



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Ενότητα : Σύνθεση Οξίμης της Κυκλοεξανόνης

Διδάσκοντες: Κων/νος Τσιτσιλιάνης, Καθηγητής
Ουρανία Κούλη, Ε.ΔΙ.Π.
Μαρία Τσάμη, Ε.ΔΙ.Π.

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοπός

Η επιτυχής εφαρμογή των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες οι φοιτητές έχουν ήδη εξοικειωθεί καθώς και η κατανόηση του ρόλου των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης πυρηνόφιλης προσθήκης αμινών και αμινοενώσεων στην καρβονυλομάδα αλδεΐδων και κετονών, όπως η αντίδραση σύνθεσης της οξίμης της κυκλοεξανόνης.

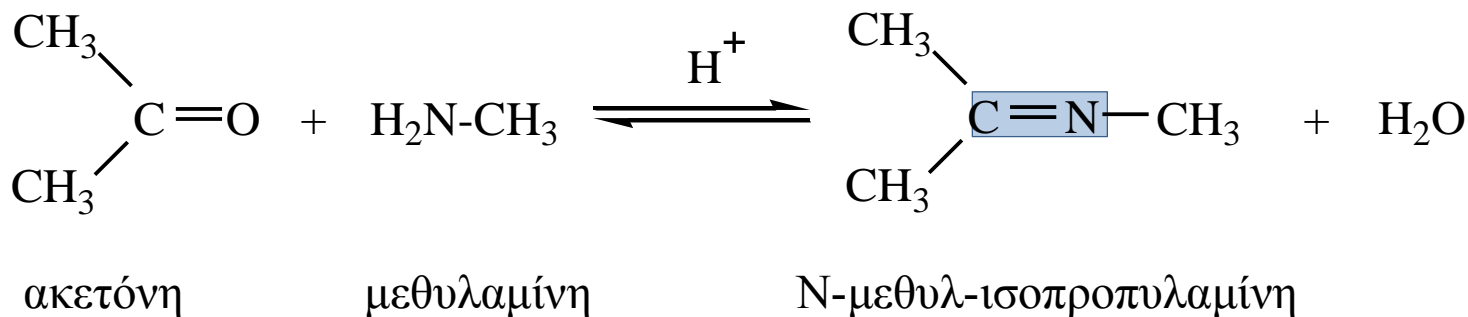
Σύνθεση οξίμης της κυκλοεξανόνης

Η αντίδραση σύνθεσης της οξίμης της κυκλοεξανόνης ανήκει στις αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης αμινών και αμινοενώσεων στην καρβονυλομάδα αλδεϋδών και κετονών.

Όταν οι χρησιμοποιούμενες αμινοενώσεις είναι :

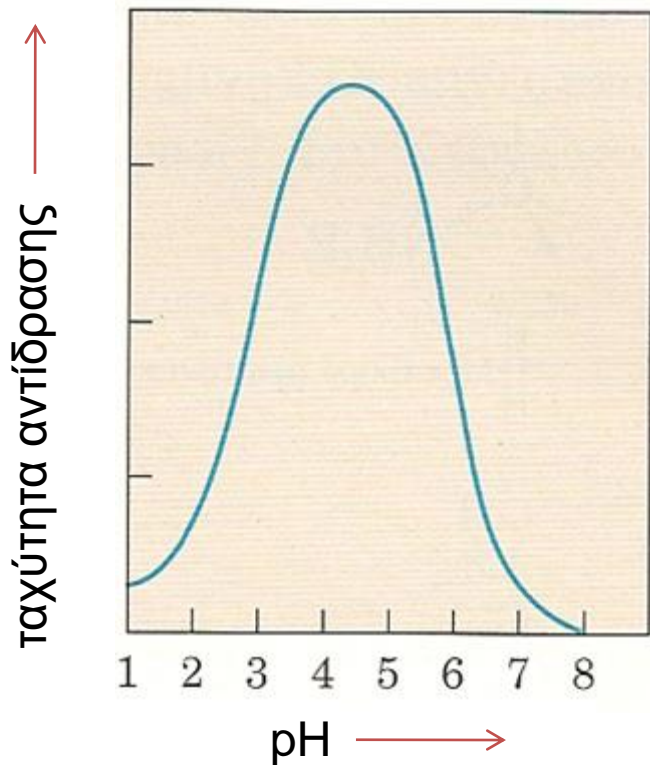
- πρωτοταγείς αμίνες ($\text{H}_2\text{N-R}$),
- υδροξυλαμίνη ($\text{H}_2\text{N-OH}$),
- φαινυλδραζίνη ($\text{H}_2\text{N-NH-Ph}$)

