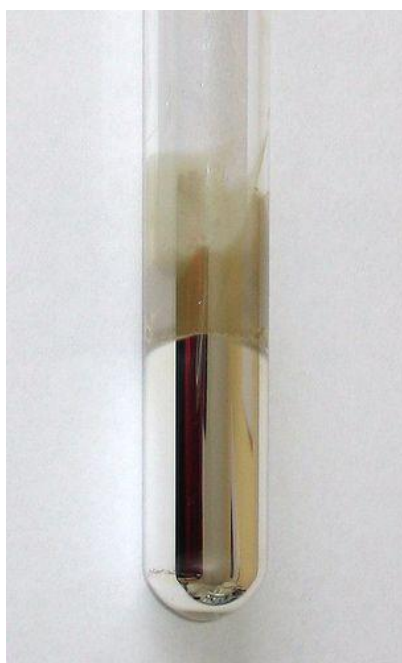


Τα δύο στάδια οξείδωσης πρωτοταγούς αλκοόλης



**ΧΗΜΕΙΑ ΓΕΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ Β' ΛΥΚΕΙΟΥ
ΧΗΜΕΙΑ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ**

Λάης Σπύρος
Χημικός



Νοέμβριος 2010

Τα δύο στάδια οξείδωσης των αλκοολών

Εργαστηριακή άσκηση:

ΤΑ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΠΡΩΤΟΤΑΓΟΥΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ

Στόχοι:

Στο τέλος αυτού του πειράματος θα πρέπει ο μαθητής:

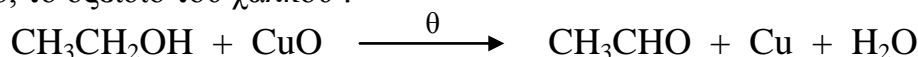
- Να διαπιστώσει ότι μία πρωτοταγής αλκοόλη οξειδώνεται αρχικά σε αλδεΐδη και στη συνέχεια σε καρβοξυλικό οξύ.
- Να γνωρίσει δύο διαφορετικά οξειδωτικά μέσα: το οξείδιο του χαλκού και το αντιδραστήριο Tollens.
- Να γνωρίσει την αντίδραση στην οποία βασιζόταν η μέθοδος κατασκευής καθρέφτη σε παλιότερα χρόνια και η οποία αποτελεί μέθοδο ανίχνευσης αλδεϋδομάδας.

Εισαγωγικό σημείωμα:

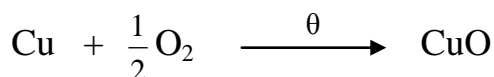
Από τις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες, οι πρωτοταγείς οξειδώνονται είτε προς αλδεΐδες είτε προς καρβοξυλικά οξέα, ανάλογα με το οξειδωτικό μέσο που επιλέγουμε και τις συνθήκες που χρησιμοποιούμε (**Σημ.1**):



Στο *A' μέρος* αυτού του πειράματος η αιθανόλη οξειδώνεται σε αιθανάλη από ένα ήπιο οξειδωτικό μέσο, το οξείδιο του χαλκού :

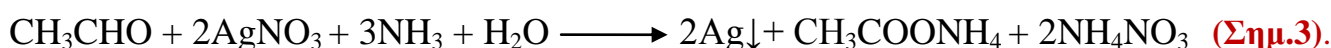


Το οξείδιο του χαλκού μπορεί να σχηματιστεί στην επιφάνεια ενός σύρματος χαλκού κατά την πύρωση του οπότε έχουμε και την αλλαγή του χρώματος του σύρματος σε μαύρο:



Tollens B. (**Σημ.2**)

Στο *B' μέρος* ανιχνεύουμε την αιθανάλη από το χαρακτηριστικό στρώμα αργύρου – καθρέφτης- που σχηματίζεται από την οξείδωσή της από ένα ήπιο οξειδωτικό, το αντιδραστήριο Tollens (αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου):



Η αντίδραση με το Tollens είναι αντίδραση ανίχνευσης της αλδεϋδομάδας. (**Σημ.4**)

ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

Απαιτούμενα όργανα	Αντιδραστήρια
Στήριγμα δοκιμαστικών σωλήνων	Αιθανόλη
2 δοκιμαστικοί σωλήνες θερμοάντοχοι και τα αντίστοιχα πόματα *	Σύρμα χαλκού, μήκους ~ 40cm και διατομής ~ 2mm **
Ογκομετρικός κύλινδρος των 10mL	Υδατικό διάλυμα AgNO ₃ 0,1M
Λύχνος - τρίποδο - πλέγμα και λαβίδα	πυκνή NH ₃ αραιωμένη 1:1 ***
2 ποτήρια ζέσεως των 250 mL, με ζεστό και κρύο νερό αντίστοιχα (θερμό και ψυχρό υδατόλουτρο)	
Μικρό σταγονομετρικό φιαλίδιο	
Προστατευτικά γυαλιά εργαστηρίου και γάντια.	

