



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Ενότητα : Αντίδραση Cannizzaro

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

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

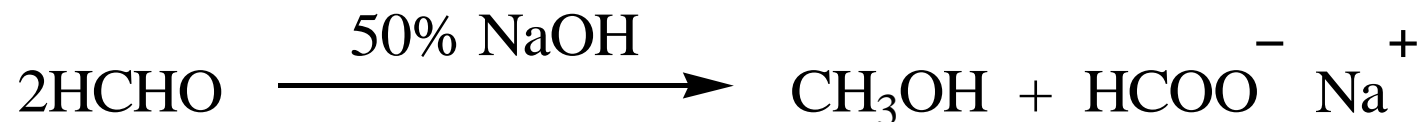
Σκοπός

Η πραγματοποίηση μιας αντίδρασης αλδεΰδης χωρίς α-υδρογόνα (βενζαλδεΰδης), η οποία παρουσία πυκνού διαλυμάτος βάσης (NaOH) δίνει βενζοϊκό οξύ και βενζυλική αλκοόλη (αντίδραση Cannizzaro), καθώς και η εξοικείωση των φοιτητών με τις πειραματικές τεχνικές της

1. διήθησης, ανακρυστάλλωσης, ξήρανσης, μέτρησης σημείου τήξεως για την απομόνωση του βενζοϊκού οξέος σε καθαρή κατάσταση
2. εκχύλισης, ξήρανσης, συμπύκνωσης, απόσταξης υπό κενό, για την απομόνωση της βενζυλικής αλκοόλης σε καθαρή κατάσταση.

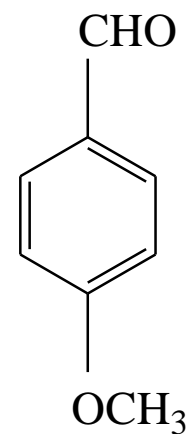
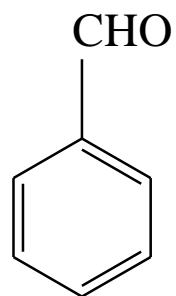
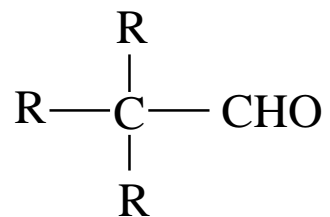
Αντίδραση Cannizzaro

Πρόκειται για αντίδραση αλδεϋδών χωρίς α- υδρογόνα, οι οποίες παρουσία πυκνών διαλυμάτων βάσεων οξειδώνονται και ανάγονται ταυτόχρονα και δίνουν μίγμα προϊόντων που αποτελείται από από μια αλκοόλη και το άλας του καρβοξυλικού οξέος. Για παράδειγμα :



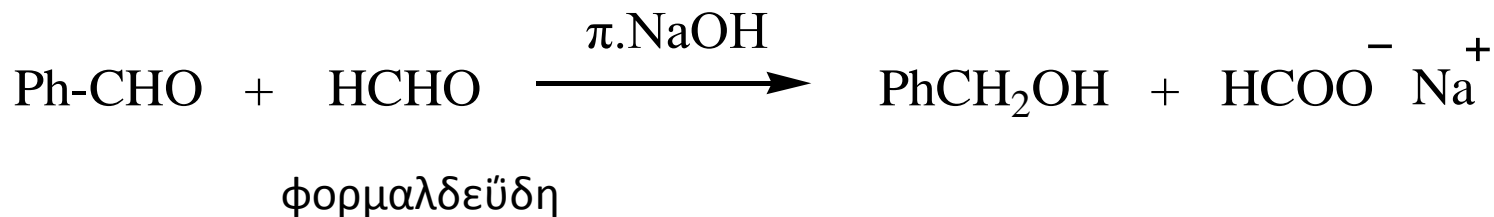
- α- υδρογόνα είναι τα υδρογόνα που υπάρχουν στο άτομο του άνθρακα δίπλα στην καρβonyλομάδα, -CHO

