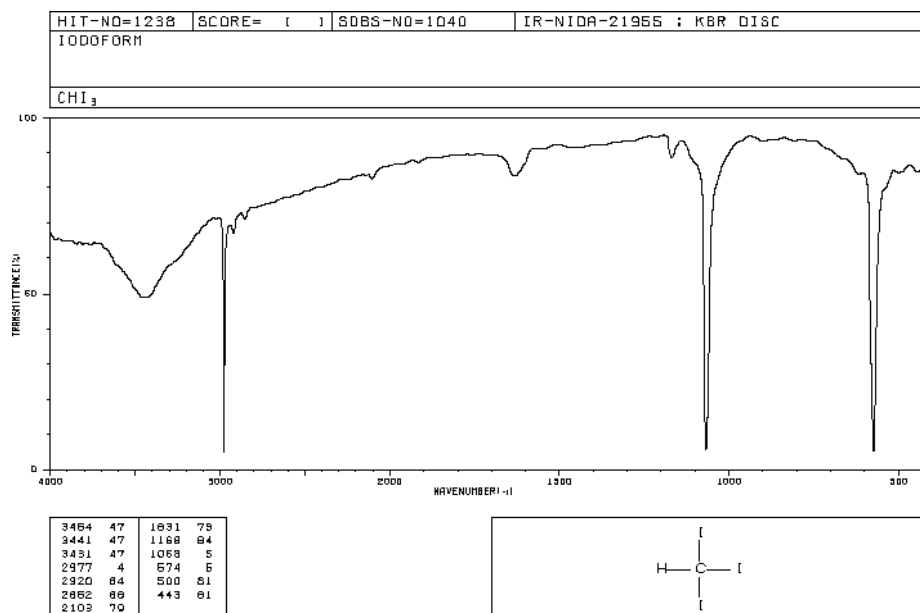
Στο αρχικό στάδιο της αντίδρασης λαμβάνει χώρα οξειδωση της αιθανόλης στην αντίστοιχη καρβονυλική ένωση, η οποία ακολουθώντας, με περίσσεια βάσης (NaOH ή Na_2CO_3) και αλογόνου, μέσω μίας αλληλουχίας αντιδράσεων, υφίσταται διαδοχικά τριπλή αλογόνωση και μετατρέπεται στο αντίστοιχο τριαλογονωμένο, ενεργοποιημένο παράγωγο της ακεταλδεΐδης. Το ως άνω παράγωγο, ακολουθώντας, λόγω της δραστηρότητάς του (ισχυρά πολωμένη ένωση), υφίσταται εύκολα αλκαλική υδρόλυση προς στο αντίστοιχο άλας του μυρμηκικού οξέος και το ιωδοφόρμιο.

(ii) Η αλοφορμική αντίδραση αποτελεί τη χαρακτηριστική αντίδραση για έναν γρήγορο ποιοτικό έλεγχο των μεθυλοκετονών. Είναι χαρακτηριστικός ο σχηματισμός CHI_3 , κίτρινου ιζήματος με χαρακτηριστική οσμή.

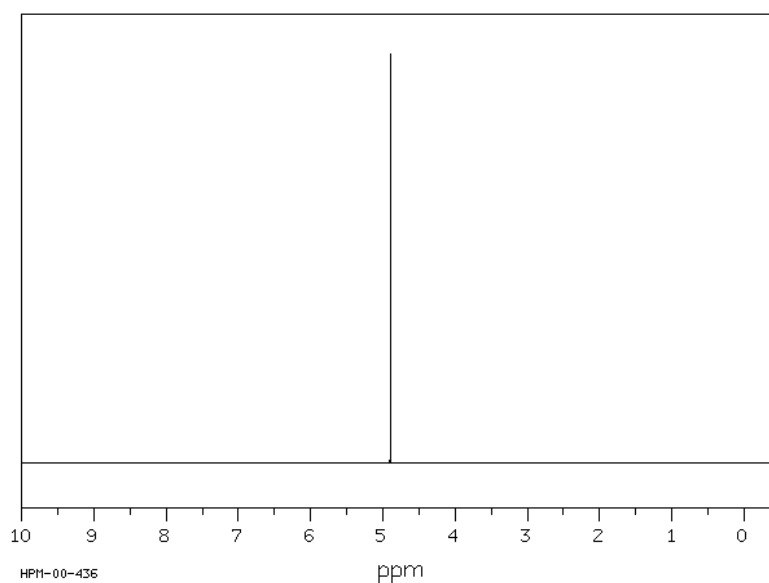
Ερωτήσεις:

1. Ποιες κατηγορίες ενώσεων δίνουν την αλοφορμική αντίδραση;
2. Ποια η παρασκευαστική χρησιμότητα της αλοφορμικής αντίδρασης;
3. Ποια οργανικά οξέα θα συνθέτατε με την αλοφορμική αντίδραση της ακετοφαινόνης και της μεθυλο-α-ναφθυλοκετόνης, αντίστοιχα;

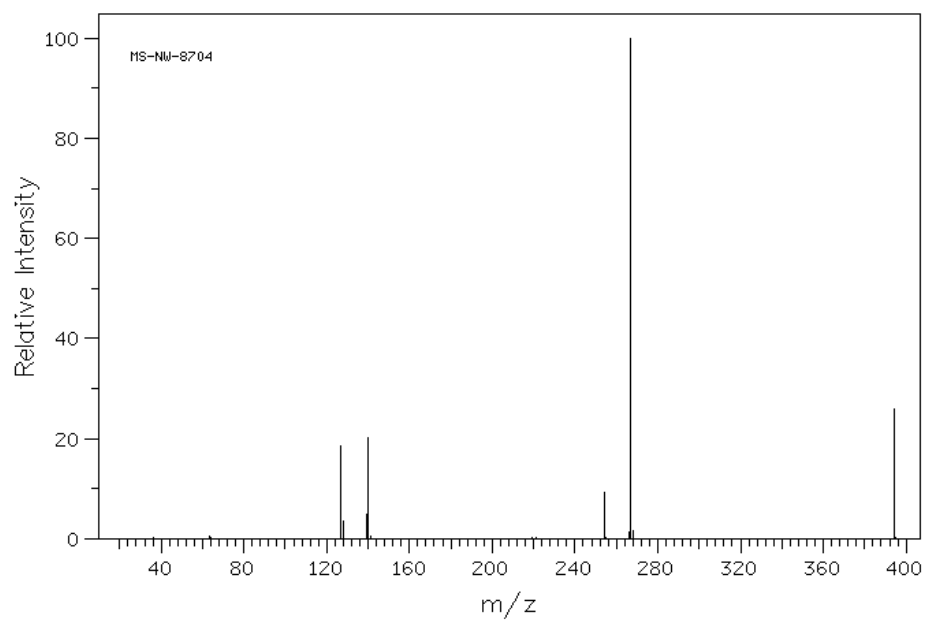
Φάσματα:



