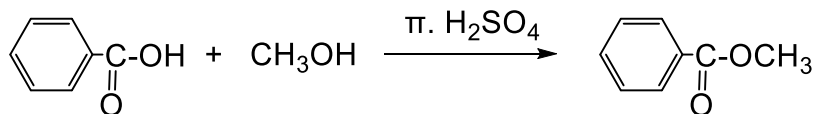


ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ
ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΙΙ
2023-2024

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΑΠΘ

1^η Άσκηση: Σύνθεση βενζοϊκού μεθυλεστέρα



Αντιδραστήρια:

Βενζοϊκό οξύ: 6 g (0,05 mol)

Μεθανόλη: 20 ml (15,8 g, 0,49 mol)

Θειϊκό οξύ (πυκνό): 1 ml

Na₂CO₃ (5% w/v): 40 ml

Αιθέρας¹

Πειραματική διαδικασία

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml με κάθετο ψυκτήρα τοποθετούνται κατά σειρά το βενζοϊκό οξύ, η μεθανόλη και το θειϊκό οξύ (*ΠΡΟΣΟΧΗ*).² Το μίγμα ζέεται με κάθετο ψυκτήρα σε αμμόλουτρο για μια ώρα. Στη συνέχεια προσαρμόζεται στη φιάλη με τη βοήθεια αποστακτικού επιθέματος Claisen πλάγιος ψυκτήρας και αποστάζεται η περίσσεια της μεθανόλης. Το υπόλειμμα ψύχεται και μεταφέρεται σε διαχωριστικό χωνί, όπου προστίθενται 30 ml H₂O και 20 ml αιθέρα.³ Το χωνί ανακινείται καλά, ώστε να έλθουν οι δύο στοιβάδες σε καλή επαφή. Διαχωρίζονται οι δύο στοιβάδες και η υδατική επανεκχυλίζεται με 20 ml αιθέρα. Τα ενωμένα οργανικά εκχυλίσματα πλένονται πρώτα με 40 ml διαλύματος 5%⁴ Na₂CO₃ και στη συνέχεια με 20 ml H₂O. Το αιθερικό διάλυμα που προκύπτει ξηραίνεται με άνυδρο Na₂SO₄. Μετά τη ξήρανση μεταφέρεται σε κλασματήρα⁵ και αποστάζεται πρώτα ο αιθέρας σε υδρόλουτρο και στη συνέχεια ο βενζοϊκός μεθυλεστέρας σε αμμόλουτρο. Σ.ζ. 199°C.

Παρατηρήσεις:

¹ Αντί για αιθέρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί διάλυμα πετρελαϊκού αιθέρα και οξικού αιθυλεστέρα σε αναλογία 7:3.

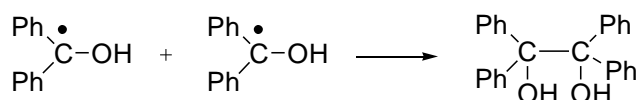
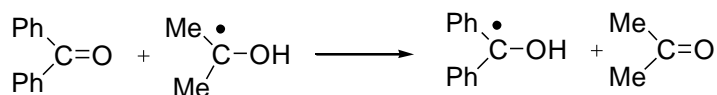
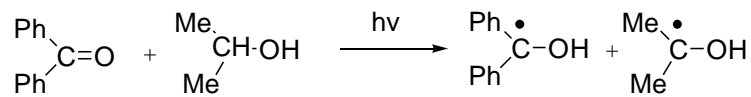
² Η προσθήκη του θειϊκού οξέος πρέπει να γίνει με μεγάλη προσοχή, επειδή η διάλυση του συνοδεύεται από μεγάλη έκλυση θερμότητας. Η ροή του πρέπει να γίνεται αργά κατά προτίμηση από τα τοιχώματα της φιάλης με συνεχή ανάδευση.

³ Μια μικρή ποσότητα αιθέρα χρησιμοποιείται για την έκπλυση της φιάλης αντίδρασης και τη μεταφορά των εκπλυμάτων στο διαχωριστικό χωνί.

⁴ Επειδή κατά την έκπλυση με το διάλυμα Na₂CO₃ θα παραχθεί CO₂ (από την περίσσεια PhCOOH), πρέπει υποχρεωτικά να γίνεται συχνά εξαερισμός του περιεχομένου του διαχωριστικού χωνιού, για τη μείωση της ασκούμενης πίεσης. Η διαδικασία αυτή γίνεται στρέφοντας το διαχωριστικό χωνί με το πόμα (σφικτά κρατημένο) προς τα κάτω και την ουρά με τη στρόφιγγα προς τα πάνω και ανοίγοντας με προσοχή τη στρόφιγγα.

