



Utlenianie

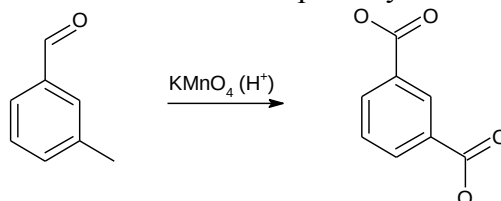
Symbol	Nazwa otrzymywanego preparatu	strona
	Utlenianie – część teoretyczna	2
U1	Kwas benzoesowy z benzaldehydu	4
U2	Kwas <i>p</i> -nitrobenzoesowy	5

Utlenianie

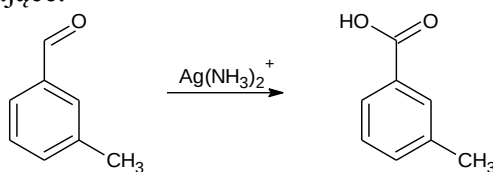
Utlenianie to proces, w którym dany atom oddaje elektrony innemu atomowi (lub elektrodzie) zwiększając w ten sposób swój stopień utlenienia. Atom przyjmujący elektrony obniża swój stopień utlenienia, czyli ulega redukcji. Atom będący akceptorem elektronów w reakcji redoks nazywany jest utleniaczem. W praktyce najczęściej określenie utleniacz odnosi się do całego związku chemicznego zawierającego atom, który w danym procesie ulega redukcji.

Należy pamiętać, że utlenianie i redukcja są ze sobą nierozdzielnie powiązane i noszą nazwę reakcji redoks. Nazywanie danego procesu utlenianiem lub redukcją jest kwestią jedynie umowną i ma na celu wskazanie tego procesu, który w danym przypadku jest dla nas istotny. W chemii organicznej utlenianiem nazywamy proces w którym związek organiczny przyłącza atom(y) tlenu, traci atomy wodoru (odwodornienie, dehydrogenacja) lub przyłącza atomy fluorowca, siarki lub azotu kosztem atomów wodoru (podstawienie).

Mechanizm i kierunek przebiegu reakcji redoks zależą często od warunków prowadzenia procesu (odczyn kwasowo-zasadowy, temperatura, ciśnienie, zastosowane katalizatory), ale przede wszystkim od użytego czynnika utleniającego lub redukującego. Dobór odpowiedniego utleniacza pod względem jego siły i selektywności ma zazwyczaj zasadnicze znaczenie dla otrzymania pożądanego produktu reakcji. Silne utleniacze, jak np. kwaśne roztwory manganianu(VII) czy dichromianu(VI) są skuteczne ale mało selektywne, dlatego są odpowiednie dla utleniania mało podatnych na utlenianie substratów.



Z kolei słabsze i bardziej selektywne utleniacze (np. tlenek manganu(IV) lub amoniakalny roztwór tlenku srebra(I)) pozwalają na selektywne utlenianie określonych grup funkcyjnych, nawet gdy towarzyszą im inne, wrażliwe na czynniki utleniające.



Do najczęściej stosowanych utleniaczy należą: manganian(VII) potasu (KMnO_4), dichromian(VI) potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), tlenek chromu(VI) (CrO_3), tlenek selenu(IV) (SeO_2), tlenek osmu(IV) (OsO_2), nadkwas organiczne (R-COOOH), tlenek manganu(IV) (MnO_2), nadtlenek wodoru (H_2O_2), kwas azotowy(V) (HNO_3) i kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4), tlenek srebra(I) (Ag_2O), tlenek miedzi(II) (CuO), ozon (O_3), tlen (O_2) i in.

