

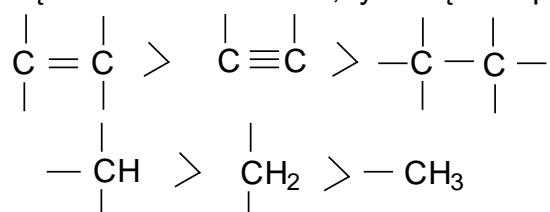


ĆWICZENIE 8

Utlenianie związków organicznych

W reakcjach utleniania związków organicznych utleniaczami są elektrofilowe odczynniki, głównie nieorganiczne, charakteryzujące się dużym powinowactwem do elektronów. Spośród wielu różnorodnych utleniaczy najczęściej wykorzystywane to: kwas azotowy(V), ozon, tlen oraz jego związki o charakterze nadtlenków (nadtlenek wodoru, nadtlenki metali, nieorganiczne i organiczne kwasy nadtlenowe), siarka, chlorowce, związki metali o wysokim stopniu utlenienia (związki żelaza(III), tlenek manganu(IV), manganian(VII) potasu, kwas chromowy(VI), tlenek chromu(VI) i in.).

Łatwość utleniania związku organicznego jest uzależniona od jego nukleofilowości, im większa nukleofilowość, tym większa podatność na utlenienie, np.



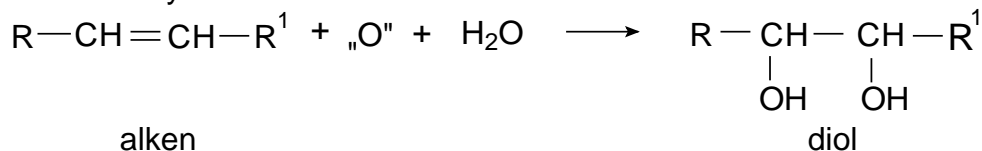
Szczególnym przypadkiem utleniania jest odwodorowanie polegające na oderwaniu z substratu dwóch atomów wodoru (ściślej na oderwaniu dwóch elektronów i dwóch protonów).

W preparatyce i analizie organicznej reakcje utleniania mają duże znaczenie ze względu na możliwość badania za ich pomocą struktury związków organicznych np. określenie miejsca położenia wiązania podwójnego czy określenie miejsca położenia i liczby grup alkilowych w pierścieniu aromatycznym itp.

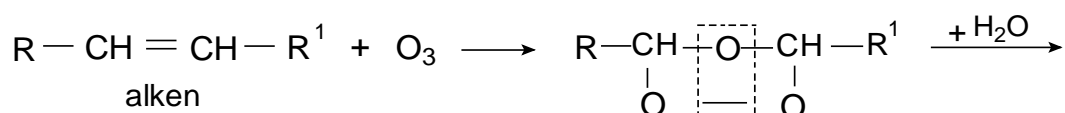
Przykłady reakcji utleniania związków organicznych

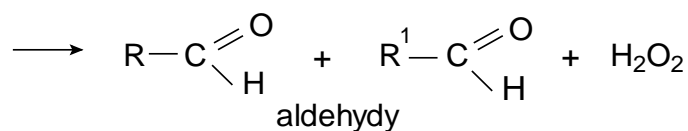
1. Wśród węglowodorów najłatwiej utleniają się alkeny, przy czym produkty utleniania zależne są od warunków reakcji i mocy utleniacza np.:

a. Utlenianie alkenów manganianem(VII) potasu w środowisku zasadowym prowadzi do otrzymania dioli:

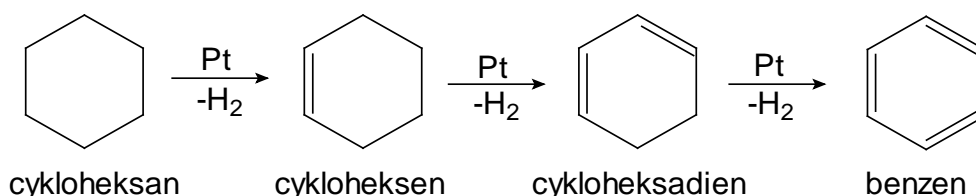


b. W wyniku ozonolizy alkenów dochodzi do całkowitego rozerwania wiązania podwójnego. Reakcja ta jest wykorzystywana do określenia miejsca położenia wiązania podwójnego w cząsteczce.