⁵ Η μεταφορά πρέπει να γίνει προσεκτικά με απ' ευθείας διήθηση στην αποστακτική συσκευή.

2^η Άσκηση: Φωτοχημική αναγωγή βενζοφαινόνης προς βενζοπινακόλη



Αντιδραστήρια:

Βενζοφαινόνη: 1 g (0,0055 mol)

Ισοπροπανόλη: ~10 ml

Οξικό οξύ πυκνό: 1-2 σταγόνες.

Πειραματική διαδικασία

Σε δοκιμαστικό σωλήνα των ~10 ml με πάμα τοποθετούνται 1 g βενζοφαινόνης και διαλύονται σε 8-10 mL ισοπροπανόλης με ήπια θέρμανση. Προστίθενται 1-2 σταγόνες πυκνού οξικού οξέος και η φιάλη συμπληρώνεται με ισοπροπανόλη έτσι ώστε να μην υπάρχει κενό με αέρα ανάμεσα στο υγρό και στο φελλό με τον οποίο πωματίζεται τη φιάλη. Η φιάλη τοποθετείται στο παράθυρο ώστε να είναι όσο το δυνατό εκτεθειμένη στο ηλιακό φως. Σύντομα αρχίζουν να αποβάλλονται κρύσταλλοι της δυσδιάλυτης βενζοπινακόλης. Ανάλογα με την ηλιοφάνεια η αντίδραση διαρκεί 3-7 ημέρες. Οι κρύσταλλοι της βενζοπινακόλης συλλέγονται με διήθηση σε χωνί Buchner. Σ.τ. 186-188 °C.

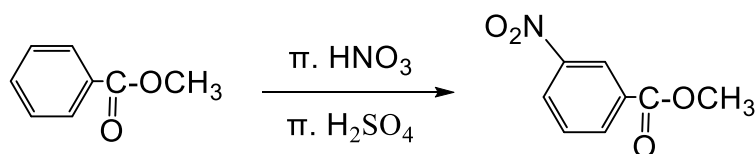
Παρατηρήσεις:

Το οξικό οξύ προστίθεται για να εξουδετερώσει ίχνη αλκαλίων που προέρχονται από το γυαλί της φιάλης, καθώς το αλκαλι καταλύει τη διάσπαση της βενζοπινακόλης προς βενζοφαινόνη και βενζυδρόλη.

Το οξυγόνο του αέρα αντιδρά με τις σχηματιζόμενες ρίζες με αποτέλεσμα την πτώση της απόδοσης. Για το λόγο αυτό δεν πρέπει να υπάρχει αέρας πάνω από την επιφάνεια του διαλύματος.

Η αντίδραση μπορεί να γίνει μέσα σε μία ώρα αν το διάλυμα φωτοβοληθεί με φως UV που προέρχεται από λυχνία Hg.

3^η Άσκηση: Νίτρωση βενζοϊκού μεθυλεστέρα



Αντιδραστήρια:

Βενζοϊκός μεθυλεστέρας: 3 ml (3,28 g, 0,024 mol)

Πυκνό νιτρικό οξύ: 2 ml

Πυκνόθειϊκό οξύ: 6 ml + 2 ml

Πειραματική διαδικασία

Σε μια κωνική φιάλη των 100 ml ψύχονται σε παγόλουτρο 6 ml πυκνούθειϊκού οξέος και προστίθενται 3,28 g βενζοϊκού μεθυλεστέρα. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται κατά σταγόνες ένα ψυχρό διάλυμα που προήλθε από ανάμειξη 2 ml πυκνούθειϊκού οξέος και 2 ml πυκνού νιτρικού οξέος.¹ Κατά τη διάρκεια της προσθήκης η φιάλη ανακινείται συχνά και ελέγχεται η θερμοκρασία να διατηρείται από 5-20°C. Όταν ολοκληρωθεί η προσθήκη του οξέος νίτρωσης, η φιάλη αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 20 min για να ολοκληρωθεί η αντίδραση και στη συνέχεια το περιεχόμενο αποχύνεται σε ποτήρι των 100 ml που περιέχει ~20 g πάγο. Η φιάλη της αντίδρασης ξεπλένεται με λίγο νερό και προστίθεται στο ποτήρι. Το ίζημα που προκύπτει συλλέγεται με διήθηση υπό κενό. Ανακρυσταλλώνεται από τη μικρότερη δυνατή ποσότητα μεθανόλης (ΠΡΟΣΟΧΗ ΕΥΦΛΕΚΤΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ), Σ.τ. 78°C.