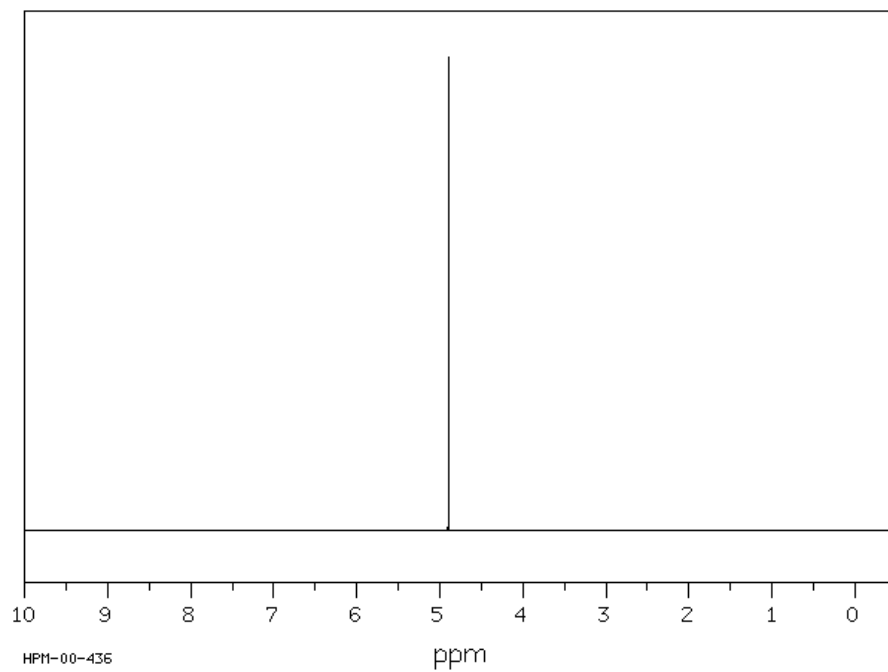
Φάσμα IR ιωδοφορμίου



Φάσμα ¹³C-NMR ιωδοφορμίου



Φάσμα MS ιωδοφορμίου



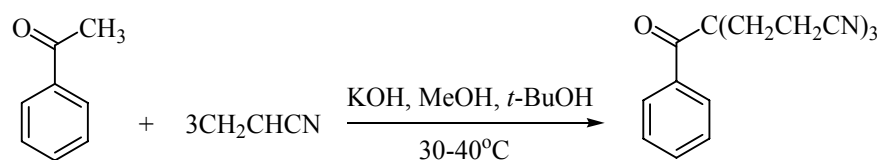
Φάσμα ^1H -NMR ιωδοφορμίου

8. Προϊόν προσθήκης Michael σε ακρυλονιτρίλιο

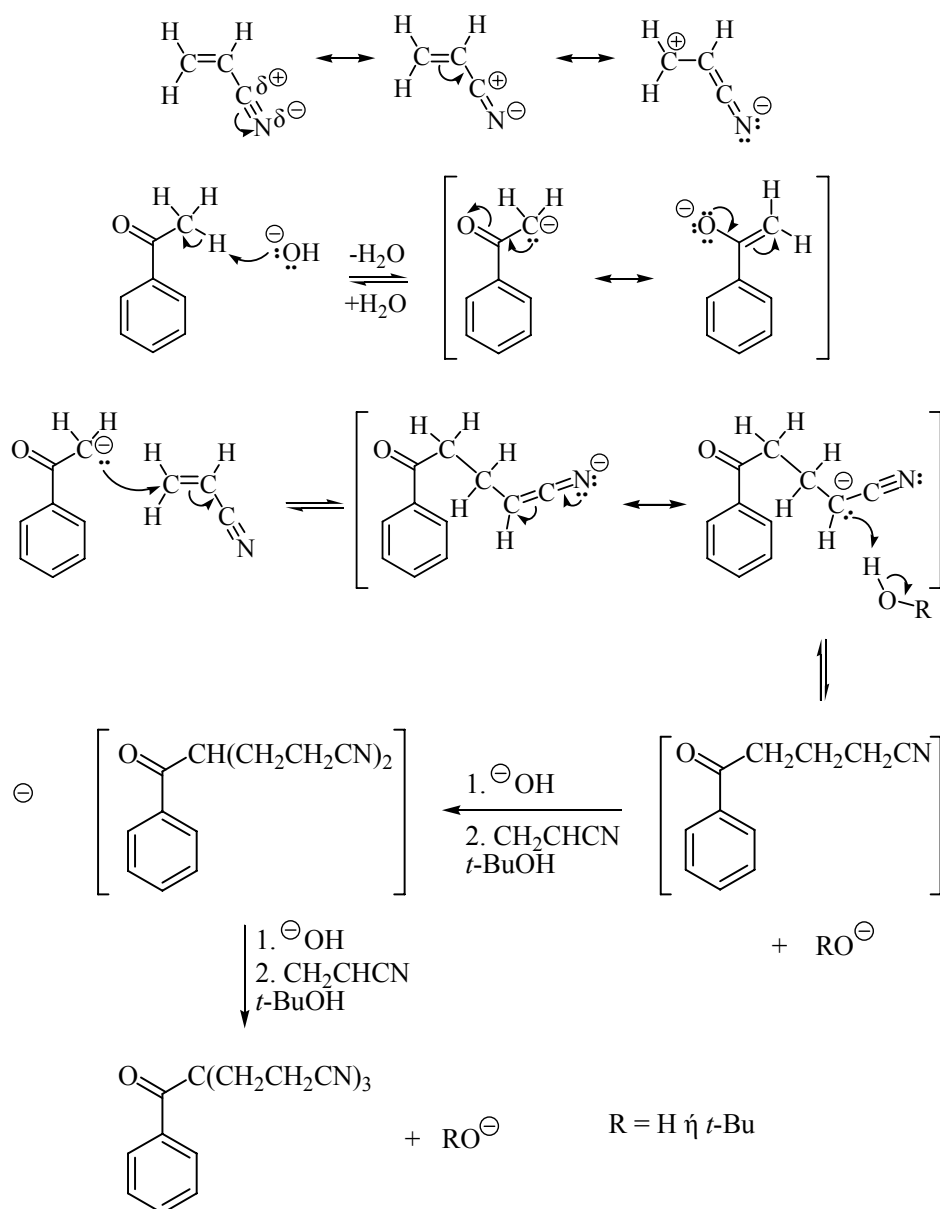
4-Βενζοΐλο-4-(2-κυανοαιθυλο)επτανοδινιτρίλιο

$\text{PhCOC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$, M.B. = 279.33, σ.τ. = 129-130°C

Αντίδραση: Michael προσθήκη³⁻⁵ (μεταξύ ακετοφαινόνης και ακρυλονιτρίλιου)



Μηχανισμός^{(ii), (iii)}:



Επισημάνσεις:

Προσοχή! Το ακρυλονιτρίλιο είναι πολύ τοξικό. Οι ατμοί του ερεθίζουν τα μάτια προκαλούν ζάλη και τάση προς εμετό, καθώς και μερικές φορές λιποθυμία. Ακόμη και μικρές ποσότητες ακρυλονιτρίλιου μπορούν να προκαλέσουν ίκτερο (χρυσή). Πολυμερίζεται όταν έλθει σε επαφή με ισχυρά οξέα και βάσεις με ισχυρό κρότο και έκρηξη.

Προσοχή! Με ακρυλονιτρίλιο πρέπει να εργάζεται κανείς στην απαγωγό-εστία, φορώντας προστατευτικά γάντια και γυαλιά εργαστηρίου.

Πρώτες βοήθειες: Τα σημεία του σώματος που προσβλήθηκαν από ακρυλονιτρίλιο πρέπει να πλυθούν με άφθονο νερό, ο παθών να βγει στον καθαρό αέρα και να οδηγηθεί στο γιατρό.

Αντιδραστήρια:

ακετοφαινόνη (M.B. = 120.15, σ.ζ. = 202°C, d = 1.028 g/ml, $n_D^{20} = 1.534$)

ε-βουτανόλη (M.B. = 74.12, σ.ζ. = 116-118°C, d = 0.81 g/ml, $n_D^{20} = 1.399$)

υδροξείδιο του καλίου (M.B. = 56.10)

διάλυμα 3g υδροξείδιο του καλίου/10 ml μεθανόλη

πετρελαϊκός αιθέρας (σ.ζ. = 40-60°C)

ακρυλονιτρίλιο (M.B. = 53.06, σ.ζ. = 77.3°C, d = 0.81 g/cm³, $n_D^{20} = 1.391$)

Μέθοδος παρασκευής:

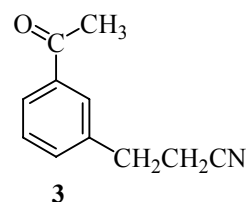
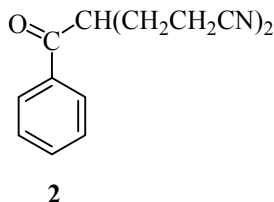
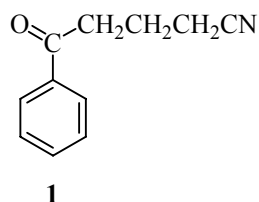
Σε διάλυμα 3.0 g (2.92 ml, 0.025 mol) ακετοφαινόνης σε 10 ml ε-βουτανόλης προστίθενται στάγδην με ισχυρή ανάδευση και ψύξη (παγόνερο) 4-5 σταγόνες διαλύματος 30% μεθανολικού KOH¹ στη συνέχεια διάλυμα 4.0 g (4.9 ml, 0.075 mol)² ακρυλονιτρίλιου σε 8 ml ε-βουτανόλη. Η θερμοκρασία εσωτερικά στη φιάλη δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 50°C. Μετά την προσθήκη αυτή το μίγμα αναδεύεται για μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου (θ.δ.). Μετά την προσθήκη 10 ml πετρελαϊκού αιθέρα (σ.ζ.=40-60°C) το αποβαλλόμενο ίζημα παραλαμβάνεται με διήθηση σε κενό, εκπλύνεται με πετρελαϊκό αιθέρα και ξηραίνεται στον αέρα. Για την ανακρυστάλλωση δοκιμάζονται οι παρακάτω διαλύτες: τολουόλιο (σ.ζ. = 111°C, διηλεκτρική σταθερά $\epsilon = 2.4$), αιθανόλη (σ.ζ. = 78°C, $\epsilon = 24.3$) ή μίγμα αιθανόλης-τολουολίου (με τη μέθοδο των δύο διαλυτών). Ακολουθεί ποιοτικός έλεγχος του προϊόντος με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) σε μίγμα διαλυτών ανάπτυξης πετρελαϊκού αιθέρα (σ.ζ. 40-60°C) ή εξάνιου/οξικού αιθυλεστέρα (1:2)⁽¹⁾. Η εμφάνιση των κηλίδων γίνεται με λυχνία υπεριώδους φωτός στα 254 nm ή σε θάλαμο με ατμούς ιωδίου.

Υπολογίστε την απόδοση (%), περιγράψτε κρυσταλλική μορφή και χρώμα, μετρήστε με ακρίβεια το σ.τ. και καταγράψτε τα φάσματα IR, ¹H NMR και MS του 4-βενζοϋλο-4-(2-κυανοαιθυλο)-επτανοδινιτρίλιου.

Επεξηγήσεις:

(i) Πιθανά παραπροϊόντα:

5-Οξο-5-φαινυλοπεντανονιτρίλιο (**1**), 4-Βενζοϋλοεπτανονιτρίλιο (**2**), 3-(3-Ακετυλοφαινυλο)-προπανονιτρίλιο (**3**)



(ii) Η αντίδραση αφορά την επίδραση ενός πυρηνόφιλου ενολικού ιόντος σε μια α,β-ακόρεστη καρβονυλική ένωση. Τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια μπορεί να είναι ανιόντα από β-δικετόνες, β-κετοεστέρες, μηλονικούς εστέρες, β-κετονιτρίλια ή νιτροαλκάνια. Οι α,β-ακόρεστες ενώσεις μπορεί να είναι $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$ ή $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Et}$ κλπ.

(iii) Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

(α) Απόσπαση α-υδρογόνου από την βάση και σχηματισμός ενολικού καρβανιόντος

(β) Πυρηνόφιλη προσθήκη στο διπλό δεσμό του ακρυλονιτρίλιου

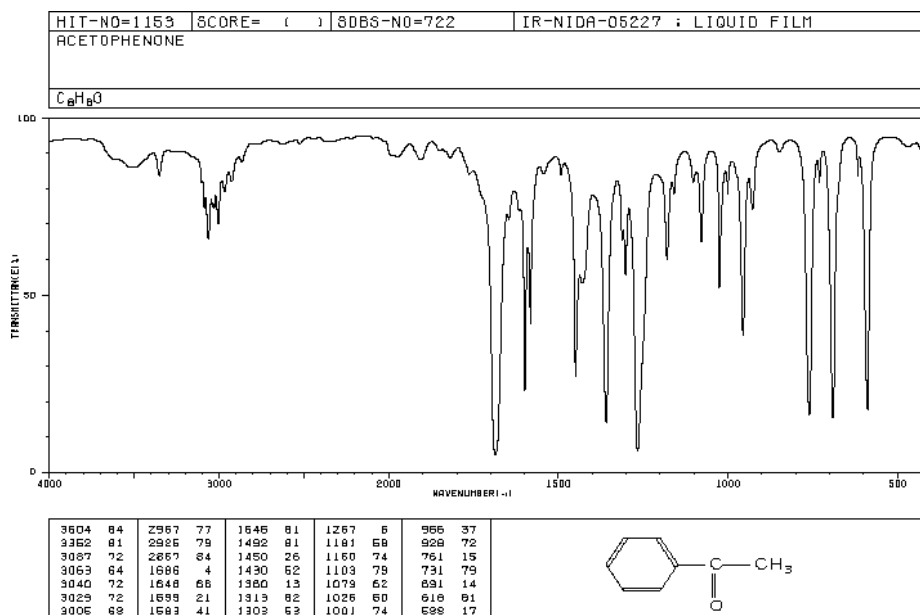
(γ) Απόσπαση ενός πρωτονίου από το ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης

(δ) Συνέχεια απόσπασης δεύτερου και του τρίτου α-υδρογόνου, οπότε το προκύπτων ανιόν αντιδρά με ακρυλονιτρίλιο, αν βρίσκεται σε περίσσεια.