Παραδείγματα αλδεϋδών χωρίς α- υδρογόνα



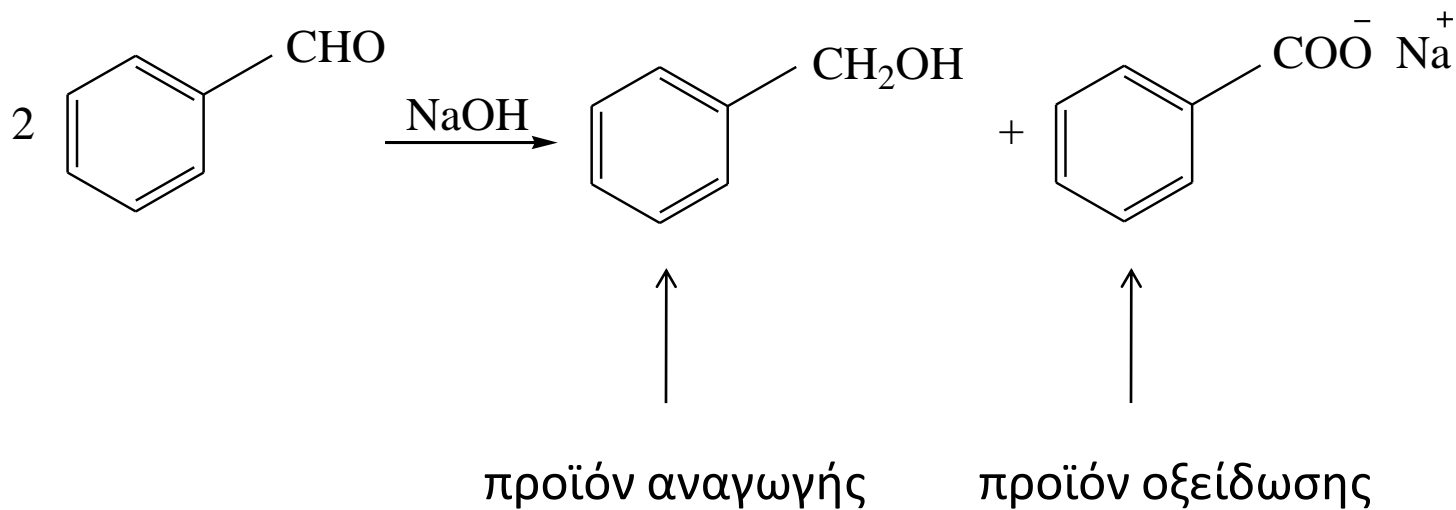
Είδη Cannizzaro

- Στην περίπτωση που το αντιδρόν είναι μια αλδεΐδη τότε πρόκειται για μία απλή αντίδραση Cannizzaro.
- Στην περίπτωση όμως που τα αντιδρώντα είναι μίγμα δύο αλδεϋδών τότε πρόκειται για μία μικτή αντίδραση Cannizzaro. Για παράδειγμα :



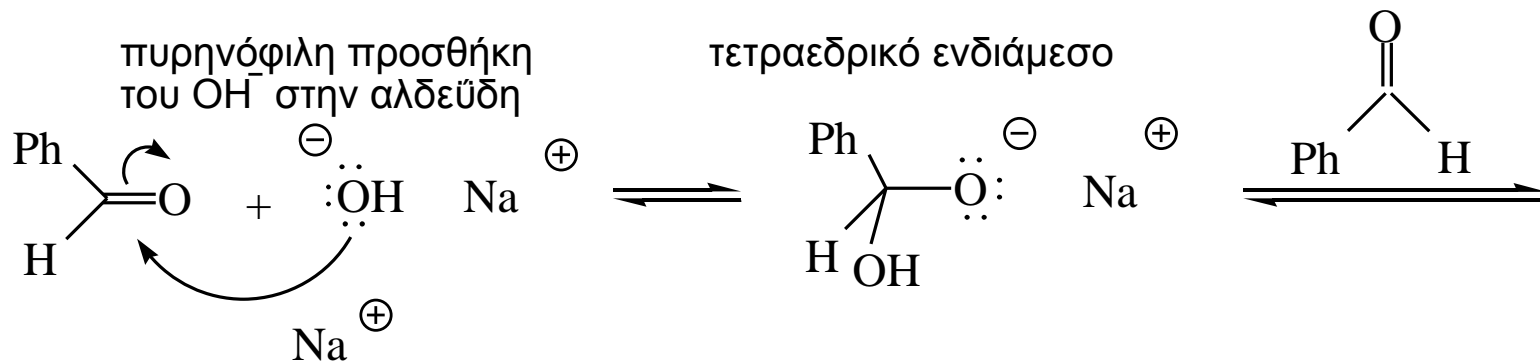
- ✓ Όταν η μία από τις δύο αλδεΐδες είναι η φορμαλδεΐδη, τότε σχηματίζεται σχεδόν πάντα μυρμηκικό νάτριο, και η αλκοόλη που αντιστοιχεί στην άλλη αλδεΐδη.