Παρατηρήσεις:

¹ Το μίγμα αυτών των οξέων λέγεται **οξύ νίτρωσης** και παρασκευάζεται αμέσως πριν τη χρήση του με ανάμειξη των δύο οξέων (προσεκτική προσθήκη υπό ψύξη τουθειϊκού οξέος στο νιτρικό οξύ).

4^η Άσκηση: Αλδολική Συμπύκνωση. Παρασκευή διβενζαλοκυκλοεξανόνης με καταλύτη ΚΟΗ υποστηριγμένο σε Al₂O₃

Υποστηριζόμενα αντιδραστήρια (Supported reagents)

Υποστηριζόμενα αντιδραστήρια είναι τα υλικά στα οποία ένα αντιδραστήριο, π.χ. ΚΟΗ ή FeCl₃, 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 αντιδραστηρίου στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, η αποτελεσματική επιφάνεια του αντιδραστηρίου 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 ποσότητες 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:

ΚΟΗ: 1 g.

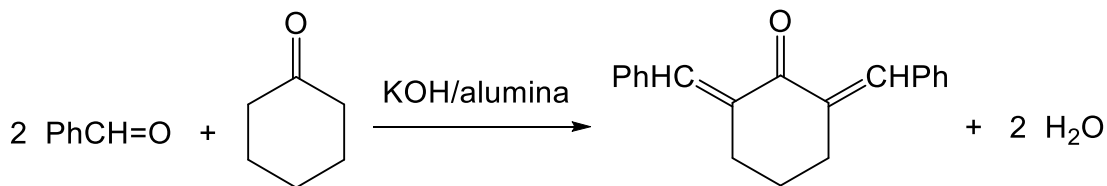
Μεθανόλη: 80 mL.

Alumina: 10 g.

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.

B) Αλδολική συμπύκνωση βενζαλδεΐδης-κυκλοεξανόνης (ατομική εργασία)



Αντιδραστήρια:

Alumina/KOH: 1 g.

Βενζαλδεΐδη: 0.5 mL (d=1.04).

Κυκλοεξανόνη 0.2 mL (d=0.95).

EtOH: 6 mL.

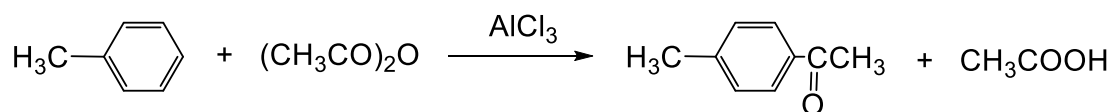
Μέθοδος:

Σε κωνική φιάλη των 25 mL (ή σε φιαλίδιο παράδοσης προϊόντων των 20 mL) ζυγίζεται 1 g alumina/KOH. Έπειτα σε άλλο φιαλίδιο παράδοσης προϊόντων 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 αναμεμιγμένα 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 σифώνιο 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.

5^η Άσκηση: Αντίδραση Friedel-Crafts. Παρασκευή π-μεθυλοακετοφαινόνης**Αντιδραστήρια:**

Τολουόλιο: 30 ml (25,5 g, 0,28 mol)

Οξικός ανυδρίτης: 5 ml (5,4 g, 0,053 mol)

AlCl₃: 15,5 g (0,18 mol)

