

# Zöld Kémiai Laboratóriumi Gyakorlatok

## Aldol kondenzáció



**Budapesti Zöld Kémia Laboratórium  
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet  
Budapest  
2009**

(Utolsó mentés: 2009.02.09.)

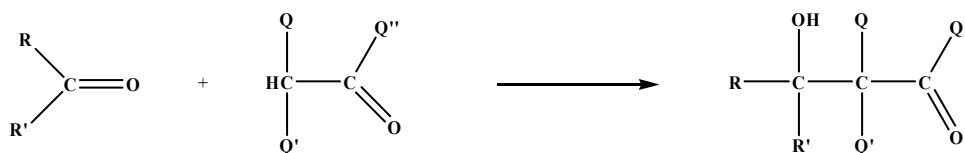
## A gyakorlat célja

Az aldolkondenzáció és az oldószer nélküli (szilárd fázisú) reakciók bemutatása.

## Bevezető

Az aldol kondenzáció egy fontos C-C kötés kialakítására szolgáló reakció a szerves kémiában, melynek során két karbonil vegyületből (két ketonból vagy egy ketonból és egy aldehidből) egy  $\alpha,\beta$ -telítetlen keton keletkezik.

Az olyan oxovegyületek, melyek  $\alpha$ -szénatomján hidrogén található, bázisos katalizátor segítségével addicionálthatók egy (azonos vagy másik) oxovegyület karbonilcsoportjára. Ezt a reakciót nevezzük *aldol addíciónak*, melynek terméke az ún. aldol (**aldehid + alkohol**).



Az aldol-addíció a szerves szintézisek egyik fontos lehetőségévé vált: felhasználásával olyan nagyobb szénatomszámú vegyületekhez lehet eljutni, melyek karbonilcsoportot és hozzá képest  $\beta$ -helyzetben lévő hidroxilcsoportot tartalmaznak. Az aldol motívum különösen gyakori a poliketidekben, amelyek természetes anyagok. Ezekből állítanak elő számos gyógyszert mint pl. a tetraciklin antibiotikumokat.

A tapasztalat szerint a  $\beta$ -hidroxi-oxovegyületek igen hajlamosak vízvesztésre ha  $\alpha$ -szénatomjukon hidrogén található. Az ilyen reakció rendszerint akkor következik be, ha a bázisos reakcióelegyet melegítjük, vagy ha külön lépésben a  $\beta$ -hidroxi-oxovegyületet híg savval reagáltatjuk. Ilyenkor az *aldol-kondenzáció* néven ismert folyamatban  $\alpha,\beta$ -telítetlen oxovegyület keletkezik. Az aldol reakciót Charles-Adolphe Wurtz és Alexander Porfyrevich Borodin egymástól függetlenül találták fel 1872-ben.

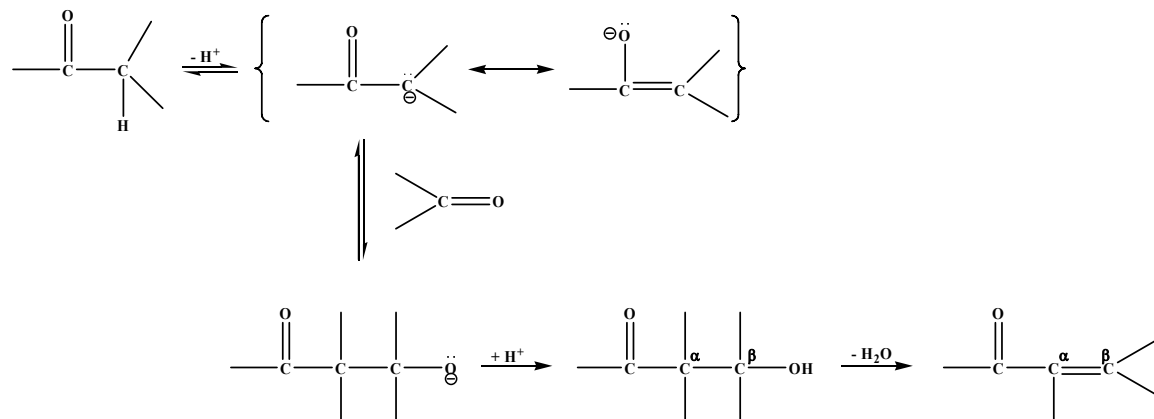
## Felhasználás

Az aldol reakciónak számos alkalmazása ismert a gyógyszeriparban optikailag tiszta gyógyszerek előállításánál. A Pfizer-féle eljárással készített Lipitor nevezetű szív- és érrendszeri gyógyszer előállítása során kétszer is alkalmazzák az aldol reakciót. A biokémiában, az enzimkatalizált glikolízisben is kulcs szerepet játszik. Példaként említhető még a sokoldalú pentaeritritol szintézise, melynek polimerszármazékai alkid gyanták, lakkok, PVC stabilizátorok, olefin antioxidánsok.

Manapság a természetben csak kis mennyiségben előforduló poliketidek laboratóriumi előállítását próbálják megvalósítani. Ennek nagy jelentősége lenne a gyógyszeriparban, pl. az antitumor hatású discodermolide nevű gyógyszerhez.

### Reakció mechanizmus

Az oxovegyületek dimerizációjában döntő jelentősége van a bázissal katalizált enolizációnak, ami a reakció bevezető lépése. A szénváz összeépülésével járó kulcslépés a karbanion nukleofil addíciója egy másik oxovegyület karbonil-szénatomjára, amit a negatív töltésűvé vált karbonil-oxigén protonfelvétele követ.