Αντίδραση σύνθεσης βενζοϊκού οξέος και βενζυλικής αλκοόλης από βενζαλδεΐδη

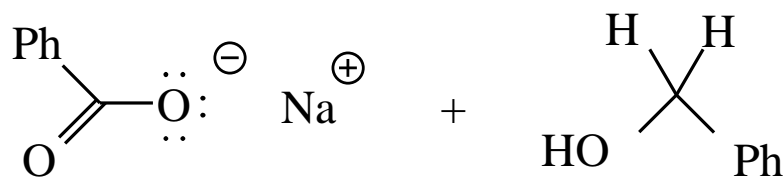
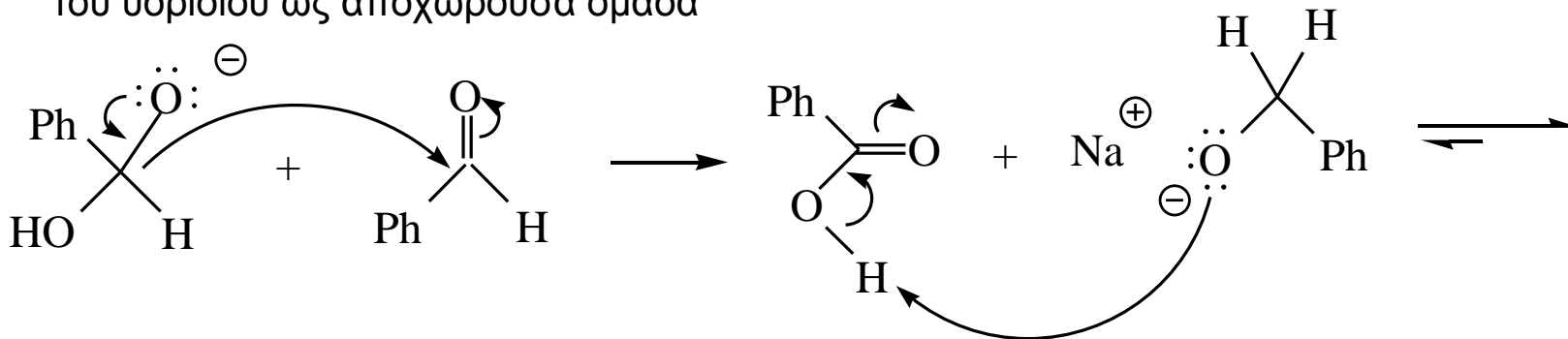


➤ Ένα μόριο αλδεΐδης υφίσταται υποκατάσταση ενός H^- από το OH^- και οξειδώνεται προς οξύ, ενώ σε ένα δεύτερο μόριο αλδεΐδης γίνεται προσθήκη H^- και ανάγεται προς αλκοόλη.

Μηχανισμός αντίδρασης



το τετρ. ενδιάμεσο αποβάλλει το ιόν του υδριδίου ως αποχωρούσα ομάδα



ένα δεύτερο μόριο αλδεΐδης προσβάλλεται από το ιόν υδριδίου σε ένα άλλο στάδιο πυρηνόφιλης προσθήκης με αποτέλεσμα την αυτοοξειδοαναγωγή

Μέθοδος Σύνθεσης

Εργαστηριακός εξοπλισμός

- Κωνικές φιάλες των 250ml και άλλα γυάλινα σκεύη
- Πώματα από καουτσούκ
- Διαχωριστική χοάνη των 250ml
- Συσκευή συμπύκνωσης
- Συσκευή απόσταξης υπό κενό
- Ξηραντήρας κενού

Απαιτούμενα υλικά

- 10g καυστικό νάτριο (NaOH)
- 15.3ml βενζαλδεΐδη
- 150ml νερό
- (60)ml αιθέρας
- π. υδροχλωρικό οξύ, 37%
- 10ml κεκορ. διάλυμα όξινου θειώδους Na, (NaHSO₃)
- 10ml κ.ό. ανθρακικό Na, (Na₂CO₃)
- άνυδρο θειικό Na, (Na₂SO₄)