HCl (πυκνό): 40 ml

NaOH 10%: 30 ml

Πειραματική διαδικασία

Σε δύλαμη φιάλη 250 ml τελείως στεγνή¹ προσαρμόζεται σταγονομετρικό χωνί και κάθετος ψυκτήρας με σωλήνα χλωριούχου ασβεστίου, που συνδέεται με παγίδα αερίων. Στη φιάλη τοποθετούνται 15,5 g AlCl₃ και 30 ml τολουολίου. Στο χωνί εισάγονται 5 ml οξικού ανυδρίτη. Η φιάλη ψύχεται σε παγωμένο νερό και από το χωνί προστίθεται κατά σταγόνες με ανακίνηση σε διάστημα μισής ώρας ο οξικός ανυδρίτης. Μετά το τέλος της προσθήκης θερμαίνεται το μίγμα σε υδρόλουτρο μέχρι να σταματήσει η έκλυση υδροχλωρίου και να ολοκληρωθεί η αντίδραση (περίπου μισή ώρα). Η φιάλη ψύχεται εξωτερικά στο νερό της βρύσης και το περιεχόμενό της αποχύνεται σε ένα ποτήρι που περιέχει μίγμα 40 g πάγου και 40 ml HCl. Αναδεύονται καλά μέχρι να διαλυθούν όλα τα άλατα του αργιλίου και μεταφέρεται το μίγμα σε διαχωριστικό χωνί. Παραλαμβάνεται η πάνω οργανική στοιβάδα, πλένεται δύο φορές με 30 ml NaOH 10%, μετά με νερό (20 ml) και ξηραίνεται με άνυδρο Na₂SO₄. Το τολουόλιο απομακρύνεται με απόσταξη και μετά αποστάζει η π-μεθυλοακετοφαινόνη. Σ.ζ. 226°C.

Παρατηρήσεις:

¹ Για την αντίδραση απαιτούνται άνυδρες συνθήκες.

6η Άσκηση: Οξείδωση βενζυλικής αλκοόλης με KMnO_4

Πειραματική διαδικασία:

Το πείραμα αυτό παρουσιάζει την οξείδωση μιας αρωματικής αλκοόλης προς καρβοξυλικό οξύ.



Αντιδραστήρια:

Βενζυλική αλκοόλη, 2 ml, 19 mmol (M.B. 108, $d=1.045$)

KMnO_4 , 6 g, 38 mmol (M.B. 158)

NaOH , 10% w/v 20 ml

Σε σφαιρική ή κωνική φιάλη των 100 ml τοποθετούμε 6 g υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4), 50 ml νερού, 2 ml βενζυλικής αλκοόλης και 10 ml NaOH 10% w/v. Αναδεύουμε ισχυρά για περίπου 20 λεπτά και στην συνέχεια θερμαίνουμε τη φιάλη για 30 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση. Μετά τη θέρμανση προσθέτουμε σταγόνες αιθανόλης με προσοχή ώστε να αναχθεί η περίσσεια του KMnO_4 σε MnO_2 (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 γίνει η ξήρανσή του. Η ξήρανση ολοκληρώνεται σε ξηραντήρα κενού ή στο φούρνο. Ζυγίζουμε και προσδιορίζουμε το σημείο τήξης ($122,5^\circ\text{C}$). Υπολογίζουμε και την απόδοση της αντίδρασης.

Ερωτήσεις για τις Ασκήσεις του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας ΙΙ (2022-2023)

ΑΣΚΗΣΗ: Σύνθεση βενζοϊκού μεθυλεστέρα

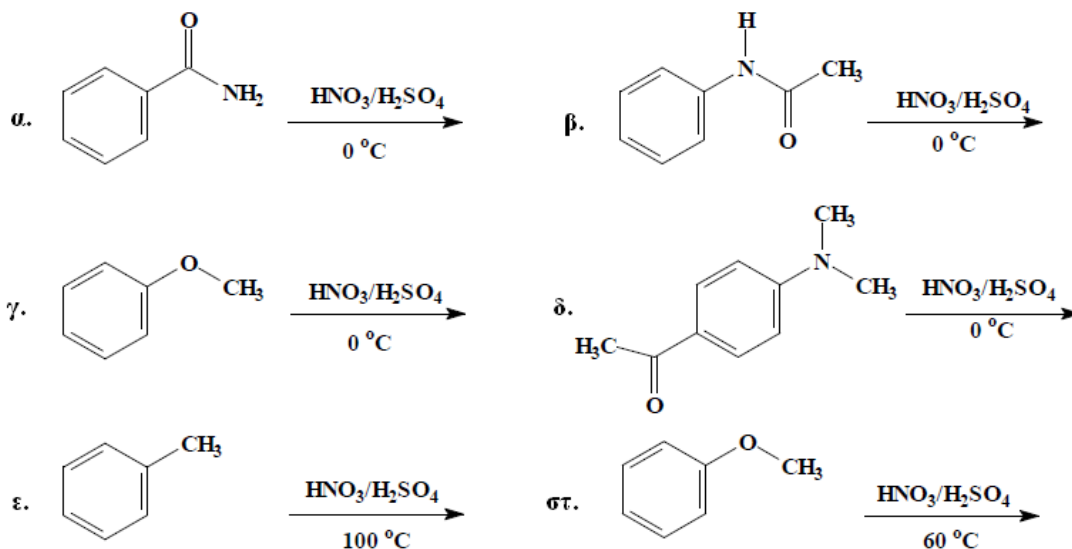
1. Ποιος είναι ο ρόλος του διαλύτη σε μια χημική αντίδραση; Γιατί η μεθανόλη χρησιμοποιείται σε περίσσεια;
2. Γιατί το αιθερικό εκχύλισμα α) πλένεται με διάλυμα Na_2CO_3 ; β) ξηραίνεται με Na_2SO_4 και όχι με CaCl_2 ;
3. Ποιος είναι ο ρόλος του H_2SO_4 στην αντίδραση εστεροποίησης; Θα μπορούσε αντί αυτού να χρησιμοποιηθεί πυκνό HCl ή πυκνό HNO_3 ;
4. Οι αντιδράσεις εστεροποίησης είναι αμφίδρομες με αποδόσεις 60-70%. Με ποιους τρόπους αυξάνεται η απόδοση σε εστέρα;