Τα δύο στάδια οξείδωσης των αλκοολών

* Οι δοκιμαστικοί σωλήνες πρέπει να είναι ιδιαίτερα καθαροί. Γι' αυτό τους καθαρίζουμε με HNO_3 , τους ξεπλένουμε με νερό της βρύσης, τους καθαρίζουμε με NaOH , τους ξεπλένουμε με λίγο ασετόν και εκ νέου με αποσταγμένο νερό.

** Περιτυλίγουμε το ένα άκρο του σύρματος στη ράβδο ανάδευσης (ή σε κάποιο άλλο σώμα παρόμοιας διατομής, δημιουργώντας σπείρες, η μία κοντά στην άλλη, συνολικού μήκους περίπου 2 δακτύλων.



*** Στο μικρό σταγονομετρικό φιαλίδιο ρίχνουμε 10 σταγόνες απεσταγμένο νερό και άλλες 10 σταγόνες πυκνής NH_3

Πειραματική διαδικασία

Διάρκεια : 30 λεπτά (αν έχουμε ετοιμάσει τα αντιδραστήρια).

Φοράμε γάντια και προστατευτικά γυαλιά εργαστηρίου

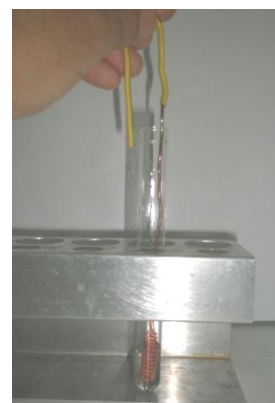
Α' Μέρος: Οξείδωση αιθανόλης

1. Σε θερμοάντοχο δοκιμαστικό σωλήνα βάζουμε 5mL αιθανόλης - τα οποία προηγουμένως μετρήσαμε στον ογκομετρικό κύλινδρο των 10 mL – και τον τοποθετούμε στο στήριγμα δοκιμαστικών σωλήνων.
2. Θερμαίνουμε στη φλόγα του λύχνου τις σπείρες του σύρματος του Cu μέχρι το χρώμα τους να γίνει μαύρο. (Δεν παρατείνουμε υπερβολικά την θέρμανση γιατί υπάρχει ο κίνδυνος να κοπεί το σύρμα)



ΠΡΟΣΟΧΗ! Η ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΝΑ ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ ΜΑΚΡΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΦΛΟΓΑ

3. Βυθίζουμε το πυρωμένο σύρμα στην αιθανόλη. Το σύρμα επανακτά αμέσως το χαρακτηριστικό χρυσοκόκκινο χρώμα του χαλκού. (Παρατηρούμε ότι η αλκοόλη οδηγείται σε μερικό βρασμό, γι' αυτό και χρειάζεται προσοχή ο σωλήνας να μην είναι στραμμένος προς εμάς).
4. Αποσύρουμε το σύρμα, βάζουμε το πώμα στο δοκιμαστικό σωλήνα και τον τοποθετούμε σε ψυχρό υδατόλουτρο ώστε να αποφύγουμε, όσο είναι δυνατό, την εξάτμιση της αλκοόλης ή της σχηματιζόμενης αλδεϋδης, αλλά και τυχόν ανάφλεξη τους.
5. Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 2, 3 και 4 τουλάχιστον 5 φορές. Κάθε φορά πριν αποσύρουμε το σύρμα, το τινάζουμε μέσα στον δοκιμαστικό σωλήνα ώστε να φύγει τυχόν αλκοόλη ή αλδεϋδη για να αποφύγουμε ανάφλεξή τους στη συνέχεια.
6. Παρατηρούμε ότι όσο προχωράμε, χάνεται η μυρωδιά της αιθανόλης και αντικαθίσταται από την διαφορετική μυρωδιά της σχηματιζόμενης αιθανάλης. Φυλάσσουμε το τελικό υγρό με το πώμα. **(Σημ.5).**



Τα δύο στάδια οξείδωσης των αλκοολών

B' Μέρος: Παρασκευή του Tollens και οξείδωση της αιθανάλης

1. Στον δεύτερο θερμοάντοχο δοκιμαστικό σωλήνα ρίχνουμε 3mL υδατικού διαλύματος AgNO_3 0,1M.
2. Ανακατεύοντας συνεχώς το διάλυμα ρίχνουμε αργά, σταγόνα-σταγόνα, την αραιωμένη 1:1 πυκνή NH_3 , μέχρι το σχηματισθέν με την πρώτη σταγόνα, καστανόχρουν ίζημα να διαλυθεί και το διάλυμα να γίνει διαυγές. **(Σημ.6)**. Προσοχή να μη ρίξουμε παραπάνω από την απολύτως απαραίτητη ποσότητα NH_3 για να διαλυθεί το ίζημα. **(Σημ 7)**. Θα χρειαστούμε συνολικά 2-3 σταγόνες NH_3 . Εχουμε έτσι παρασκευάσει το **αντιδραστήριο Tollens.****(Σημ8)**
3. Στο αντιδραστήριο Tollens προσθέτουμε την αιθανάλη που παρασκευάσαμε στο βήμα 6.