Στάδια μεθόδου

1. Προετοιμασία αλκαλικού διαλύματος και δημιουργία γαλακτώματος
 - Προσθήκη 15ml νερού και 10g καυστικού σε κωνική φιάλη των 250ml.
 - Μόλις ολοκληρωθεί η διάλυση (έκλυση θερμότητας) ακολουθεί ψύξη του διαλύματος καυστικού Na σε θερμοκρασία δωματίου.
 - ✓ Το διάλυμα ψύχεται διότι σε πυκνό θερμό διάλυμα η βενζαλδεΐδη δίνει παραπροϊόντα.
 - Προσθήκη 15.3ml βενζαλδεΐδης, πωματισμός της φιάλης και ζωνηρή ανακίνηση μέχρι το σχηματισμό πυκνού γαλακτώματος.
 - ✓ Η βενζαλδεΐδη δε διαλύεται στο νερό και κατά την ανακίνηση δημιουργούνται δυο φάσεις.
 - ✓ Η βενζαλδεΐδη αντιδρά με ένα μέρος του NaOH και σχηματίζεται γαλάκτωμα.

2.Αντίδραση

- Το μίγμα παραμένει για 12 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου όπου προκύπτει μια στερεή φάση.

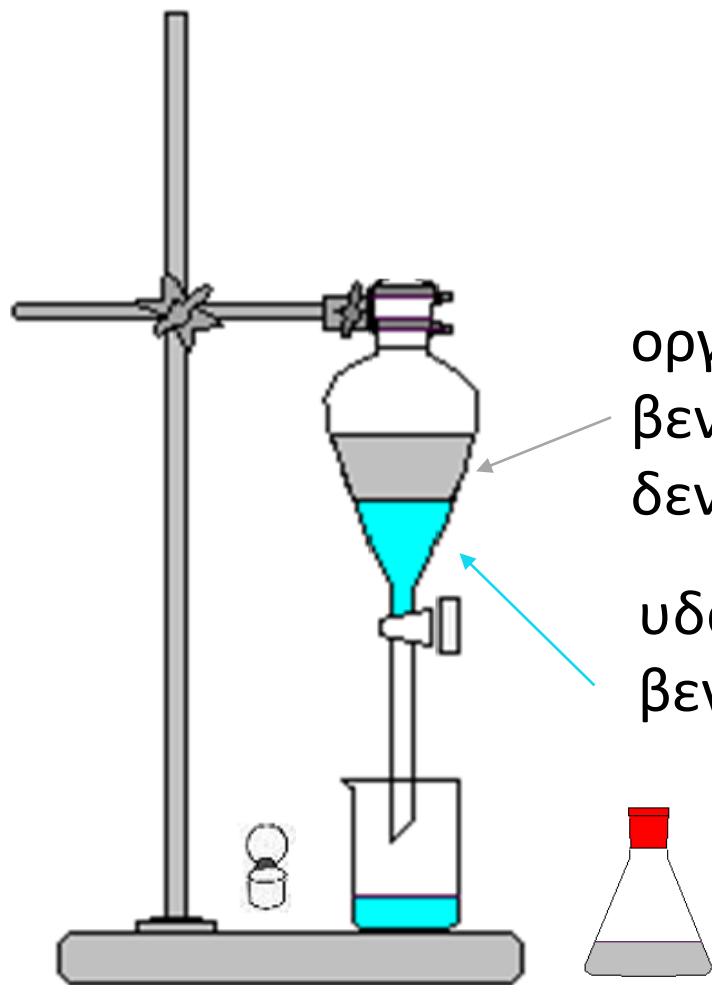
Διαλυτοποίηση της στερεής φάσης με 100ml νερό και μετάγγισή της σε διαχωριστική χοάνη.

3.Εκχύλιση

- Το περιεχόμενο της φιάλης εκχυλίζεται με 30ml αιθέρα.
- Προκύπτουν δύο φάσεις οι οποίες διαχωρίζονται.
- Η εκχύλιση της υδατικής φάσης (κατώτερη φάση) επαναλαμβάνεται με τον ίδιο όγκο αιθέρα.