Przykłady procesów utleniania wybranych związków organicznych

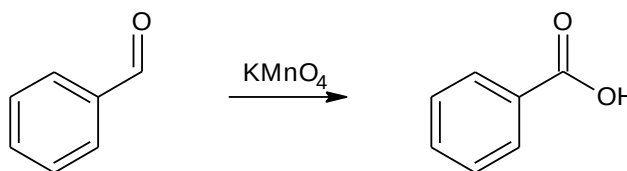
SUBSTRAT	UTLENIACZ	PRODUKT	UWAGI
alkany i niepodstawione areny	O ₂	CO ₂ , H ₂ O	Alkany i niepodstawione zw. aromatyczne są związkami biernymi chemicznie (bardzo silne wiązania C-C i C-H). Po zainicjowaniu reakcji (temperatura, iskra) ulegają reakcji spalania prowadzącej do całkowitej degradacji związku i uwolnienia dużej ilości ciepła.
niektóre zw. aromatyczne	CrO ₃ , O ₂ , O ₃	Okso- i Oksa-pochodne	Niektóre niepodstawione areny (benzen, naftalen) ulegają reakcjom utlenienia w pewnych warunkach Benzen + O ₃ → glioksal Benzen + O ₂ (V ₂ O ₅ , 400C) → bezwodnik kwasu maleinowego Naftalen + CrO ₃ → 1,4-naftochinon Naftalen + O ₂ (V ₂ O ₅ , 360C) → bezwodnik kwasu ftalowego
alkilowe pochodne zw. aromatycznych	KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ (H ⁺), HNO ₃	Kwas arylo-karboksylowy	Utlenianie alkilowych pochodnych benzenu prowadzi do powstania aromatycznych kwasów karboksylowych niezależnie od struktury podstawnika alkilowego (długość, rozgałęzienie, nienasycenie). Obecność grup –OH lub –NH ₂ w pierścieniu prowadzi do powstania pochodnych chinonowych
alkeny	KMnO ₄ , O ₃ , R-COOOH	Kwasy, związki karbonylowe	Alkeny ulegają utlenieniu znacznie łatwiej niż alkany, a kierunek reakcji zależy od użytego czynnika utleniającego. KMnO ₄ (OH ⁻) → diol KMnO ₄ (H ⁺) → kwasy karboksylowe, CO ₂ (rozerwanie wiązania C=C) O ₃ → aldehydy, ketony R-COOOH → epoksy-związki
alkohol 1°	KMnO ₄ (H ⁺), K ₂ Cr ₂ O ₇ , CrO ₃	Kwas karboksylowy	Silne utleniacze utleniają alkohole 1° do kwasów karboksylowych
alkohol 1°	PCC (chlorochromian pirydyny) w roztworze CH ₂ Cl ₂	aldehyd	
alkohol 2°	KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , CrO ₃	keton	
alkohol 3°	-	-	W warunkach utleniania (środowisko kwaśne) zachodzi dehydratacja alkoholu do alkenu, który następnie może ulegać utlenieniu jak alkeny (do RCOOH, CO ₂ , H ₂ O)
aldehyd	Dowolny, także słaby (Ag ₂ O, CuO)	Kwas karboksylowy	Aldehydy łatwo ulegają utlenieniu do kwasów. W odróżnieniu od ketonów utleniają się w próbie Tollensa (z Ag ₂ O) oraz próbach Fehlinga i Benedicta (z CuO)
aldehyd bez at. H w pozycji α	-	-	W warunkach utleniania (środowisko zasadowe) zachodzi reakcja dysproporcjonowania do kwasu karboksylowego i alkoholu (reakcja Cannizzaro)
ketony	OGRZEWANIE + KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , CrO ₃	DEGRADACJA Kwasy karboksylowe	W drastycznych warunkach utleniania dochodzi do rozerwania wiązania między grupą karbonylową a at. C α i utlenienia powstałych produktów do kwasów karboksylowych
aldehyd lub keton posiadający CH ₂ w poz. α	SeO ₂	α-oksoaldehyd lub α-oksoketon	Specyficzna reakcja wprowadzająca atom tlenu w pozycję α związku karbonylowego

Utlenianie

Kwas benzoesowy (z benzaldehydu)

[wg IUPC – kwas benzoesowy]

U1



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Aldehyd benzoesowy	3 cm ³	* Woda destylowana * Kwas chlorowodorowy stężony
Manganian(VII) potasu	5 g	
Kwas chlorowodorowy stężony	2 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Manganian(VII) potasu jest silnym utleniaczem - może spowodować pożar w kontakcie z materiałem zapalnym. Należy szczególnie uważać, żeby drobiny KMnO₄ nie dostały się do płaszcza grzewczego.
2. Manganian(VII) potasu jest związkiem toksycznym i szkodliwym dla środowiska.
3. Aldehyd benzoesowy jest substancją toksyczną; działa drażniąco na skórę i oczy.
4. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.