Ανακινούμε το δοκιμαστικό σωλήνα και τον τοποθετούμε σε θερμό υδατόλουτρο (90°C) που μόλις απομακρύνουμε από τη φλόγα.

Το Tollens δεν πρέπει να θερμαίνεται μόνο του, ούτε να παραμένει επί μακρόν αχρησιμοποίητο, γιατί σχηματίζει στην επιφάνειά του το νιτρίδιο του αργύρου (Ag_3N) που είναι εκρηκτικό. Γι'αυτό το παρασκευάζουμε λίγο πριν τη χρήση του και το υπόλοιπο το πετάμε στην αποχέτευση αφού το εξουδετερώσουμε με αραιό οξύ



4. Μετά από 3-5 min παρατηρούμε τον σχηματισμό του κατόπτρου Ag. **(Σημ 9)**.

Εναλλακτική εκδοχή του πειράματος : Θα μπορούσαμε να επαναλάβουμε το πείραμα δύο ακόμα φορές χρησιμοποιώντας αντί για αιθανόλη, τις 1-βουτανόλη και 2-προπανόλη αντίστοιχα, οι οποίες υπάρχουν στα σχολικά εργαστήρια.

Στην περίπτωση της 1-βουτανόλης, χρησιμοποιώντας ίδιες ποσότητες, έχουμε το σχηματισμό μιας αρκετά καλής ποσότητας του κατόπτρου. Μοναδικό πρόβλημα η όχι καλή ανάμιξη του (υδατικού) Tollens με την βουτανάλη (ή την εναπομείνασα 1-βουτανόλη), αφού η διαλυτότητα στο νερό των δύο αυτών ενώσεων είναι περιορισμένη. (7.7 g/100 mL και 7.6 g/100 mL (20°C) αντίστοιχα) Στην περίπτωση της 2-προπανόλης, η δοκιμασία με το αντιδραστήριο Tollens είναι αρνητική, αφού η σχηματιζόμενη στο *A' μέρος* του πειράματος κετόνη δεν οξειδώνεται από το Tollens.

Εργαστηριακή άσκηση : ΤΑ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΠΡΩΤΟΤΑΓΟΥΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ**Φύλλο εργασίας**

Όνοματεπώνυμο:

Τμήμα:

Ημερομηνία:

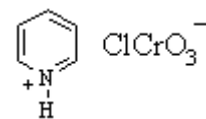
1. Γιατί το σύρμα Cu γίνεται μαύρο όταν πυρώνεται;
.....
.....
2. Γιατί το σύρμα αποκτά ξανά το χρώμα του, όταν βυθίζεται μέσα στην αλκοόλη;
Να γράψετε τη αντίδραση που πραγματοποιείται.
.....
.....
.....
3. Γιατί κάθε φορά που αποσύρουμε τον Cu, τοποθετούμε τον δοκιμαστικό σωλήνα σε ψυχρό υδατόλουτρο;
.....
.....
4. Το CuO πιστεύεται ότι είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο ή όχι και γιατί;
.....
.....
5. Πού οφείλεται ο καθρέφτης που σχηματίζεται; Να γραφεί η αντίδραση;
.....
.....
6. Υπάρχει περίπτωση στο τέλος του Α' μέρους να μην έχει μετατραπεί όλη η αλκοόλη σε αλδεΰδη, αλλά μέρος της. Δεν γνωρίζεις όμως αν αυτό αποτελεί εμπόδιο για τη συνέχεια του πειράματος ή όχι.
Μπορείς να σκεφτείς ένα πείραμα, ώστε να απαντήσεις στο ερώτημα αυτό. Ποιό θα ήταν αυτό το πείραμα;
.....
.....
.....
.....
7. Αν αντί για αιθανόλη χρησιμοποιούσαμε την 2-προπανόλη θα σχηματιζόταν ο καθρέφτης στο Β' μέρος του πειράματος;
.....
.....
.....

Τα δύο στάδια οξείδωσης των αλκοολών

Σημειώσεις για τον καθηγητή

1. Τα περισσότερα οξειδωτικά μέσα οδηγούν σε καρβοξυλικά οξέα, ενώ οι αλδεΐδες που σχηματίζονται ως ενδιάμεσα οξειδώνονται πολύ γρήγορα και είναι δύσκολο να απομονωθούν. Σήμερα υπάρχει μία πληθώρα αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση των αλκοολών ή για τη καταλυτική οξείδωσή τους.