προκύπτουν παράγωγα που έχουν διπλό δεσμό άνθρακα-αζώτου $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$, οι ιμίνες και αποσπάται νερό.



Επίδραση ελαφρώς όξινου περιβάλλοντος

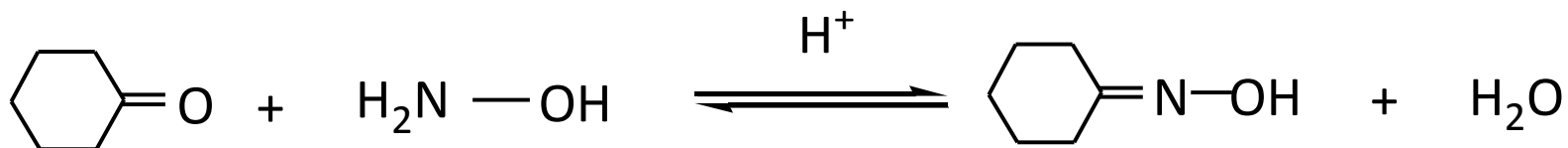
Κατά των σχηματισμό των ιμινών έχει παρατηρηθεί ότι η ταχύτητα της αντίδρασης φθάνει σε κάποια μέγιστη τιμή σε συνθήκες ελαφρώς όξινου pH.



Στη γραφική παράσταση της μεταβολής της ταχύτητας στην αντίδραση ακετόνης και υδροξυλαμίνης σε συνάρτηση με τη μεταβολή του pH φαίνεται ότι η μέγιστη ταχύτητα επιτυγχάνεται σε pH=4,5.

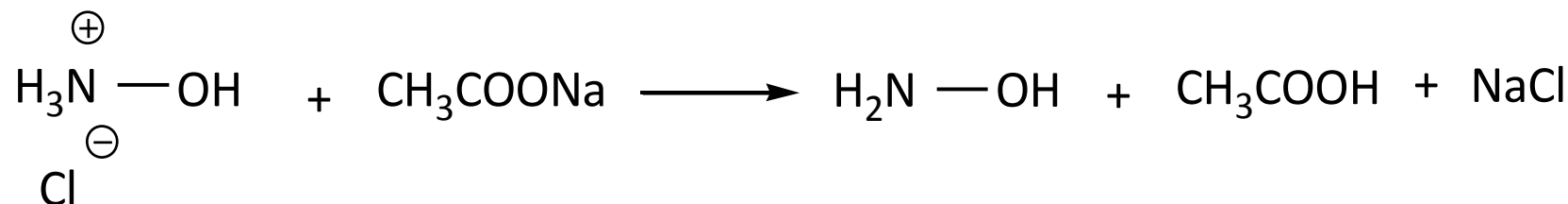
Αντίδραση σύνθεσης οξίμης της κυκλοεξανόνης

Με επίδραση υδροξυλαμίνης επί κυκλοεξανόνης σε ασθενώς όξινο περιβάλλον (4-6) λαμβάνεται η οξίμη της κυκλοεξανόνης



Σε περισσότερο όξινο περιβάλλον (χαμηλό pH) η υδροξυλαμίνη που είναι το προσβάλλον πυρηνόφιλο, πρωτονιώνεται πλήρως ($\text{H}_3\text{N}^+-\text{OH}$), και γίνεται ανενεργή (είναι αδύνατο να λάβει χώρα το αρχικό στάδιο της πυρηνόφιλης προσθήκης).