Synteza

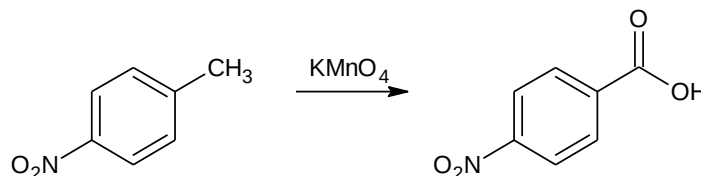
W kolbie okrągłodennej o pojemności 500 cm³ w 100 cm³ wody rozpuszcza się 5 g KMnO₄, a następnie dodaje się 2 cm³ stężonego HCl i 3 cm³ aldehydu benzoesowego. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i ogrzewa łagodnie w temperaturze wrzenia przez 90 minut. W tym czasie zawartość kolby należy często mieszać poprzez delikatne potrząsanie zestawem. Po zakończeniu reakcji gorącą mieszaninę należy przesączyć przez karbowany sączek umieszczony na dużym lejku (**pod digestorium**).

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Kwas benzoesowy wydziela się z roztworu poprzez jego zakwaszenie. W tym celu do otrzymanego przesączu po oziębieniu dodaje się stężonego HCl do uzyskania odczynu kwaśnego. Następnie, w celu wydzielenia produktu, mieszaninę chłodzi się w lodzie intensywnie mieszając. Wydzielony osad sący się na lejku Büchnera. Surowy kwas benzoesowy krystalizuje się z wody. Otrzymany produkt suszy się na powietrzu.

Utlenianie

Kwas *p*-nitrobenzoesowy [wg IUPC - kwas 4-nitrobenzoesowy] U2



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
<i>p</i> -nitrotoluen	2 g	* Wodorosiarczan(IV) sodu r-r 37% 20 cm ³ * Woda destylowana * Etanol
Manganian(VII) potasu	5 g	
Kwas siarkowy(VI) stężony	20 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Manganian(VII) potasu jest silnym utleniaczem - może spowodować pożar w kontakcie z materiałem zapalnym. Należy szczególnie uważać, żeby drobiny KMnO₄ nie dostały się do płaszcza grzewczego.
2. Manganian(VII) potasu jest związkiem toksycznym i szkodliwym dla środowiska.
3. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją silnie żrącą, powodującą oparzenia.
4. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.

Synteza

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm³ do 50 cm³ wody dodaje się ostrożnie 20 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI). Kwas należy dodawać wlewając cienkim strumieniem przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu i chłodzeniu kolby w łaźni lodowej. W tak przyrządzonym roztworze, ciągle chłodząc, rozpuszcza się 5 g KMnO₄, a następnie dodaje 2 g *p*-nitrotoluenu. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i ogrzewa łagodnie w temperaturze wrzenia przez 90 minut. W tym czasie zawartość kolby należy często mieszać poprzez delikatne potrząsanie zestawem. Jeśli pary kwasu będą nadmiernie kondensowały się w chłodnicy należy ograniczyć chłodzenie przez okresowe zamknięcie dopływu wody. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną lekko się ochładza i wlewa do 70 cm³ wody (**pod digestorium**).

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Osad tlenku manganu(IV) oraz nieprzereagowany manganian(VII) należy przeprowadzić w rozpuszczalną w wodzie formę jonową poprzez redukcję za pomocą wodorosiarczanu(IV) sodu. W tym celu do otrzymanej zawiesiny chłodząc ją i intensywnie mieszając dodaje się porcjami 20 cm³ 37% roztwór NaHSO₃. Całość miesza się chłodząc przez ok. 10 minut. Wytrącony osad sączy się na lejku Büchnera i przemywa 25 cm³ wody. Surowy kwas *p*-nitrobenzoesowy oczyszcza się przez krystalizację z mieszaniny etanolu z wodą. Krystalizację przeprowadza się rozpuszczając surowy produkt w minimalnej ilości wrzącego etanolu, do którego dodaje się (przez chłodnicę) małymi porcjami wodę do pojawienia się zmętnienia. Zmętnienie usuwa się przez dodanie do ciągle wrzącego roztworu minimalnej ilości etanolu.

Roztwór sączy się na gorąco i pozostawia do krystalizacji. Wytrącony osad odsącza się na lejku Büchnera i suszy na powietrzu.