ΑΣΚΗΣΗ: Φωτοχημική αναγωγή βενζοφαινόνης

1. Ποιος είναι ο μηχανισμός της φωτοχημικής αναγωγής της βενζοφαινόνης;
2. Ποιος είναι ο ρόλος της ισοπροπανόλης και του οξικού οξέος και γιατί η φιάλη της αντίδρασης πρέπει να είναι πλήρης;
3. Πώς θα μπορούσε η ίδια αντίδραση να γίνει με χημικό τρόπο;

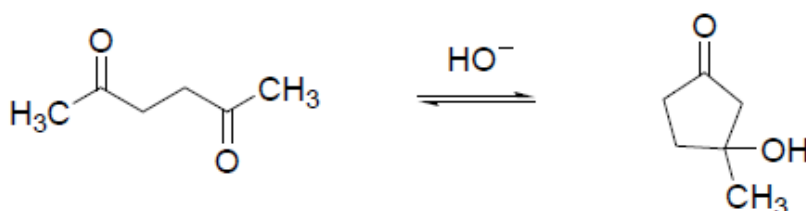
ΑΣΚΗΣΗ: Νίτρωση βενζοϊκού μεθυλεστέρα

1. Να γραφούν οι δομές των ενδιάμεσων που οδηγούν σε μ- ή π- παράγωγο. Ποιο ευνοείται και γιατί;
2. Αν νιτρωθεί πάλι το μ-παράγωγο τι θα προκύψει;
3. Τι παραπροϊόντα σχηματίζονται;
4. Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις:

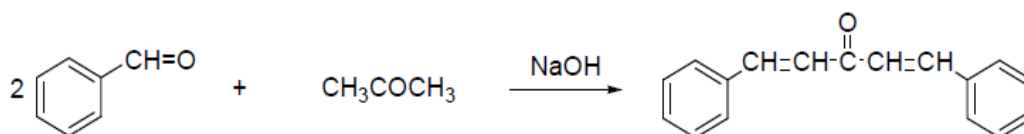


ΑΣΚΗΣΗ: Αλδολική συμπύκνωση

1. Γιατί είναι σημαντικό 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 αντίδρασης περιλαμβάνεται;



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



ΑΣΚΗΣΗ: Παρασκευή π-μεθυλοακετοφαινόνης

1. Γιατί το προϊόν της αντίδρασης (η π-μεθυλοακετοφαινόνη) δεν ακυλιώνεται περαιτέρω για να δώσει διακετυλοτολουόλιο;

2. Ποιός ο ρόλος του AlCl_3 στην αντίδραση Friedel-Crafts και γιατί χρησιμοποιείται σε ποσότητα μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρική;
3. Ποιός είναι ο γενικός μηχανισμός των αντιδράσεων αλκυλίωσης και ακυλίωσης κατά Friedel-Crafts; Διαφορές που παρατηρούνται. Γιατί η αντίδραση Friedel-Crafts θεωρείται σημαντική στην Οργανική Σύνθεση;

ΑΣΚΗΣΗ: Οξείδωση βενζυλικής αλκοόλης με KMnO_4

1. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα της αντίδρασης οξινίζεται. Γιατί;
2. Τι άλλα οξειδωτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παρασκευαστεί η ενδιάμεση αλδεΰδη εκλεκτικά.