✓ με την δεύτερη εκχύλιση της υδατικής φάσης παρασύρεται σχεδόν όλη η ποσότητα της βενζυλικής αλκοόλης στην οργανική φάση (ανώτερη φάση)

- Το σύνολο της υδατικής φάσης συλλέγεται σε ποτήρι ζέσεως, ενώ το σύνολο της οργανικής φάσης σε κωνική φιάλη των 250ml και πωματίζεται.



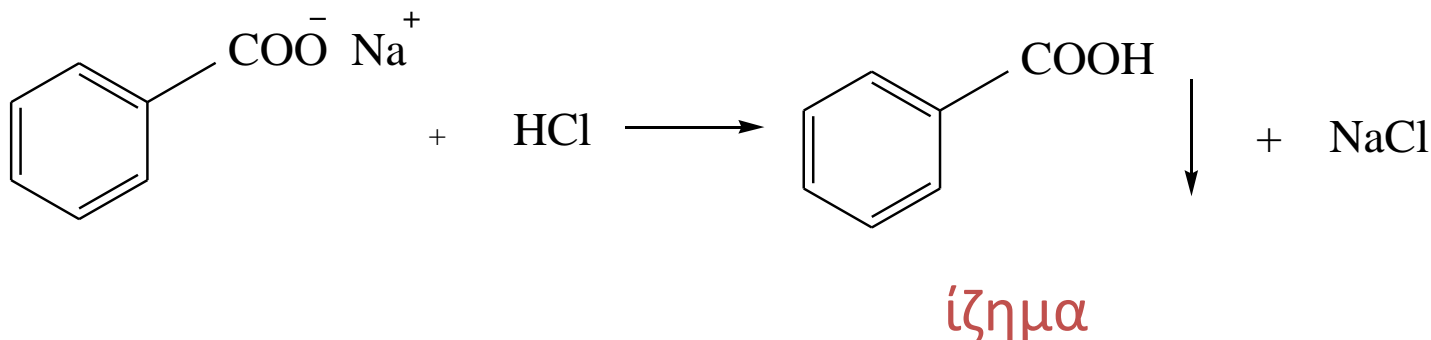
οργανική φάση (όπου βρίσκεται η βενζυλική αλκοόλη, η βενζαλδεΐδη που δεν αντέδρασε και ο αιθέρας)

υδατική φάση (όπου βρίσκεται το βενζοϊκό Na και το νερό)

4. Επεξεργασία υδατικής φάσης

α) Απομόνωση βενζοϊκού οξέος

- Οξύνιση υδατικής φάσης με π. HCl (θεωρητικά απαιτούνται περίπου 22ml) για την μετατροπή του βενζοϊκού Na σε βενζοϊκό οξύ σύμφωνα με την αντίδραση :



- ✓ Πρακτικά η προσθήκη του π. HCl σταματά όταν με περαιτέρω ανακίνηση δε διαλύεται το νεφέλωμα που σχηματίζεται.

- Ψύξη μίγματος για μείωση της διαλυτότητας του βενζοϊκού οξέος.
- Διήθηση υπό κενό για παραλαβή βενζοϊκού οξέος (ιζήμα) από υγρό.
- Πλύση του ιζήματος βενζοϊκού οξέος πάνω στον ηθμό με ψυχρό νερό για απομάκρυνση όξινων υπολειμμάτων.

β) Καθαρισμός βενζοϊκού οξέος

- Ο καθαρισμός του βενζοϊκού οξέος από τις προσμίξεις που περιέχει γίνεται με τη μέθοδο της ανακρυστάλλωσης.

➤ Η μέθοδος της ανακρυστάλλωσης στηρίζεται στη διαφορετική διαλυτότητα του βενζοϊκού οξέος και των προσμίξεων του στο νερό (διαλύτης ανακρυστάλλωσης)

Στάδια ανακρυστάλλωσης :

1. Επιλογή **νερού** για διαλύτη ανακρυστάλλωσης.
2. Διάλυση του βενζοϊκού οξέος στη μικρότερη δυνατή ποσότητα νερού (100ml), στη θερμοκρασία βρασμού του.
3. Διήθηση του θερμού διαλύματος από πτυχωτό ηθμό (συγκρατούνται οι στερεές προσμίξεις οι οποίες δεν διαλύονται στο νερό, στη θερμοκρασία βρασμού του).
4. Ψύξη διαλύματος και σχηματισμός κρυστάλλων
✓ καθώς το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί ήρεμα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος ή και μικρότερη (παγόλουτρο) αποβάλλεται στερεό βενζοϊκό οξύ.
5. Διήθηση υπό κενό, οπότε το βενζοϊκό οξύ συλλέγεται στον ηθμό, ενώ το υγρό (νερό) περνάει στο διήθημα και απορρίπτεται.