➤ Κατά την επίδραση υδροξυλαμίνης σε κυκλοεξανόνη δεν χρησιμοποιείται απ'ευθείας η καθαρή υδροξυλαμίνη αλλά ένα άλας της, η υδροχλωρική υδροξυλαμίνη (πρωτονιωμένη υδροξυλαμίνη), σύμφωνα με την αντίδραση :

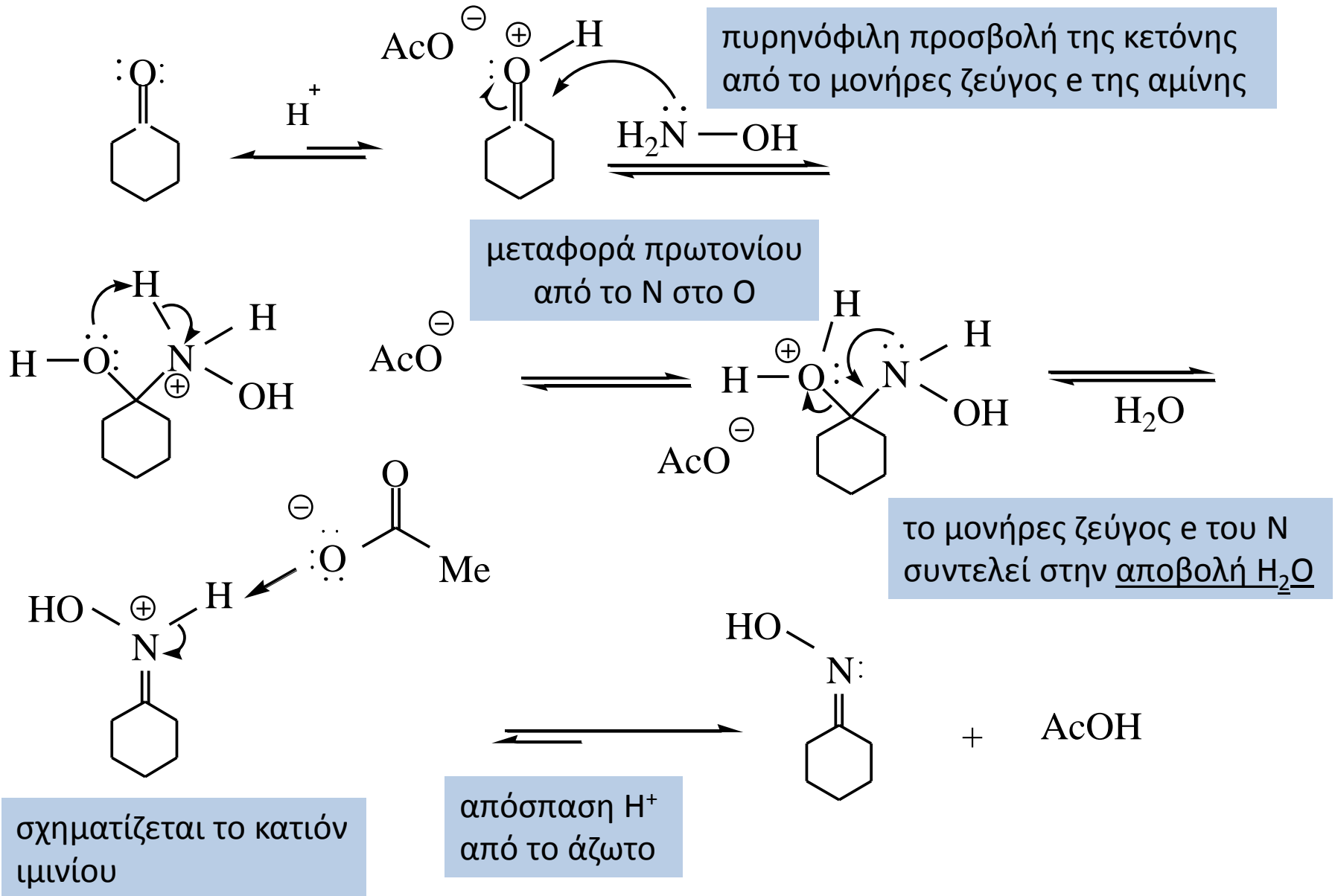


✓ Χρησιμοποιείται το άλας της υδροξυλαμίνης γιατί η καθαρή υδροξυλαμίνη μπορεί να είναι **εκρηκτική** (αν θερμανθεί παρουσία οξυγόνου ή ατμοσφαιρικού αέρα)