Η καλύτερη ίσως εργαστηριακή μέθοδος για να σταματήσει η οξείδωση σε αλδεΐδη είναι η χρήση του χλωροχρωμικού πυριδινίου ($C_5H_6NCrO_3Cl$):

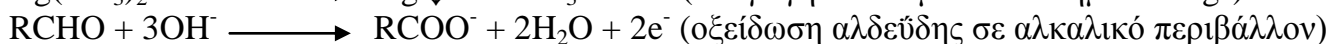


Σε κάποιες άλλες περιπτώσεις συνιστάται ένα σχετικά ήπιο οξειδωτικό μέσο, περίσσεια της αλκοόλης και άμεση απόσταξη της σχηματιζόμενης αλδεΐδης πριν προλάβει να οξειδωθεί.

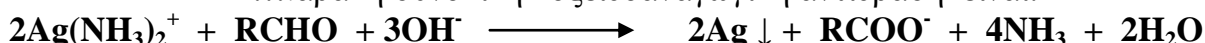
2. **Tollens Bernhard** (1841-1918). Γερμανός χημικός, μαθητής του [Wöhler](#) και κατόπιν των [F.Beilstein](#) and [R. Fittig](#). Συνεργάστηκε με τον [E.Erlenmeyer](#), τον [C.A Wurtz](#) και τέλος με τον πρώτο του δάσκαλο, τον Wöhler. Τότε ήταν που ασχολήθηκε με τα σάκχαρα και το αντιδραστήριο που πήρε τελικά το όνομά του.

3. Με την προσθήκη της NH_3 , τα ιόντα του αργύρου βρίσκονται με τη μορφή του συμπλόκου $Ag(NH_3)_2^+$.

Οι ημιαντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



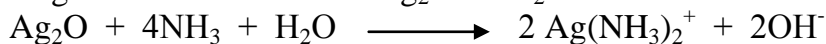
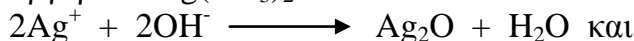
...άρα η συνολική οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι:



4. Οι κετόνες δεν αντιδρούν με το αντιδραστήριο Tollens, εκτός αν η κετόνη είναι α-υδροξυ κετόνη. Επίσης θετική βγαίνει η δοκιμασία του Tollens με το μεθανικό οξύ.

5. Είναι πολύ πιθανό, το υγρό εκτός από την σχηματισθείσα αιθανόλη, να περιέχει και αιθανόλη που δεν οξειδώθηκε. Η παρουσία όμως της αλκοόλης δεν αποτελεί εμπόδιο στην οξείδωση της αλδεΐδης από το αντιδραστήριο Tollens που ακολουθεί. Εξάλλου, ποιοτικός έλεγχος για την παρουσία αλδεϋδομάδας σε άγνωστη ένωση γίνεται συνήθως διαλύοντας ένα μικρό δείγμα της ένωσης σε αιθανόλη και προχωρώντας στη δοκιμασία με το αντιδραστήριο Tollens.

6. Ρίχνοντας την NH_3 αρχικά σχηματίζεται το καστανόχρωμο ίζημα του Ag_2O^* και στη συνέχεια με τη πρόσθεση κι άλλης NH_3 διαλύεται το ίζημα και δημιουργείται το άχρωμο σύμπλοκο του αργύρου: $Ag(NH_3)_2^+$.



(Αν είχαμε πολύ αραιό δ/μα NH_3 , θα δημιουργείτο ένα λευκό θόλωμα από $AgOH$ το οποίο αμέσως μετατρέπεται σε Ag_2O)

7. Αυτό το κάνουμε γιατί με παραπάνω NH_3 ευνοείται κινητικά ο σχηματισμός του εκρηκτικού νιτριδίου Ag_3N , στο οποίο αναφερόμαστε στη συνέχεια του πειράματος.

8. Ένα ερώτημα που προκύπτει είναι γιατί θέλουμε ο άργυρος όταν αντιδρά με την αλδεΐδη να βρίσκεται σαν $Ag(NH_3)_2^+$ και όχι σαν Ag^+ ; Η απάντηση είναι ότι στη δεύτερη περίπτωση, αφού η οξείδωση θέλουμε να γίνει σε αλκαλικό περιβάλλον, θα έπεφτε ίζημα Ag_2O .

9. Αν δεν δημιουργηθεί ο καθρέφτης (ή έστω δεν πέσει μαύρο ίζημα), αλλά δημιουργηθεί ένα καστανοκόκκινο θόλωμα, αυτό σημαίνει ότι δεν οξειδώθηκε ικανή ποσότητα αιθανόλης.