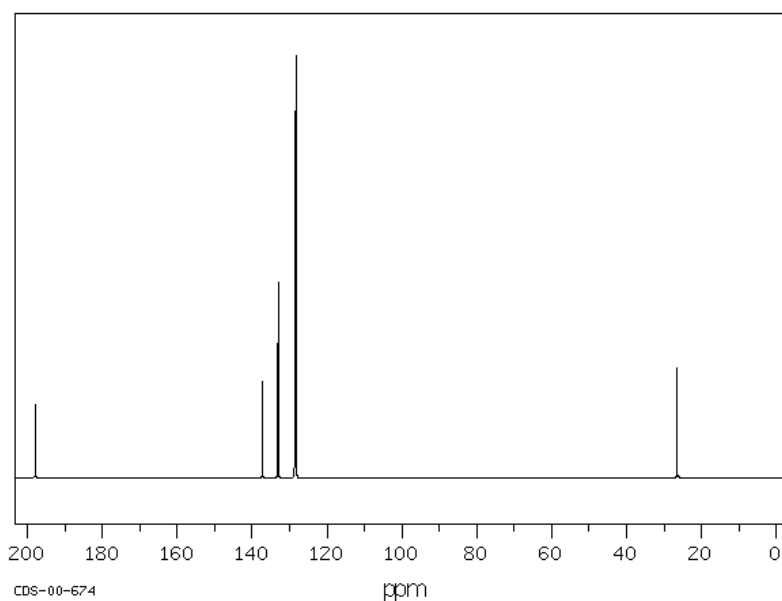
Ερωτήσεις:

1. Τι παρατηρείται αμέσως μετά την προσθήκη αυτή;
2. Τι σημασία έχουν οι αναλογίες των αντιδρώντων;
3. Ποια είναι η χρησιμότητα της Michael προσθήκης;
4. Στα διδακτικά σας βιβλία υπάρχουν πολλά παραδείγματα περί σχηματισμού του δεσμού άνθρακα-άνθρακα μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης. Δώστε ένα παράδειγμα μιας τέτοιας αντίδρασης μαζί με τον τίτλο της. Τι είναι αυτό που διακρίνει την αντίδραση προσθήκης Michael από τους άλλους τύπους αντιδράσεων.
5. Γράψτε την αντίδραση μεταξύ πυρρολιδίνης και κυκλοεξανόνης σε τολουόλιο με καταλύτη *p*-τολουολοσουλφονικό οξύ και συνθήκες Dean-Stark.

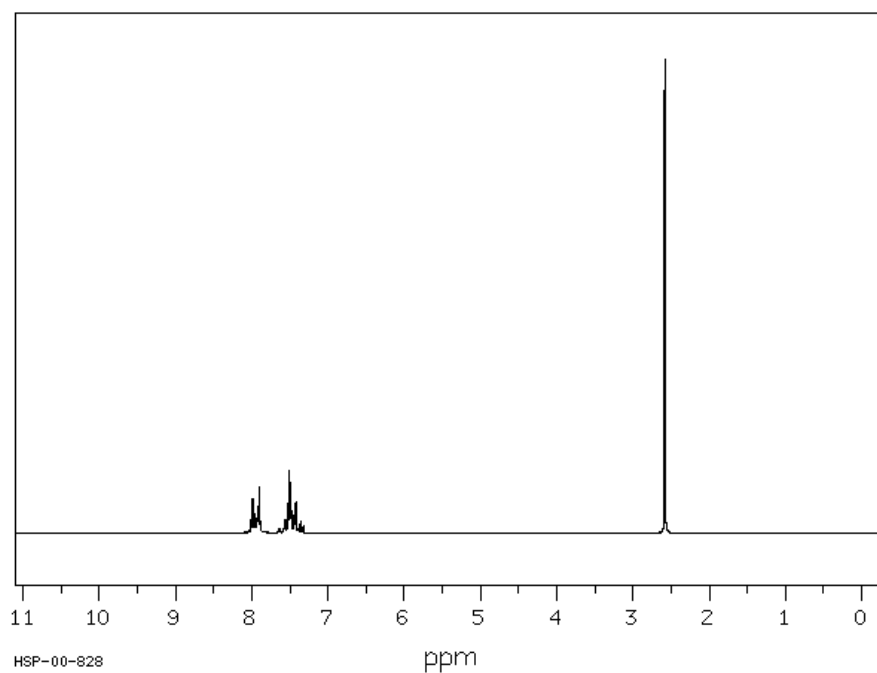
Φάσματα:



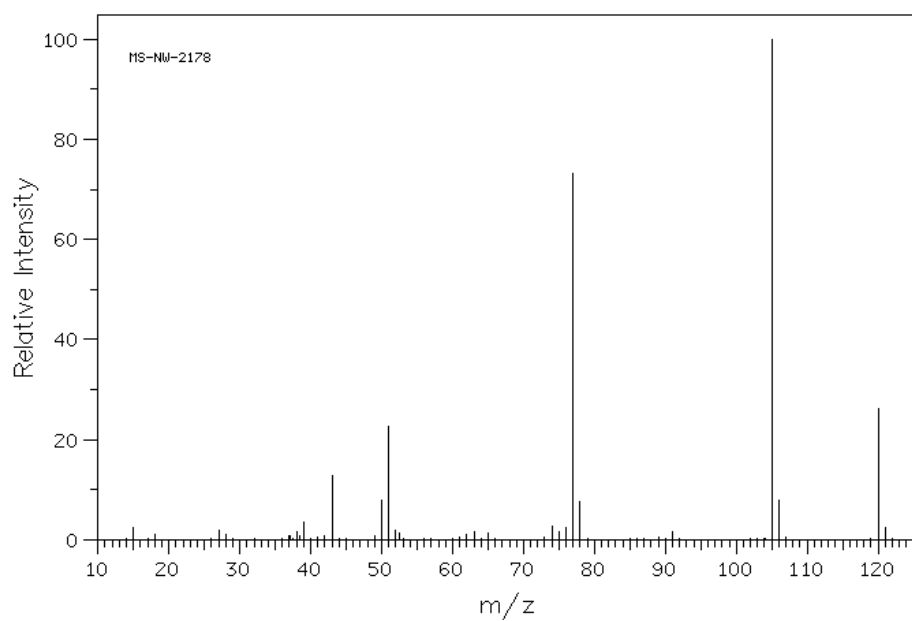
Φάσμα IR ακετοφαινόνης



Φάσμα ¹³C-NMR ακετοφαινόνης



Φάσμα ^1H -NMR ακετοφαινόνης



Φάσμα MS ακετοφαινόνης

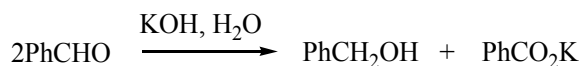
9. Αντίδραση Cannizzaro της βενζαλδεΐδης

Βενζοϊκό οξύ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, Μ.Β. = 122.12, σ.τ. = 121-125°C, $d = 1.32 \text{ g/ml}$

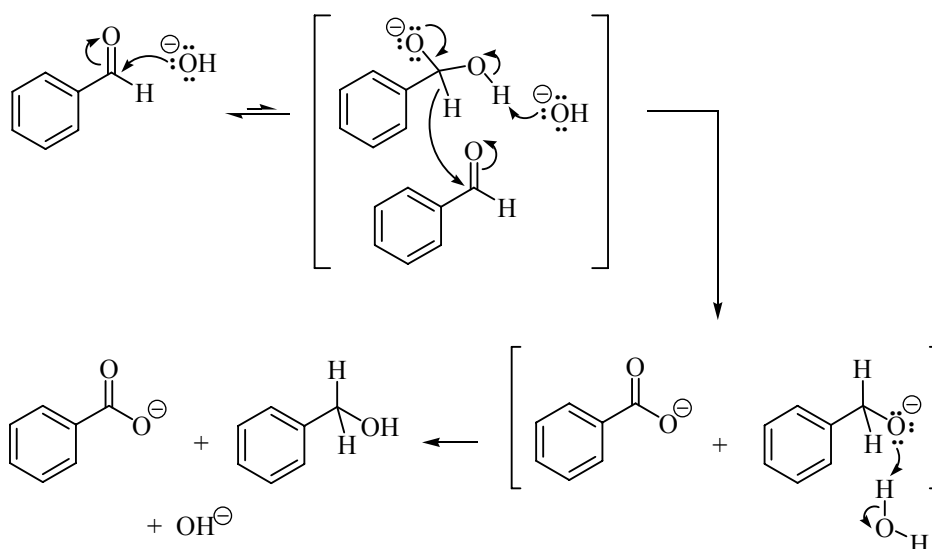
Βενζυλική αλκοόλη, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, Μ.Β. = 108.13, σ.ζ. = 203-205°C, 98°C/14 Torr, $d = 1.045$

g/ml , $n_D^{20} = 1.539$

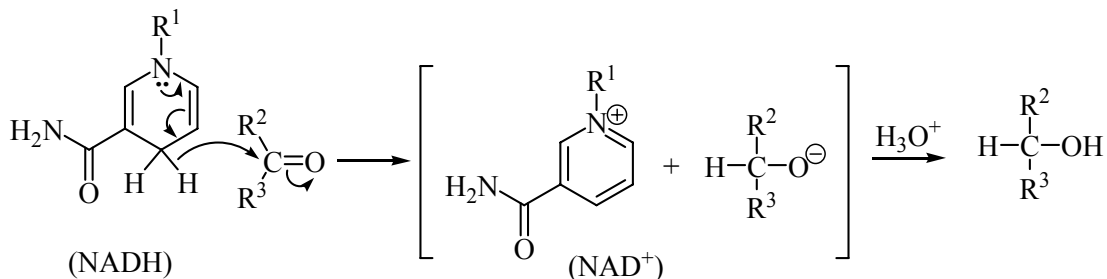
Αντίδραση: Αυτοοξειδοαναγωγή αλδεΐδης χωρίς α-υδρογόνα σε πρωτοταγή αλκοόλη και καρβοξυλικό οξύ.



Μηχανισμός:



Στη φύση το ανηγμένο νικοτιναμιδιοαδενινουκλεοτίδιο (NADH) είναι ένα αντίστοιχο αναγωγικό μέσο, το οποίο, εκτός άλλων, ανάγει κετόνες σε αλκοόλες, όπως:



Επισημάνσεις:

Προσοχή! Το HCl να μην έρθει σε επαφή με το δέρμα, διότι δημιουργεί βαθιά εγκαύματα.

Πρώτες βοήθειες: Αμέσως το σημείο προσβολής να πλυθεί με πολύ νερό.

Αντιδραστήρια:

βενζαλδεύδη (M.B. = 106.12, σ.ζ. = 178-179°C, d = 1.04 g/ml, n_D^{20} = 1.545)

υδροξείδιο του καλίου (M.B. = 56.11, σ.τ. = 361°C)

διαιθυλαιθέρας

όξινο θειώδες νάτριο (M.B. = 104.06, σ.τ. = 150°C)

ανθρακικό κάλιο (M.B. = 138.21, σ.τ. = 891°C)

πυκνό υδροχλωρικό οξύ 36-37% wt/v

Μέθοδος παρασκευής:

Σε σφαιρική φιάλη 100 ml που περιέχει διάλυμα 9 g (0.16 mol) KOH σε 9 ml H₂O προστίθενται 10 g (10 ml, 0.095 mol) βενζαλδεύδης. Η φιάλη πωματίζεται καλά με πλαστικό πώμα και αναταράσσεται μέχρις ότου το περιεχόμενο γίνει μια παχύρρευστη ή ημιστερεά μάζα. Αφήνεται σε ηρεμία τουλάχιστον 4 ώρες, και κατόπιν προστίθενται περίπου 40 ml H₂O, μέχρις ότου η στερεά μάζα διαλυθεί τελείως. Το διάλυμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη, όπου η σχηματισθείσα βενζυλική αλκοόλη εκχυλίζεται με αιθέρα (3×20 ml). Η υδατική στιβάδα φυλάσσεται για την απομόνωση του βενζοϊκού οξέος. Τα αιθερικά διαλύματα συνενώνονται και ακολουθεί διαδοχικά εκχύλιση κορεσμένο διάλυμα NaHSO₃¹ (2×10 ml), έκπλυση με 10 ml 10% διαλύματος Na₂CO₃² και τέλος με 10 ml H₂O. Μετά από ξήρανση με άνυδρο K₂CO₃ ο αιθέρας απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και η βενζυλική αλκοόλη συλλέγεται με απόσταξη υπό κενό, σ.ζ. = 98°C/14 Torr. Υπολογίστε την απόδοση (%), μετρήστε με ακρίβεια το δείκτη διάθλασης και καταγράψτε τα φάσματα IR, ¹H NMR και MS του προϊόντος. Στην υδατική στιβάδα που φυλάχτηκε, προστίθεται υπό ανάδευση μίγμα 27 ml πυκνού HCl, 27 ml H₂O και 40 g πάγου. Το βενζοϊκό οξύ που αποβάλλεται, διηθείται, εκπλύνεται προσεκτικά με κρύο νερό και ανακρυσταλλώνεται από νερό. Οι άχρωμοι βελονοειδείς κρύσταλλοι συλλέγονται και εφόσον ξηρανθούν σε χωνί Büchner με το κενό της υδραντλίας για μισή ώρα, μεταφέρονται σε ξηραντήρα (ο οποίος έχει P₂O₅ ως ξηραντικό μέσο) και αφήνονται σε κενό για μία νύχτα.