γ) Ξήρανση βενζοϊκού οξέος

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

δ) Έλεγχος καθαρότητας βενζοϊκού οξέος

- Μέτρηση σημείου τήξης και σύγκριση με βιβλιογραφία (121°C)

5. Επεξεργασία οργανικής φάσης (αιθερικής)

α) Απομόνωση βενζυλικής αλκοόλης

- Διήθηση οργανικής φάσης από πτυχωτό ηθμό για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων.
- Μεταφορά της οργ. φάσης σε διαχωριστική χοάνη των 250ml.

Πλύση με :

- 1) 10ml κεκορ. διαλύματος όξινου θειώδους Na.
 - ✓ για την κατακράτηση της βενζαλδεΐδης που δεν αντέδρασε, προκύπτει προϊόν προσθήκης, ένα άλας διαλυτό στο νερό.
Σχηματισμός δύο φάσεων και διαχωρισμός τους.
- 2) 10ml διαλύματος 10% κ.ό. ανθρακικού νατρίου, Na_2CO_3
 - ✓ για να δεσμευτεί όλη η ποσότητα του NaHSO_3 .
Σχηματισμός δύο φάσεων και διαχωρισμός τους.
- 3) 10ml νερό
 - ✓ για την απομάκρυνση αλάτων
Σχηματισμός δύο φάσεων και διαχωρισμός τους.

- Ξήρανση οργανικής φάσης

Η οργανική φάση μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 100ml και ξηραίνεται με προσθήκη άνυδρου Na_2SO_4 , το οποίο δεσμεύει την υγρασία από το διάλυμα της οργανικής φάσης.

- Διήθηση οργανικής φάσης

Διήθηση της οργανικής φάσης με πτυχωτό ηθμό για την απομάκρυνση του ξηραντικού υλικού.

- Συμπύκνωση οργανικής φάσης

Για την απομάκρυνση του αιθέρα (εκχυλιστικό μέσο) από την οργανική φάση πραγματοποιείται συμπύκνωση υπό κενό με περιστροφικό εξατμιστήρα και περιλαμβάνει :

1. την εξαέρωση του αιθέρα έπειτα από θέρμανση και
2. την συμπύκνωση (υγροποίηση) των ατμών του