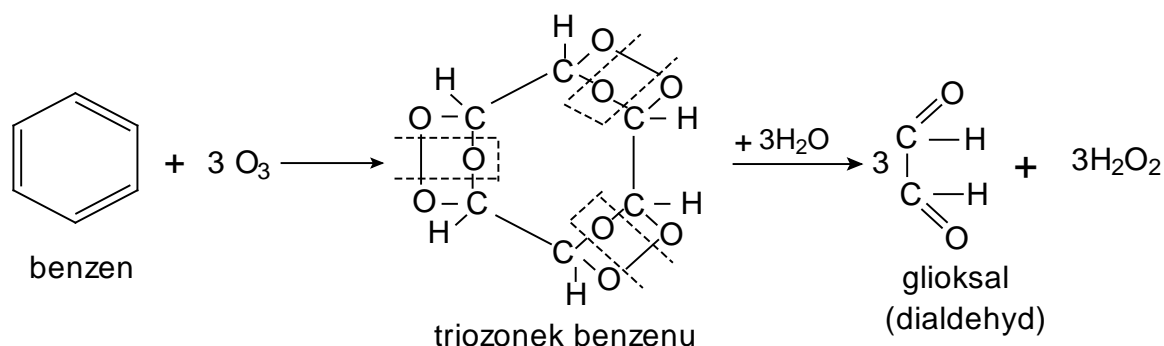




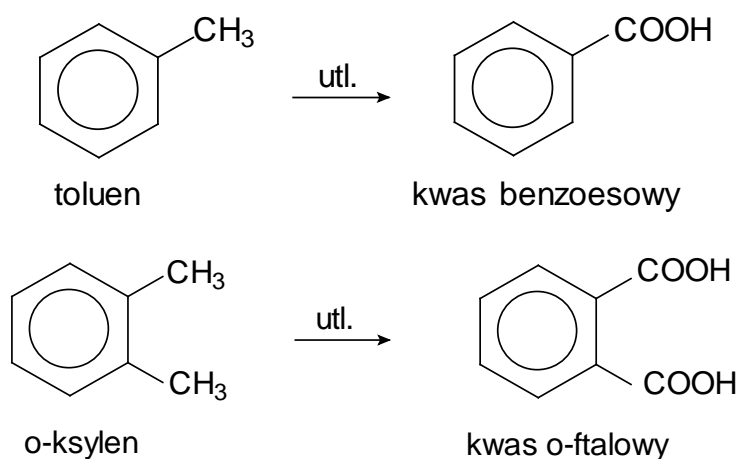
2. Przykładem utleniania przez odwodornienie jest reakcja katalitycznego odwodornienia cykloheksanu w temp. 300^oC, w wyniku której powstaje benzen:



3. Benzen jest odporny na działanie takich czynników utleniających jak manganian(VII) potasu, kwas chromowy(VI). Jedynie ozon reaguje z benzenem tworząc triozonek, z którego po redukcji i hydrolizie uzyskuje się glioksal:



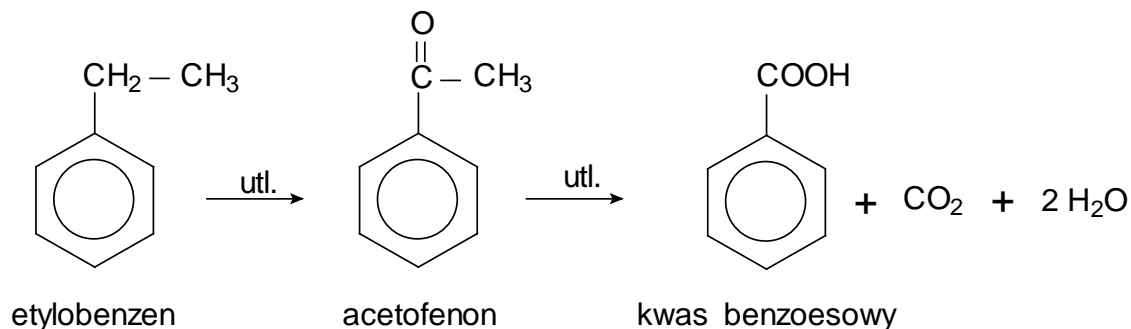
Natomiast homologi benzenu poddane utlenieniu dają kwasy aromatyczne:



Charakterystycznym jest przy tym fakt, że długość łańcucha bocznego nie ma wpływu na jakość produktów utleniania. Utlenieniu do grupy – COOH ulega bowiem

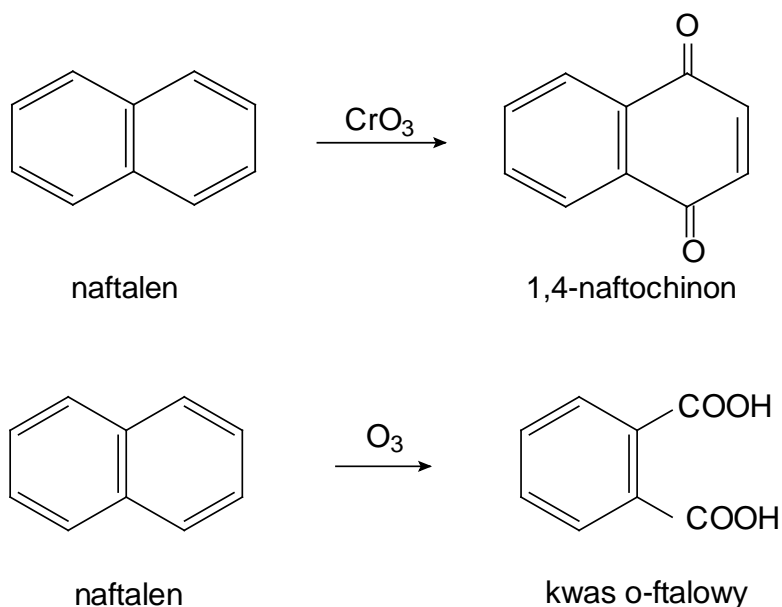


tylko atom węgla α łańcucha bocznego, natomiast dalsze grupy węglowodorowe łańcucha bocznego utleniają się do CO_2 i H_2O . Tak więc utlenienie etylobenzenu, podobnie jak metylobenzenu, prowadzi do kwasu benzoesowego.