Υπολογίστε την απόδοση (%), περιγράψτε κρυσταλλική μορφή και χρώμα, μετρήστε με ακρίβεια το σ.τ. και καταγράψτε τα φάσματα IR, ¹H NMR και MS του βενζοϊκού οξέος.

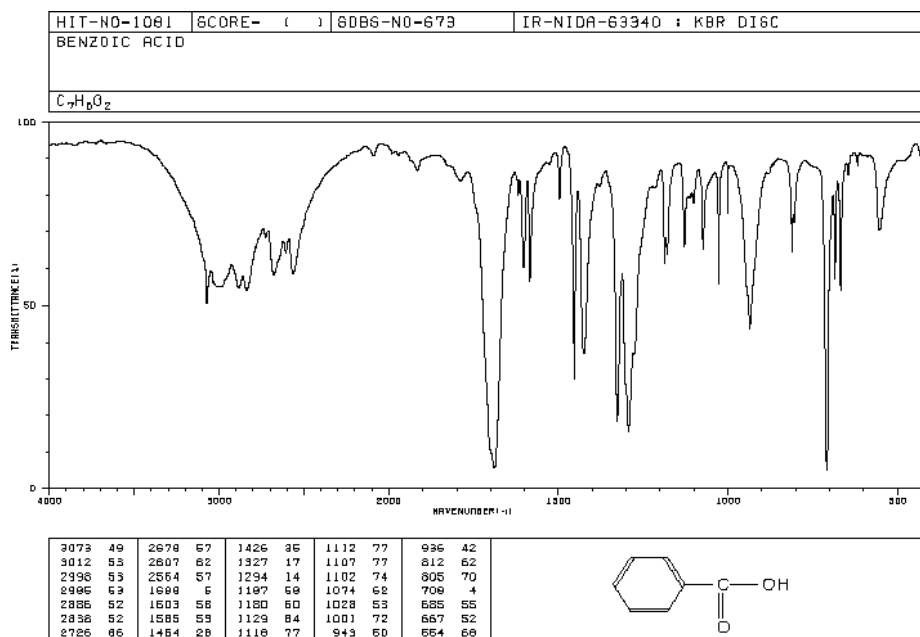
Επεξηγήσεις:

Η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως αυτοοξειδοαναγωγή της βενζαλδεύδης και γίνεται με αλειφατικές και αρωματικές αλδεύδες που δεν ενολοποιούνται. Σε ενολοποιούμενες αλδεύδες γίνεται αλδολική συμπύκνωση.

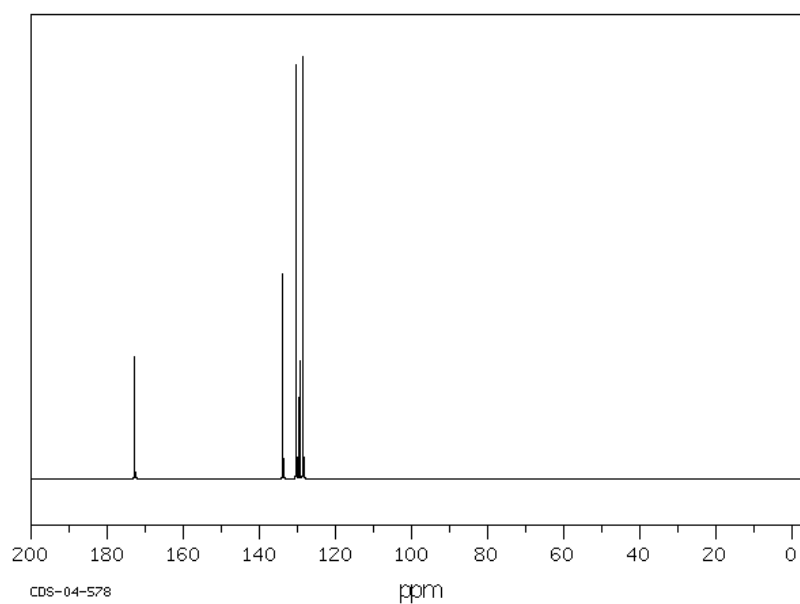
Ερωτήσεις:

1. Γιατί γίνεται η έκπλυση αυτή με όξινο θειώδες νάτριο;
2. Γιατί πρέπει η έκπλυση αυτή με ανθρακικό νάτριο να γίνει προσεκτικά και με κρύο νερό;

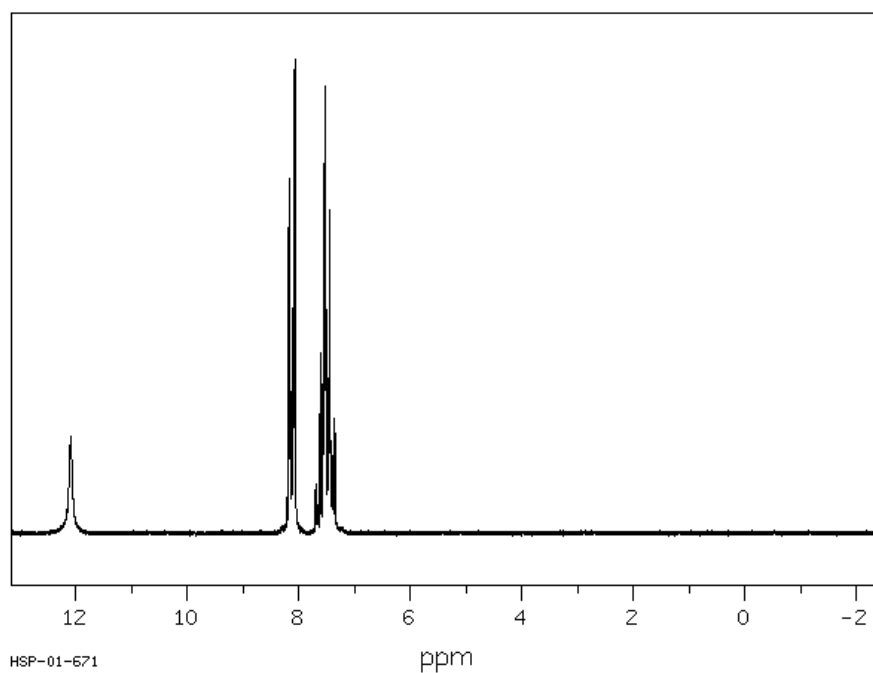
Φάσματα



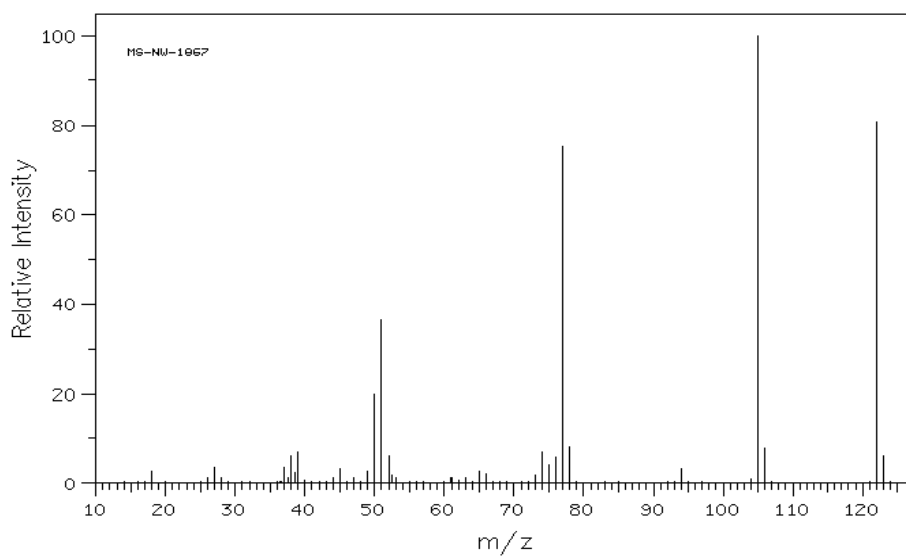
Φάσμα IR βενζοϊκού οξέος



Φάσμα ^{13}C -NMR βενζοϊκού οξέος



Φάσμα ^1H -NMR βενζοϊκού οξέος



Φάσμα MS βενζοϊκού οξέος

Επισημάνσεις:

Προσοχή!: πυκνό HNO_3 και ειδικά ατμίζον HNO_3 αντιδρούν με έκρηξη με πολλά οργανικά αντιδραστήρια.

Πρώτες βοήθειες: Το σημείο του σώματος που έχει προσβληθεί πρέπει να πλυθεί με αρκετό H_2O και σαπούνι ή κεκορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου.

Προσοχή! Το HCl να μην έρθει σε επαφή με το δέρμα, διότι δημιουργεί βαθιά εγκαύματα.

Πρώτες βοήθειες: Αμέσως το σημείο προσβολής να πλυθεί με πολύ νερό.

Αντιδραστήρια:

βενζοΐνη (M.B. = 212.24, σ.τ. = 134-138°C)

πυκνό νιτρικό οξύ 68-70 % wt/v (M.B. = 63.01, σ.ζ. = 120.5°C, d = 1.41 g/ml)

βενζΐλιο (M.B. = 210.22, σ.τ. = 96°C)

υδροξείδιο του καλίου (M.B. = 56.11, σ.τ. = 361°C),

20% υδροχλωρικό οξύ [από πυκνό υδροχλωρικό οξύ 36-37 % wt/v]

αιθανόλη ως διαλύτη ανακρυστάλλωσης

αποσταγμένο νερό, διαλύτης ανακρυστάλλωσης

(10α) Μέθοδος παρασκευής βενζιλίου:

Υπό ανάδευση μίγμα 4 g βενζοΐνης και 14 ml πυκνού νιτρικού οξέος σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml με κάθετο ψυκτήρα θερμαίνεται στους 100°C σε ελαιόλουτρο για 15 λεπτά. Το ελαιόλουτρο απομακρύνεται και στο μίγμα της αντίδρασης προστίθενται 75 ml νερού, υπό ανάδευση, μέχρι να φθάσει θερμοκρασία δωματίου. Το κίτρινο ίζημα παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό σε χωνί Büchner, εκπλύνεται με νερό και ξηραίνεται στον αέρα για να δώσει 3.7-3.9 g ακάθαρμο βενζΐλιο. Καθαρό βενζΐλιο παραλαμβάνεται σε κρυσταλλική μορφή μετά από διάλυση σε περίπου 10 ml ζεστής αιθυλικής αλκοόλης και προσθήκη αποσταγμένου νερού λίγο, λίγο, κατά σταγόνες, μέχρι το μίγμα να θολώσει.