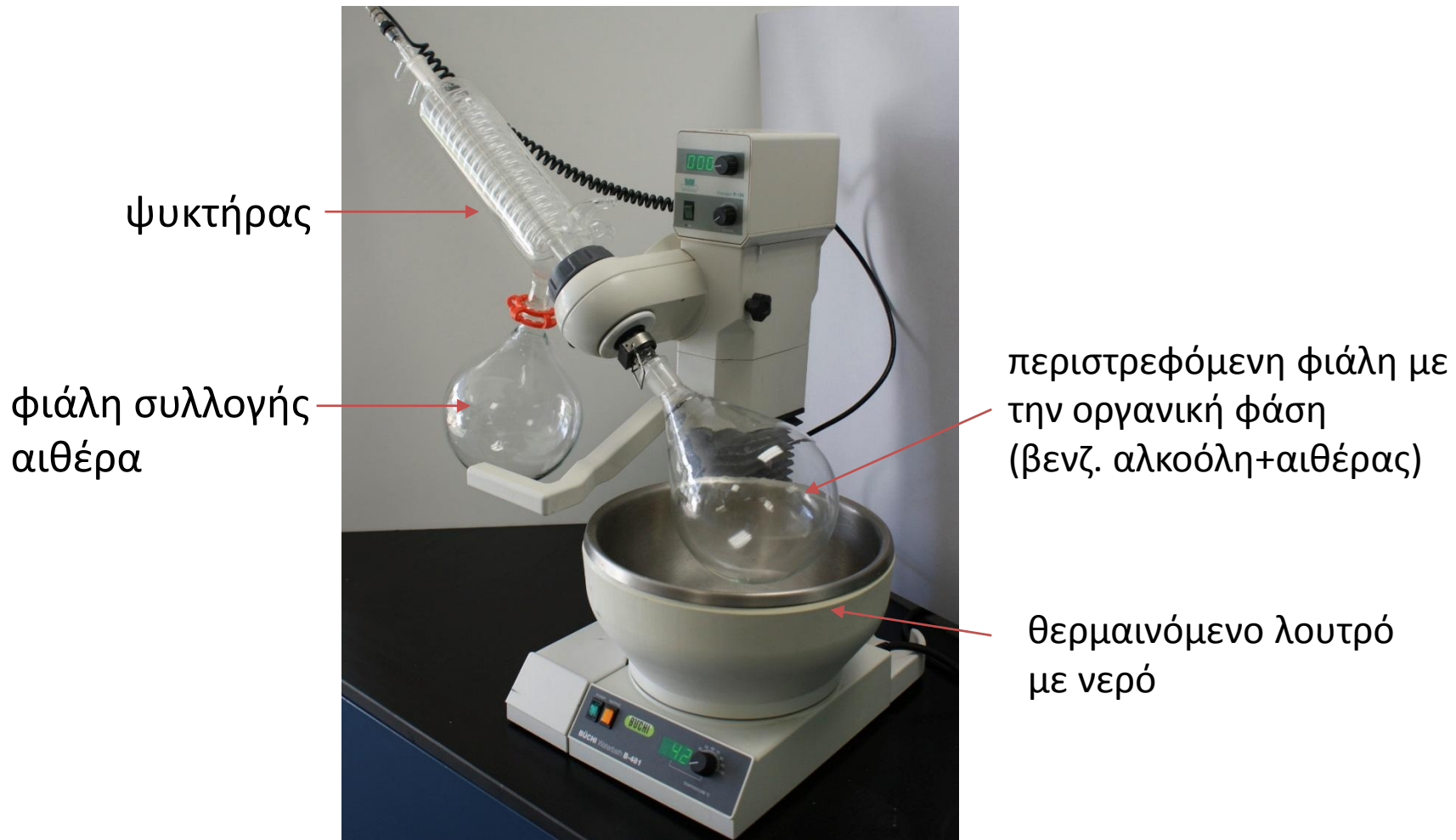
Ο περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary evaporator) είναι μία συσκευή, η οποία χρησιμοποιείται για τη γρήγορη απομάκρυνση μεγάλης ποσότητας πτητικών διαλυτών από διαλύματα, υπό ελαττωμένη πίεση.

Πρόκειται για μια μέθοδο απόσταξης και αυτό που τη κάνει να ξεχωρίζει από τις άλλες μεθόδους απόσταξης υπό ελαττωμένη πίεση, είναι το γεγονός ότι η αποστακτική φιάλη περιστρέφεται κατά τη διάρκεια της απόσταξης.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου οφείλονται στην περιστροφή της φιάλης όπου :

- από τη μία πλευρά το διάλυμα θερμαίνεται σε μεγάλη επιφάνεια καθιστώντας την απόσταξη γρήγορη και
- από την άλλη αποφεύγονται οι εκτινάξεις κατά την συμπύκνωση διαλυμάτων στερεών ουσιών, ώστε να περιοριστεί ο κίνδυνος ατυχήματος.

Συσκευή συμπύκνωσης



β) Καθαρισμός βενζυλικής αλκοόλης

- Αποστάζεται υπό κενό για να καθαριστεί από μη πτητικές προσμίξεις.
- ✓ Ελαττώνοντας την εξωτερική πίεση, μειώνεται το σημείο βρασμού της βενζυλικής αλκοόλης και αποφεύγεται ο κίνδυνος αποσύνθεσης της.

γ) Έλεγχος καθαρότητας βενζυλικής αλκοόλης

- Μέτρηση του σημείου ζέσεως κατά την απόσταξη υπό κενό και σύγκριση με βιβλιογραφία :
(204-206⁰C, υπό ατμοσφαιρική πίεση)

6. Υπολογισμός αποτελεσμάτων

- Επεξεργασία και γραπτή παρουσίαση αποτελεσμάτων (αποδόσεων, μηχανισμών, παρατηρήσεων) και για τα δύο προϊόντα, το βενζοϊκό οξύ και την βενζυλική αλκοόλη.

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.