Ο ρόλος του CH₃COONa είναι για :

- την παραγωγή της H₂N-OH
- την παραγωγή CH₃COOH (καταλύτης)

Μηχανισμός αντίδρασης



Μέθοδος Σύνθεσης

Εργαστηριακός εξοπλισμός

- Κωνική φιάλη των 100ml
- Υδρόλουτρο

Απαιτούμενα υλικά

- 2.5g υδροχλωρική υδροξυλαμίνη
- 4g ένυδρο οξικό νάτριο
- 10ml νερό
- 2.5ml κυκλοεξανόνη
- πετρελαικός αιθέρας

Στάδια μεθόδου

1. Προετοιμασία εργαστηριακού εξοπλισμού και προσθήκη αντιδραστηρίων

- Προσθήκη 2.5g υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης και 4g ένυδρου οξικού νατρίου σε κωνική φιάλη των 50ml.
- Προσθήκη 10ml νερού (διαλύει τις παραπάνω ενώσεις, ενδόθερμη διαδικασία).
- Στήσιμο υδρόλουτρου (θερμαντική εστία και μεταλλικό κύπελο στο οποίο προστίθεται μικρή ποσότητα νερού).

2. Θέρμανση

- Θέρμανση διαλύματος στο υδρόλουτρο μέχρι τους 40°C (επιταχύνεται η αντίδραση).

3. Αντίδραση

- Προσθήκη στο διάλυμα 2.5ml κυκλοεξανόνης με ταυτόχρονη ανάδευση.
- Μετά από ολιγόλεπτη ανάδευση αποβάλλονται κρύσταλλοι οξίμης της κυκλοεξανόνης.

4. Απομόνωση οξίμης της κυκλοεξανόνης

- Διήθηση υπό κενό για την παραλαβή των κρυστάλλων της οξίμης από υγρό.
- Πλύση των κρυστάλλων της οξίμης πάνω στον ηθμό με ψυχρό νερό για την απομάκρυνση του NaCl.

5. Ξήρανση οξίμης της κυκλοεξανόνης

- Ξήρανση σε ξηραντήρα κενού με Silica gel (SiO_2) για απομάκρυνση της υγρασίας από την οξίμη.

6. Καθαρισμός οξίμης της κυκλοεξανόνης

- Καθαρισμός της οξίμης από τις προσμίξεις που περιέχει με τη μέθοδο της ανακρυστάλλωσης με τον ελάχιστο όγκο πετρελαικού αιθέρα (Σημείο Ζέσεως : 60-80⁰C).

7. Υπολογισμός αποτελεσμάτων

- Επεξεργασία και γραπτή παρουσίαση αποτελεσμάτων (αποδόσεων , μηχανισμών , παρατηρήσεων)

Βιβλιογραφία

1. Δ. Παπαϊωάννου, Γ. Σταυρόπουλος και Θ. Τσεγενίδης “Εισαγωγή στην Πειραματική Οργανική Χημεία”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα (1996)
2. JOHN Mc MURRY “ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΜΟΣ Ι ”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1998
3. Κ. Τσιτσιλιάνης, Ουρ. Κούλη “Εργαστήριο Οργανικής Χημείας”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα (2014)

ΤΕΛΟΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιον Πατρών, Καθηγητής, Κωνσταντίνος Τσιτσιλιάνης . «Εργαστήριο Οργανικής Χημείας». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2164/>

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως Μη Εμπορική ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.