Υπολογίστε την απόδοση (%), περιγράψτε κρυσταλλική μορφή και χρώμα, μετρήστε με ακρίβεια το σ.τ. και καταγράψτε τα φάσματα IR, ^1H NMR και MS του βενζιλίου.

(10β) Μέθοδος παρασκευής βενζυλικού οξέος:

Σε διάλυμα 2 g KOH σε 4 ml H_2O και 5 ml αιθυλικής αλκοόλης προστίθενται 2 g (9.5 mmol) βενζιλίου και το μίγμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα στους 100°C σε ελαιόλουτρο για 10 λεπτά. Μετά την ψύξη του μίγματος σε παγόλουτρο, οι κρύσταλλοι του βενζυλικού καλίου που αποβάλλονται, παραλαμβάνονται με διήθηση, εκπλύνονται με μικρές ποσότητες ψυχρής αιθυλικής αλκοόλης (περίπου 0°C) (συνολικά 5 ml) και κατόπιν διαλύονται με θέρμανση σε 20-40 ml H_2O . Στο διάλυμα που προκύπτει προστίθεται προσεκτικά και υπό ανάδευση διάλυμα 20% HCl μέχρι ισχυρής όξινης αντίδρασης (χάρτης ηλιοτροπίου ή Congo), οπότε αποβάλλεται το ελεύθερο οξύ. Αν στην αρχή της οξυνίσεως αποβληθεί ίζημα καφέ χρώματος ή ρητινώδες

προϊόν, αυτό απομακρύνεται με διήθηση και απορρίπτεται και η οξύνιση συνεχίζεται στο διήθημα οπότε καθιζάνει το βενζυλικό οξύ.

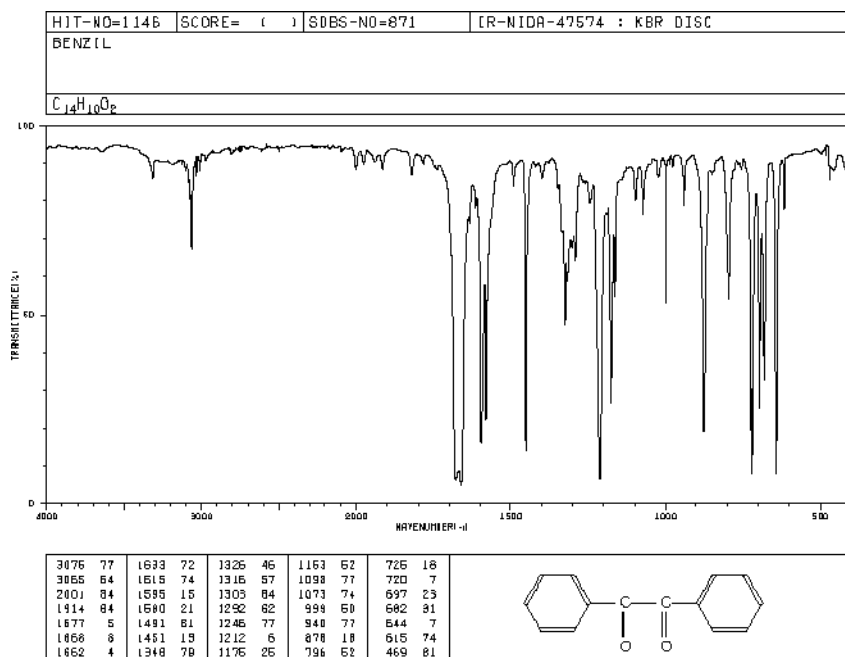
Το βενζυλικό οξύ που αποβάλλεται, παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό σε χωνί Büchner, εκπλύνεται με κρύο απσταγμένο νερό¹, ξηραίνεται και ανακρυσταλλώνεται από ζεστό απσταγμένο νερό. Το προϊόν που λαμβάνεται ξηραίνεται σε ηθμό Büchner με κενό υδραντλίας και ακολουθώς σε ξηραντήρα (υπεράνω P_2O_5).

Υπολογίστε την απόδοση (%), περιγράψτε κρυσταλλική μορφή και χρώμα, μετρήστε με ακρίβεια το σ.τ. και καταγράψτε τα φάσματα IR, 1H NMR και MS του βενζυλικού οξέος.

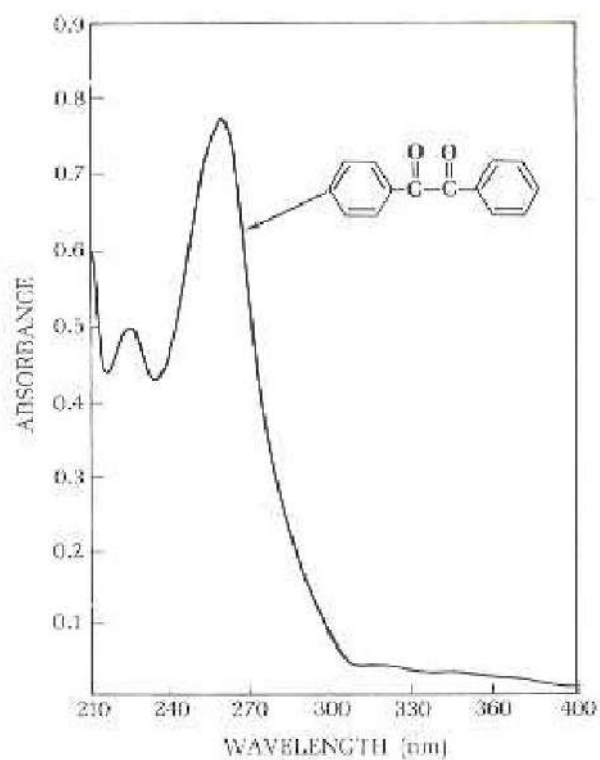
Ερωτήσεις:

1. Γιατί γίνεται αυτή η έκπλυση με H_2O ;
2. Γιατί η αντίδραση αυτή της παρασκευής του βενζυλικού οξέος γίνεται με αρωματικές δικετόνες και όχι με αλειφατικές δικετόνες;

Φάσματα:

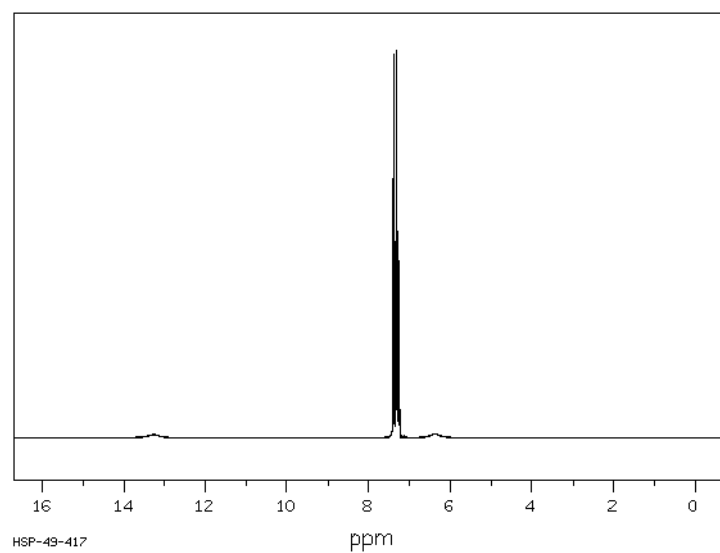


Φάσμα IR βενζιλίου

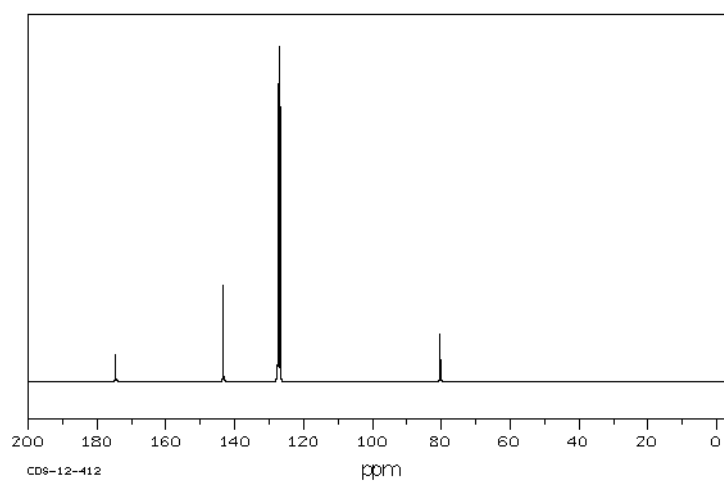


Φάσμα UV βενζιλίου

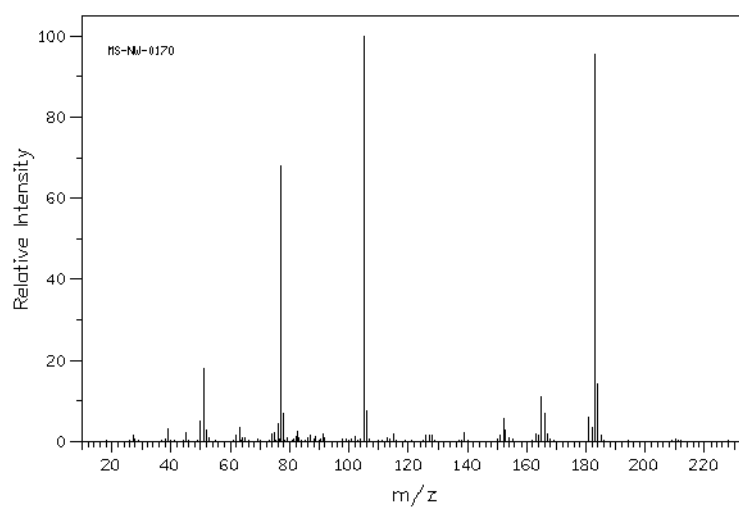




Φάσμα ^1H -NMR βενζυλικού οξέος



Φάσμα ^{13}C -NMR βενζυλικού οξέος

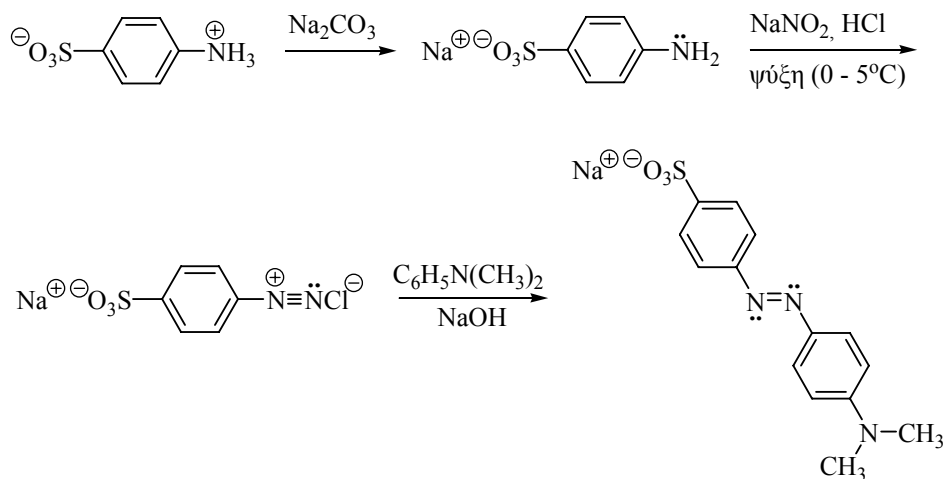


Φάσμα MS βενζυλικού οξέος

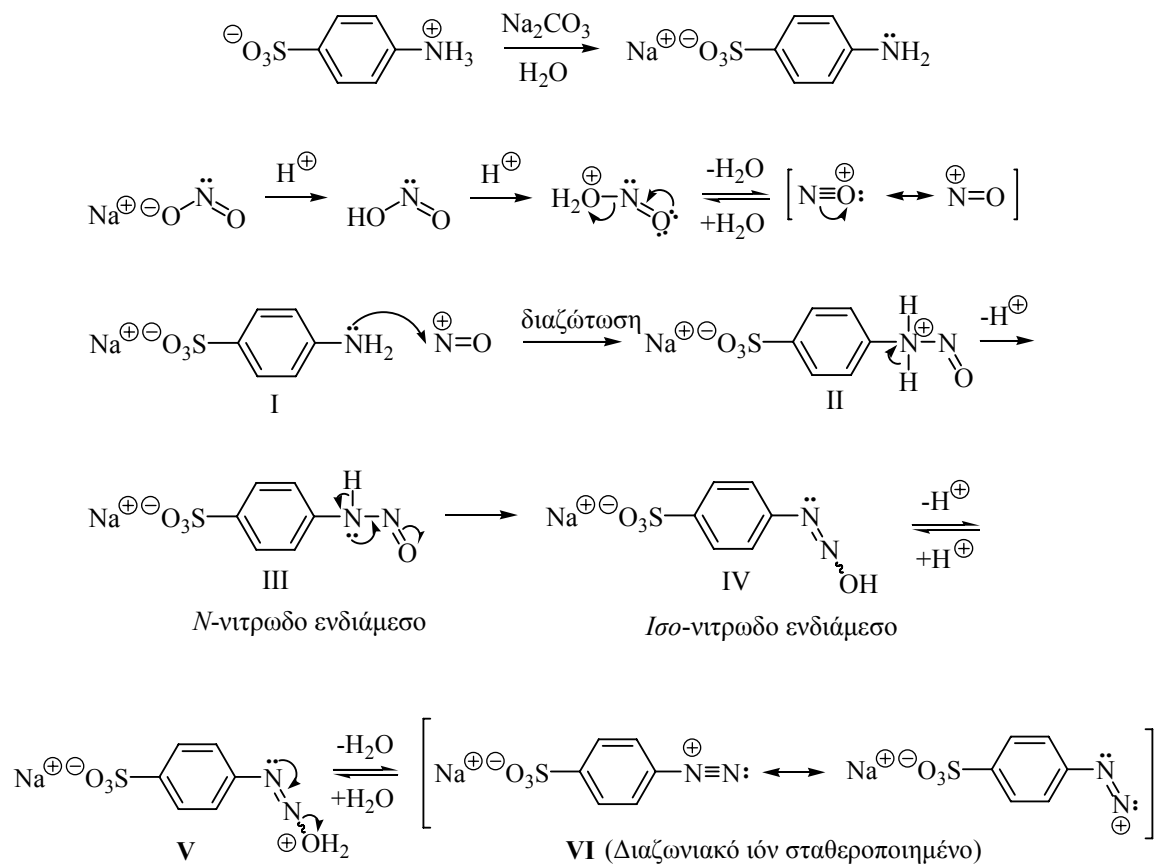
11. Ηλιανθίνη (methyl orange)

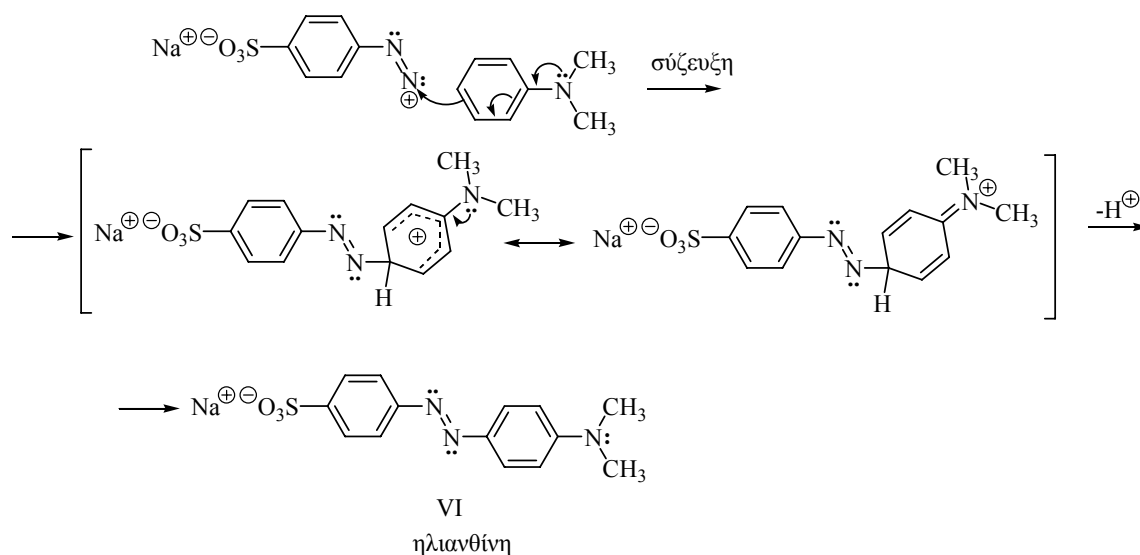
p-NaO₃SC₆H₄N₂C₆H₄NMe₂-*p*, C₁₄H₁₄N₃NaO₃, M.B. = 327.33, σ.τ. = >300°C

Αντίδραση:

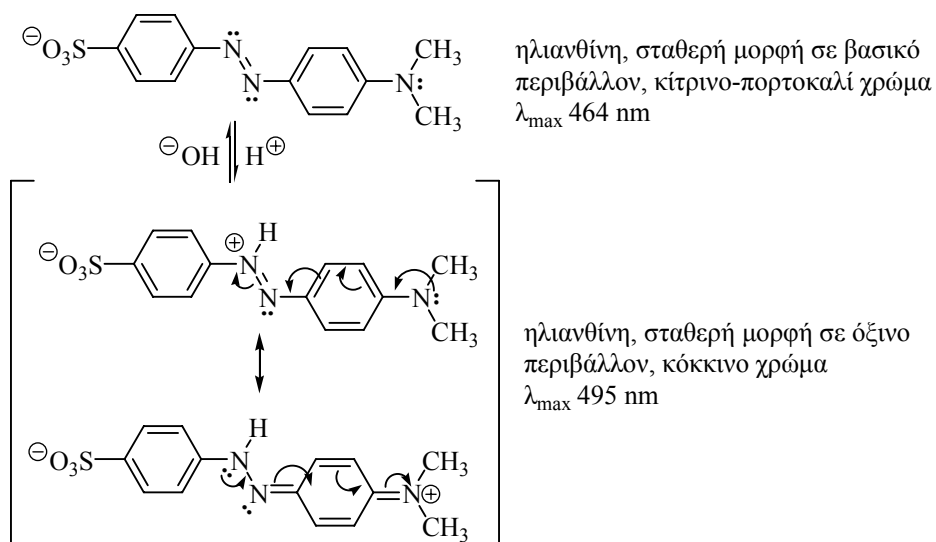


Μηχανισμός:





Συμπεριφορά της ηλιανθίνης σε αλκαλικό και όξινο περιβάλλον:



Επισημάνσεις:

Προσοχή! Το HCl να μην έρθει σε επαφή με το δέρμα, διότι δημιουργεί βαθιά εγκαύματα.

Πρώτες βοήθειες: Αμέσως το σημείο προσβολής να πλυθεί με πολύ νερό.

Αντιδραστήρια:

σουλφανιλικό οξύ ή 4-αμινοβενζοσουλφονικό οξύ (M.B. = 173.19)

νιτρώδες νάτριο (M.B. = 69.00, σ.τ. = 271°C)

άνυδρο ανθρακικό νάτριο (M.B. = 105.99)

πυκνό υδροχλωρικό οξύ 36-37% wt/v

N,N-διμεθυλοανιλίνη (M.B. = 121.18, σ.ζ. = 193-194°C, d = 0.956 g/ml, n_D^{20} = 1.557)

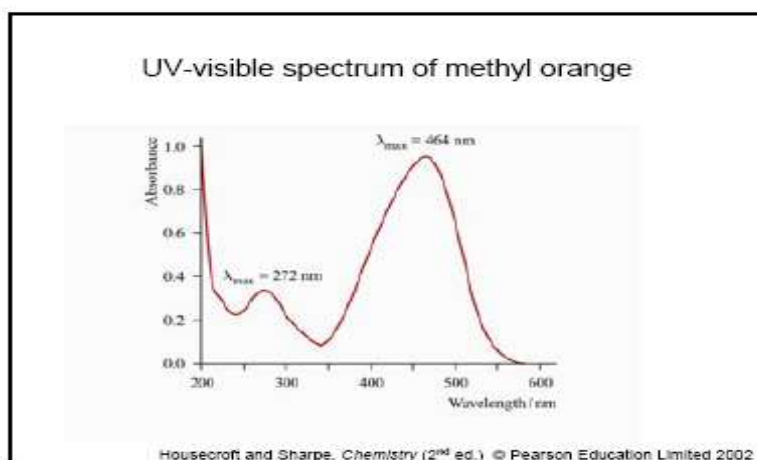
Υδροξείδιο του νατρίου (M.B. = 40)

Μέθοδος παρασκευής:

Σε ποτήρι ζέσεως των 150 ml διαλύονται 1.1 g (0.01 mol) άνυδρου Na_2CO_3 σε 25 ml H_2O και στο διάλυμα αυτό προστίθενται 3.5 g (0.02 mol) λεπτοτριμμένου σουλφανιλικού οξέος. Το μίγμα θερμαίνεται ελαφρά μέχρι να γίνει το διάλυμα διαυγές και κατόπιν ψύχεται με παγόνερο (θερμοκρασία διαλύματος 5°C). Στο διάλυμα αυτό προστίθενται στάγδην και υπό ανάδευση αρχικά διάλυμα 1.38 g (0.02 mol) NaNO_2 σε 5 ml H_2O και ακολούθως διάλυμα 4 ml πυκνού HCl σε 8 ml ύδατος, έτσι ώστε η θερμοκρασία να μη ξεπερνά τους 10°C . Αφού προστεθεί όλο το οξύ, το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται σε παγόλουτρο για 15 λεπτά ώστε να ολοκληρωθεί η διαζώτωση.