W przypadku utleniania ksylenów otrzymuje się głównie kwasy dikarboksylowe, jednakże, dobierając odpowiednie warunki reakcji, można utlenić tylko jedną grupę metylową ksylenu do grupy karboksylowej uzyskując odpowiednie pochodne metylowe kwasu benzoesowego (kwasy: o-, m- lub p-metylobenzoesowe czyli toluiłowe).

Związki aromatyczne wielopierścieniowe (o pierścieniach skondensowanych) są bardziej podatne na utlenienie niż benzen, przy czym, w zależności od mocy utleniacza, otrzymuje się różne produkty utlenienia np.:

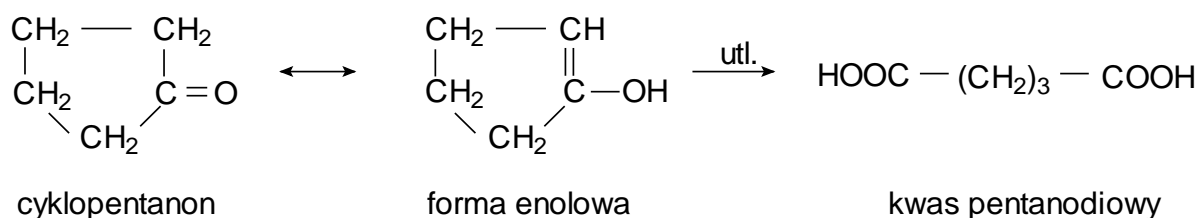
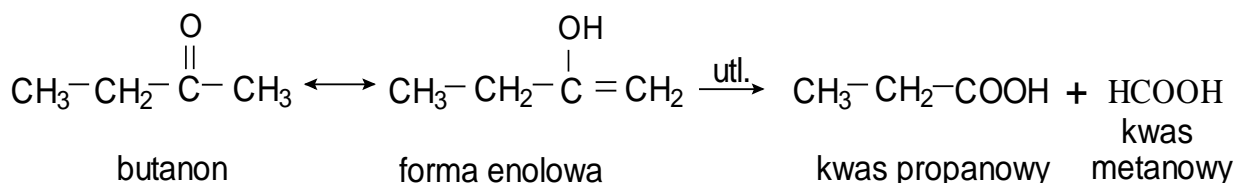


4. Utlenianie alkoholi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych – instrukcja do Ćwiczenia 2

5. Utlenianie aldehydów – instrukcja do Ćwiczenia 2



6. Ketony (z wyjątkiem metyloketonów – instrukcja do Ćwiczenia 2) ulegają utlenieniu znacznie trudniej od aldehydów i dlatego utlenianie ketonów może zachodzić tylko pod wpływem bardzo mocnych utleniaczy np. stężonego kwasu azotowego(V). Podczas reakcji keton tworzy przejściowo postać enolową, której podwójne wiązanie ulega rozerwaniu pod wpływem czynnika utleniającego. Produktem utleniania ketonów łańcuchowych jest mieszanina dwóch kwasów karboksylowych, a w przypadku utleniania ketonów cyklicznych – odpowiedni kwas dikarboksylowy.



Doświadczenie 1. Otrzymywanie kwasu p-nitrobenzoesowego

Sprzęt:

2 Kolby okrągłodenne 100 i 500 cm³ szlif
Zlewka 600 cm³
3 Menzurki 25, 100 i 500 cm³
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

p-Nitrotoluen
Na₂Cr₂O₇
H₂SO₄ stężony
Węgiel aktywowany

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ umieszcza się 2 g p-nitrotolenu, 8 g Na₂Cr₂O₇ i 20 cm³ wody. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i dodaje porcjami przez górny otwór chłodnicy 14 cm³ stęż. H₂SO₄ stale wstrząsając zawartością. Jeżeli reakcja nie rozpocznie się samorzutnie, to mieszaninę reakcyjną ogrzewa się.

Po zakończeniu reakcji roztwór ogrzewa się do wrzenia przez 25 min., po czym rozcieńcza 60 cm³ wody, chłodzi, a wydzielony osad odsącza pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany kwas krystalizuje się z 300 cm³ wody, gotując go przez 10 min. z 1 g węgla aktywowanego. Wykryształowany produkt suszy się w suszarce w temp. 110°C, waży i oblicza wydajność procesu.