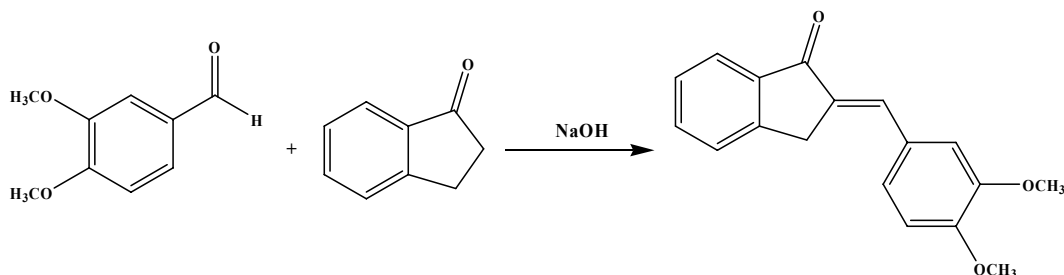
### Szilárd fázisú reakciók

A szilárd fázisú kémia gyorsan fejlődik, egyre nagyobb alkalmazása válik lehetővé az iparban. A reakció (szilárd – szilárd reakció) során két makroszkópikus szilárd anyag kölcsönhat, melynek eredményeként, új kovalens kötések kialakulásával, egy harmadik szilárd anyag keletkezik.

A szilárd fázisú reakciók legnagyobb előnyei, hogy nem használnak oldószert, ezzel csökkentve a veszélyes anyagok (oldószerek) használatát, hulladék keletkezésének lehetőségét, valamint jobb kitermelés és tisztább termék keletkezése várható. Ezen reakciók általában enyhébb körülmények között végbemennek (szobahőmérséklet, atmoszférikus nyomás), nem szükségesnek nagyobb energiabefektetést.

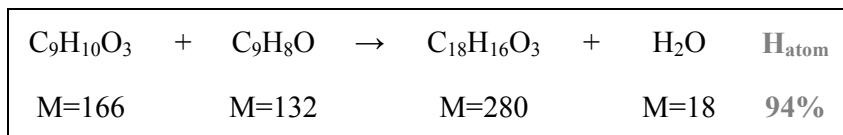
Kísérletünkben a 3,4-dimetoxibenzaldehid és az 1-indanon aldol kondenzációját vizsgáljuk, a hagyományos eljárástól eltérően oldószer nélkül.

### Reakcióegyenlet



### Reakciók összehasonlítása

#### Atomhatékonyság



$$H_{atom} = \frac{M_{céltermék}}{M_{kiindulásianyagok}} \cdot 100 = \frac{280}{166 + 132} \cdot 100 = 94$$

#### Alkalmazott zöldkémiai alapelvek

Atomhatékonyság növelése

Segédanyagok használatának csökkentése

45 perc

**Szükséges vegyszerek:**

Név	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g* $\text{mol}^{-1}$	Xn
3,4-dimetoxi-benzaldehid	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$	0,25 g	0,0015	166,17	Xn
1-indanon	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$	0,20 g	0,0015	132,16	-
nátrium-hidroxid	NaOH	0,05 g	0,0013	40,00	C
sósav (10%)	HCl	2 ml	0,0013	36,50	C
etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$				F
(termék)	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$			280,31	

**Eszközök:**

Kémcső; fém spatula; mérőhenger (10 ml); pH papír; Erlenmeyer lombik (50 ml), üvegbot

**Munkavédelem:**

Ne érjünk a szilárd nátrium-hidroxidhoz vagy a reakcióelegyhez!

**Gyakorlati munka:**

1. Tegyük 0,25 g 3,4-dimetoxibenzaldehidet és 0,2 g 1-indont egy kémcsőbe. Üvegbottal dörzsöljük össze az anyagokat barna olajjá. Vigyázzunk nehogy eltörjön a kémcső!
2. Adjunk a reakcióelegyhez 0,05 g szilárd (elporított) nátrium-hidroxidot és keverjük el. Figyeljünk arra hogy a nátrium-hidroxid teljesen feloldódjon!
3. Hagyjuk állni 15 percet, majd adjunk hozzá 2 ml 10%-os sósavat. Ellenőrizzük a pH-t, hogy az oldat savas-e.
4. Vákuum-szűrővel válasszuk el a terméket, levegőn szárítsuk, majd mérjük le a tömegét.
5. 20 ml etanol-víz 90:10 arányú elegyből kristályosítsuk át a terméket. Az oldószerrel mossuk át a kémcsövet.
6. Határozzuk meg az átkristályosított termék tömegét és olvadáspontját! [Irodalmi adat olvadáspontra: 178-181 °C] A várható kitermelés 50%.

A gyakorlat K. M. Doxsee, J. E. Hutchison, Green Organic Chemistry, Universty of Oregon, "Solventless reaction: The aldol condensation" c. kísérletén alapul.  
G. Rothenberg, A. P. Downie, C. L. Raston, J. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8701

**Ellenőrző kérdések**

Mi az aldol addíció? Írja fel az általános reakcióegyenletet!

Írja fel az aldol addíció reakciómechanizmusát!

Mire használható az aldol addíció illetve az aldolok?

Mi az aldol-kondenzáció? Írja fel a mechanizmusát!

Hol használják az aldol reakciókat?

Mik azok a szilárd fázisú reakciók?

Mik a szilárd fázisú reakciók legnagyobb előnyei?

Írja fel a gyakorlaton elvégzendő feladat reakcióegyenletét és számítsa ki az atomhatékonyságot!

Milyen munkavédelmi előírásokat kell betartani a gyakorlat során!