Στο παραπάνω διάλυμα προστίθεται στάγδην και υπό ανάδευση ψυχρό διάλυμα 2.5 ml (2.42 g, 0.08 mol) *N,N*-διμεθυλοανιλίνης σε 2 ml πυκνού HCl και 5 ml H_2O . Το διάλυμα χρωματίζεται κόκκινο. Μετά από περίπου 5 λεπτά προστίθενται στάγδην και υπό ανάδευση περίπου 25 ml διαλύματος 10% NaOH έως ότου το μίγμα της αντίδρασης χρωματιστεί πορτοκαλί. Με τον τρόπο αυτό αποβάλλεται σε κρυσταλλική μορφή, με δυσκολία στη διήθηση το άλας της ηλιανθίνης με νάτριο. Για να αντιμετωπισθεί η δυσκολία αυτή, το μίγμα θερμαίνεται στους $50\text{--}55^\circ\text{C}$ σε υδρόλουτρο με ανάδευση και όταν διαλυθούν όλοι οι κρύσταλλοι προστίθενται 5 g κονιοποιημένου NaOH , ενώ η θέρμανση συνεχίζεται μέχρις ότου διαλυθεί τελείως και το NaOH . Το μίγμα αφήνεται να κρυώσει και στη συνέχεια ψύχεται με παγόνερο. Η διήθηση της ηλιανθίνης γίνεται αρκετά εύκολα. Η ξήρανση της γίνεται με βοήθεια διηθητικού χαρτιού στον αέρα. Το προϊόν ανακρυσταλλώνεται από H_2O . (Η διήθηση του κρυσταλλωμένου προϊόντος πρέπει να γίνεται αργά και με μικρές ποσότητες κάθε φορά, διότι υπάρχει κίνδυνος να κλείσουν οι πόροι του ηθμού). Η αναμενόμενη απόδοση της ηλιανθίνης σε αυτήν την αντίδραση είναι περίπου 80%.

Υπολογίστε την απόδοση (%), περιγράψτε κρυσταλλική μορφή και χρώμα, μετρήστε με ακρίβεια το σ.τ. και καταγράψτε τα φάσματα IR, ^1H NMR και MS του προϊόντος.

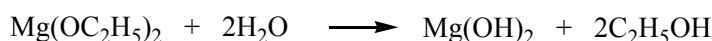
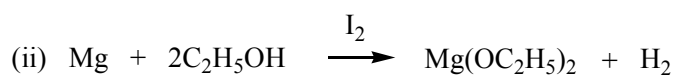


Φάσμα UV ηλιανθίνης

12. Απόλυτη (υπεράνυδρη) αιθανόλη

C₂H₅OH (99.9%), M.B. = 46.07, σ.ζ. = 78.3°C, d = 0.789 g/ml, n_D²⁰ = 1.3600

Αντιδράσεις:



Αντιδραστήρια:

οξειδίο του ασβεστίου (M.B. = 56.07)

95.5% αιθανόλη* (M.B. = 46.07, σ.ζ. = 78.15°C, d = 0.805-0.812 g/ml)

μαγνήσιο (M.B. = 24.3)

ιώδιο (M.B. = 235.81)

*(περιέχει 4.5% νερό, M.B. = 18)

Μέθοδος παρασκευής:

(i) Παρασκευή απόλυτης (άνυδρης) (99.5%) αιθανόλης από 95.5% αιθανόλη.

Σε σφαιρική φιάλη των 2 λίτρων, η οποία είναι εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και σωλήνα CaCl₂ προστίθενται 1100 ml 95.5% αιθανόλης και 250 g CaO. Ακολουθεί βρασμός για 6 ώρες και στη συνέχεια η αντίδραση αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου επί 12 ώρες. Η άνυδρη (99.5%) αιθανόλη αποστάζεται στους 78°C, αφού πρώτα ληφθούν οι απαραίτητες προφυλάξεις (σωλήνας CaCl₂, ξηρά σκεύη), ώστε το απόσταγμα να προστατευθεί από την υγρασία της ατμόσφαιρας.

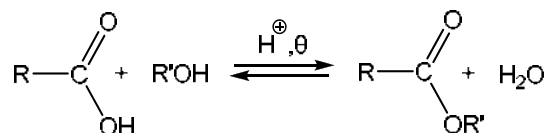
(ii) Παρασκευή υπεράνυδρης (99.9%) αιθανόλης από 99.5% αιθανόλη.

Σε σφαιρική φιάλη των 2 λίτρων, η οποία είναι εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και σωλήνα CaCl₂ προστίθενται 5 g (0.2 mol) Mg (ρινίσματα), 0.5 g I₂ και 50-75 ml 99.5% αιθανόλης. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι να διαλυθεί το Mg και να αποχρωματιστεί το διάλυμα από το I₂. Αν και μετά τη διάλυση του I₂ δεν παρατηρηθεί έκλυση φυσαλίδων H₂, προστίθενται επιπλέον 0.5 g I₂. Ακολουθεί προσθήκη 900 ml 99.5% αιθανόλης και βρασμός του μίγματος επί 30 λεπτά. Στη συνέχεια γίνεται η απόσταξη της υπεράνυδρης αιθανόλης (99.9%) στους 78.3°C, αφού πρώτα ληφθούν οι απαραίτητες προφυλάξεις (σωλήνας CaCl₂, ξηρά σκεύη), ώστε το απόσταγμα να προστατευθεί από την υγρασία της ατμόσφαιρας.

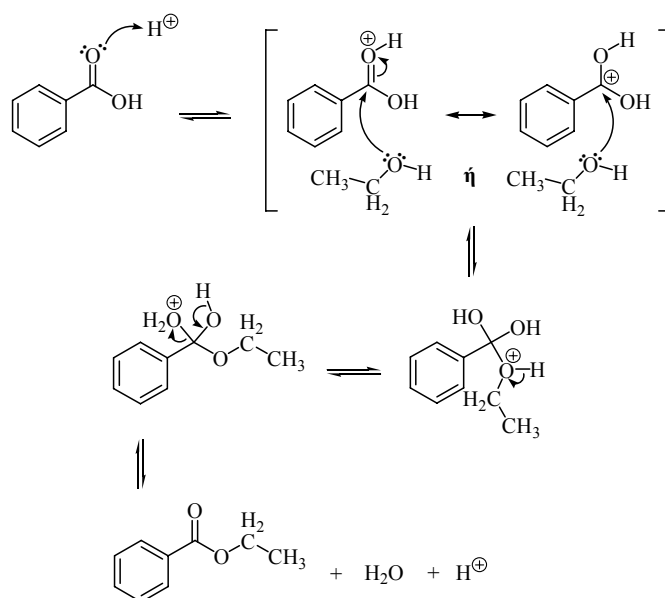
13 Α. Βενζοϊκός αιθυλεστέρας

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, M.B. = 150.17, σ.ζ. = 212°C, d = 1.054 g/ml, n_D^{20} = 1.504

Αντίδραση: Εστεροποίηση καρβοξυλικού οξέος με αλκοόλη και όξινη κατάλυση (κατά Fischer)



Μηχανισμός:



Επισημάνσεις:

Προσοχή! Το H_2SO_4 να μην έρθει σε επαφή με το δέρμα, διότι δημιουργεί βαθιά εγκαύματα.

Πρώτες βοήθειες: Αμέσως το σημείο προσβολής να πλυθεί με πολύ νερό.

Αντιδραστήρια:

βενζοϊκό οξύ (M.B. = 122.12, σ.τ. = 121-123°C)

υπεράνυδρη αιθανόλη (M.B. = 46.07, σ.ζ. = 78.3°C, d=0.79 g/ml)

πυκνό (95-98%) θειικό οξύ

διχλωρομεθάνιο ως διαλύτης εκχύλισης

κεκορεσμένο διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου

άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο ή άνυδρο θειικό νάτριο ως ξηραντικά μέσα

Μέθοδος παρασκευής:

Σε σφαιρική φιάλη των 150 ml εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα προστίθενται διαδοχικά 15 g (0.12 mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, 70 ml υπεράνυδρης $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ και 1.4 ml πυκνού H_2SO_4 . Το μίγμα βράζεται υπό ανάδευση για 2 ώρες. Στη συνέχεια αφού απομακρυνθεί η περίσσεια της αλκοόλης με απόσταξη, το υπόλειμμα εκχυλίζεται με νερό (3×25 ml). Στην περίπτωση που

δεν σχηματισθούν δύο στοιβάδες προστίθενται 20 ml CH_2Cl_2 . Η οργανική στοιβάδα συλλέγεται, εκχυλίζεται αρχικά με H_2O (2×25 ml), κατόπιν με κεκορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 προσεκτικά (3×25 ml) (μέχρι pH ελαφρώς αλκαλικού),¹ πάλι με H_2O^2 (1×30 ml) και ξηραίνεται υπεράνω CaCl_2 ή Na_2SO_4 για περίπου 30 λεπτά. Μετά την απομάκρυνση του CH_2Cl_2 στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το προϊόν αποστάζεται μεταξύ $210\text{--}214^\circ\text{C}/760$ mm Hg με χρήση αεροψυκτήρα.

Υπολογίστε την απόδοση (%), μετρήστε με ακρίβεια το σ.ζ., τον δείκτη διάθλασης και καταγράψτε τα φάσματα IR, ^1H NMR και MS του βενζοϊκού αιθυλεστέρα.

Παρατηρήσεις:

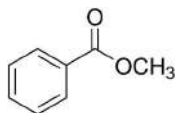
1. Η αιθανόλη, κατά προτίμηση υπεράνυδρη, βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια, οδηγώντας την αντίδραση ισορροπίας σε ολοκλήρωση (μεγαλύτερη απόδοση). Επί πλέον, αποτελεί το διαλύτη της αντίδρασης.

2. Προσοχή στην έκλυση (CO_2 !). Πιθανόν να χρειαστούν περισσότερες των 2 εκχυλίσες με NaHCO_3 , μέχρις ότου η υδατική στιβάδα να παραμένει αλκαλική.

Αν δεν ολοκληρωθεί η αντίδραση της εστεροποίησης, θα υπάρχει και περίσσεια βενζοϊκού οξέος, το οποίο θα αντιδρά με τη βάση (NaHCO_3) προς το αντίστοιχο μετά νατρίου άλας.

B. Βενζοϊκός Μεθυλεστέρας

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOCH}_3$, MB = 136.15, d=1.094, σ.ζ.= $198\text{--}9^\circ\text{C}$



Αντιδραστήρια:

PhCOOH (MB = 122.1, σ.τ.= 122°C , ποσότητα: 10g (81.9 mmol))

CH_3OH (MB = 32.04, d = 0.791 g/ml, σ.ζ.= 65°C), ποσότητα: 25 ml(19.8g, ~620 mmol)

H_2SO_4 (MB =98.08, ~96%β/β, d = 1.89 g/ml), ποσότητα: 2 ml (3.63g, 37 mmol)

Διαιθυλαιθέρας ως διαλύτης εκχύλισης (d=0.706 g/ml, σ.ζ.= 35°C),

10% NaHCO_3 ως αντιδραστήριο-διάλυμα εξουδετέρωσης

Na_2SO_4 ή CaCl_2 ως αντιδραστήρια ξήρανσης

Μέθοδος παρασκευής:

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml φέρονται 10g βενζοϊκού οξέος, 25 ml μεθανόλης¹ και ~1-2 ml π. H_2SO_4 κατά σταγόνες αργά, υπό ψύξη και ανάδευση. Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και θερμαίνεται μέχρι βρασμού επί ~1 ώρα σε υδρόλουτρο². Το μίγμα ακολουθώς, αφού ψυχθεί σε παγόλουτρο, αποχύνεται σε 50 ml διαιθυλαιθέρα και 50 ml νερού και μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη. Η οργανική στιβάδα συλλέγεται και η υδατική ξαναεκχυλίζεται με αιθέρα (2×25 ml). Τα ενωμένα αιθερικά εκχυλίσματα εκπλύνονται προσεκτικά 1) με ~30 ml νερού, 2) με 10% διάλυμα NaHCO_3 (2×30 ml),³ 3) με 30 ml νερού

και κατόπιν ξηραίνονται υπεράνω CaCl_2 (~10 λεπτά), ή με Na_2SO_4 . Γίνεται διήθηση, συμπυκνώνεται ο διαλύτης και το υπόλειμμα αποστάζεται σε προζυγισμένη φιάλη με χρήση αεροψυκτήρα.

Παρατηρήσεις:

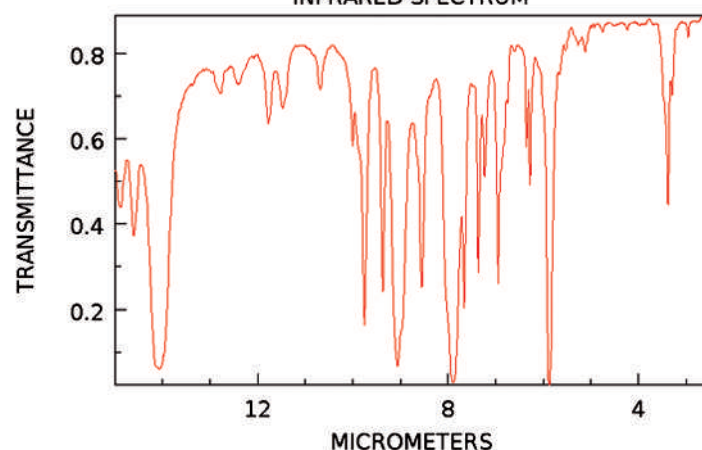
1. Η μεθανόλη, κατά προτίμηση απόλυτη, βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια, οδηγώντας την αντίδραση ισορροπίας σε ολοκλήρωση (μεγαλύτερη απόδοση). Επί πλέον, αποτελεί το διαλύτη της αντίδρασης.
2. Η μεθανόλη, από τις αλκοόλες, έχει την ελάχιστη στερεοχημική παρεμπόδιση, συνεπώς η αντίδραση ολοκληρώνεται γρήγορα, σχετικά με πιο παρεμποδισμένες αλκοόλες.
3. Βλέπε 2^η πριν.

Ερωτήσεις:

1. Γιατί γίνεται η έκπλυση με κεκορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 ; Μπορεί να γίνει εκχύλιση των όξινων συστατικών με υδατικό NaOH αντί του NaHCO_3 ; Εξηγήστε, γράψτε τις σχετικές αντιδράσεις.
2. Γιατί γίνεται η έκπλυση με H_2O ;
3. Αν η αλκοόλη είναι ιχνηθετημένη με O^{18} , σε ποιο άτομο οξυγόνου του εστέρα θα πάει η ιχνηθέτηση;
4. Ποιες άλλες μεθόδους εστεροποίησης γνωρίζετε;
5. Υπό ποιες προϋποθέσεις συμβαίνει όξινη υδρόλυση ενός εστέρα;

Φάσματα:

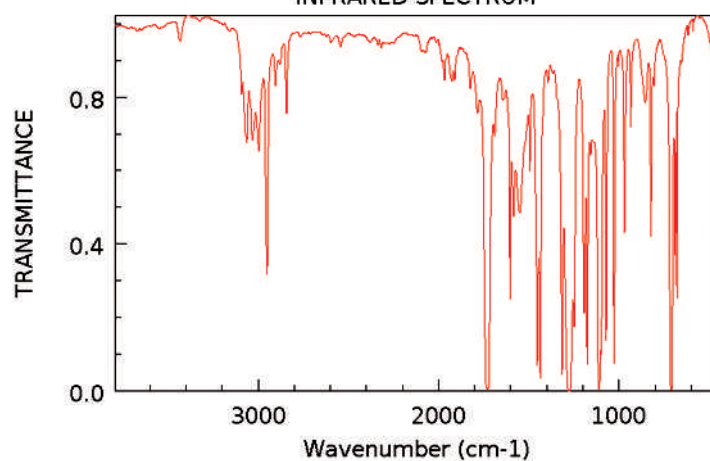
BENZOIC ACID, ETHYL ESTER
INFRARED SPECTRUM



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

Φάσμα IR βενζοϊκού αιθυλεστέρα

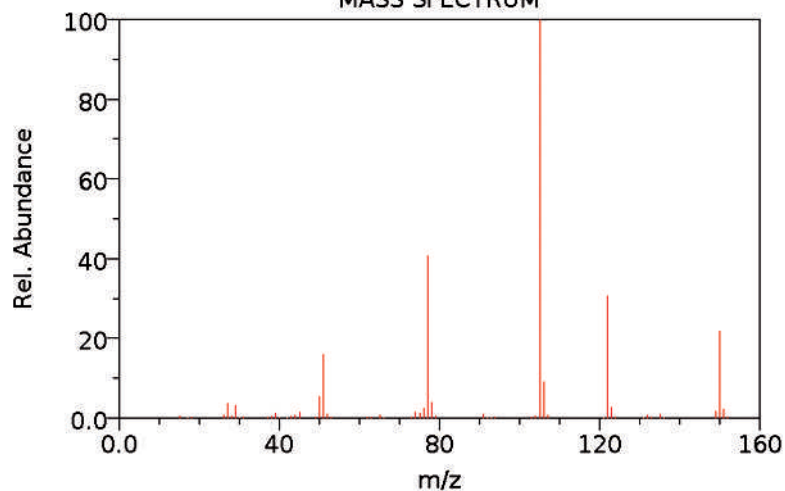
BENZOIC ACID, METHYL ESTER
INFRARED SPECTRUM



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

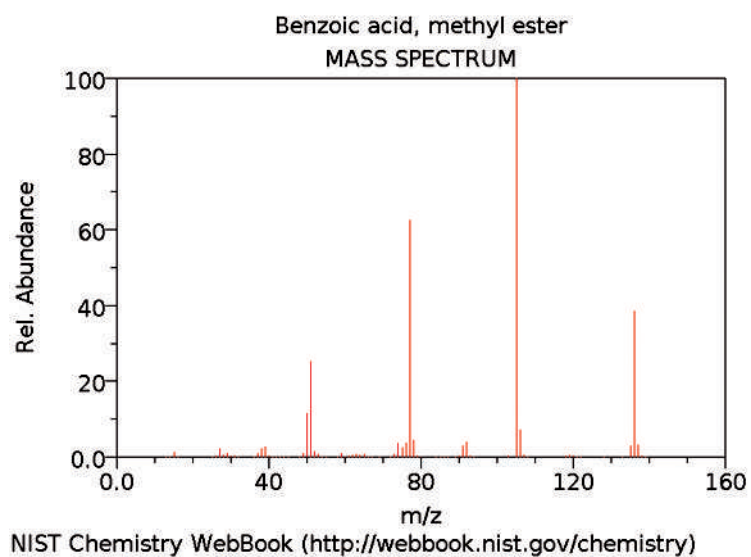
Φάσμα IR βενζοϊκού μεθυλεστέρα

Benzoic acid, ethyl ester
MASS SPECTRUM



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

MS φάσμα βενζοϊκού αιθυλεστέρα

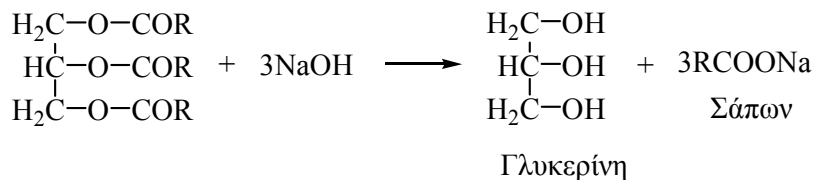


MS φάσμα βενζοϊκού μεθυλεστέρα

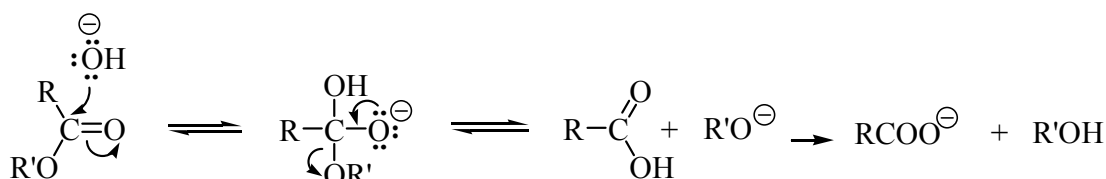
14. Σαπωνοποίηση ελαιολάδου

RCOONa

Αντίδραση: Αλκαλική υδρόλυση εστέρα καρβοξυλικού οξέος



Μηχανισμός:



Αντιδραστήρια:

ελαιόλαδο

95.5% αιθανόλη

υδροξείδιο του νατρίου (M.B. = 40)

Μέθοδος παρασκευής:

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml φέρουμε 5 g ελαιολάδου (κατά μέσον όρο 5-6 mmol), 20 ml 95.5% αιθανόλης και προσθέτουμε ένα θερμό διάλυμα 5 g (125 mmol) NaOH διαλυμένο σε 20 ml απεσταγμένου H₂O (συνολικά ~ 3N). Εφαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και θέρμανση μέχρι βρασμού ~ 30 λεπτά. Αποχύνεται το μίγμα της αντίδρασης σε κωνική φιάλη των 300 ml, η οποία περιέχει ένα παγωμένο διάλυμα 25 g NaCl σε 90 ml απεσταγμένου H₂O. Το προκύπτον ίζημα διηθείται σε χωνί Büchner και εκπλύνεται προσεκτικά με 100 ml (όχι περισσότερο) παγωμένου H₂O, ώστε να απομακρυνθούν πλήρως τα NaOH και NaCl. Το σαπούνι^{(α), (i)} ξηραίνεται στον ηθμό με τον αέρα^(β).

Παρατηρήσεις:

(α) Έλεγχος σάπωνος: Ένα μικρό κομμάτι σάπωνος φέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα με 5 ml H₂O και ανακινείται έντονα. Γίνεται προσθήκη λίγων κρυστάλλων MgCl₂ ή CaCl₂ και ξανά ανακίνηση και παρατηρούμε το αποτέλεσμα. Σχολιάζουμε σχετικά.

(β) Το σαπούνι περιέχει αρκετό νερό, η ξήρανση είναι αργή. Μπορεί να ξηρανθεί και σε φούρνο στους 50°C.