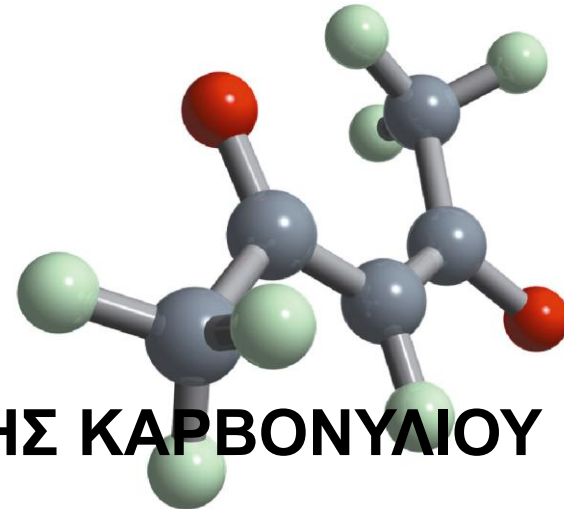




ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ II

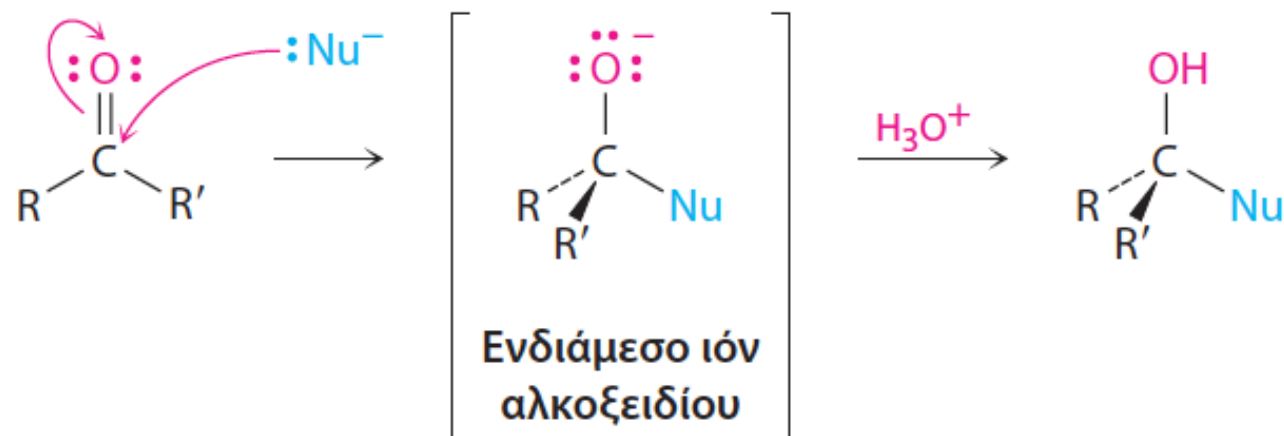
Κ. ΝΕΟΧΩΡΙΤΗΣ



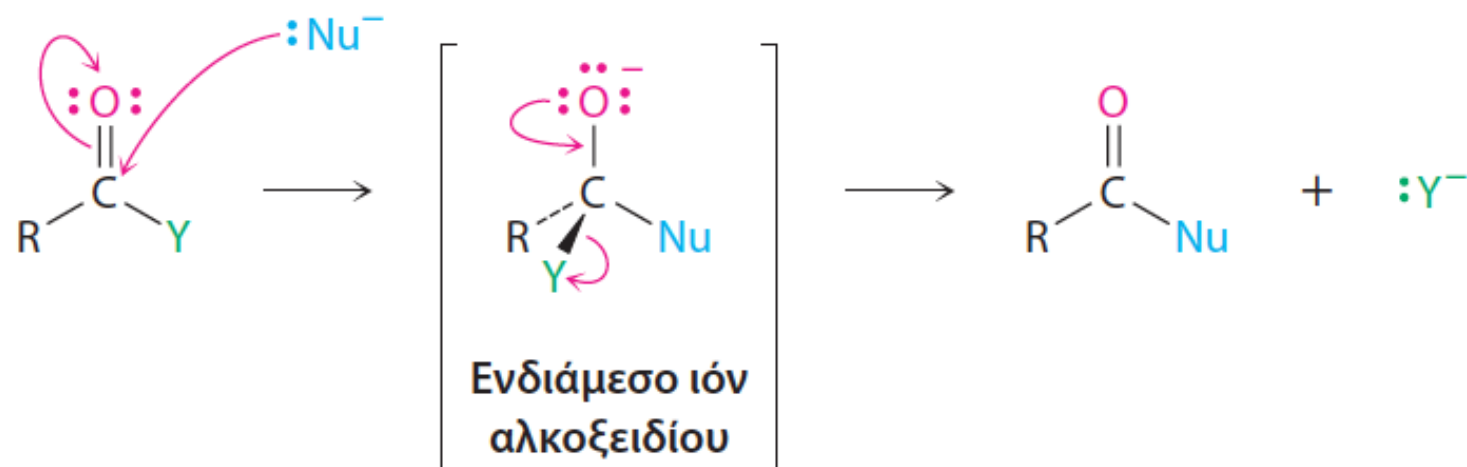
ΚΕΦ.22. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ α -ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΟΥ

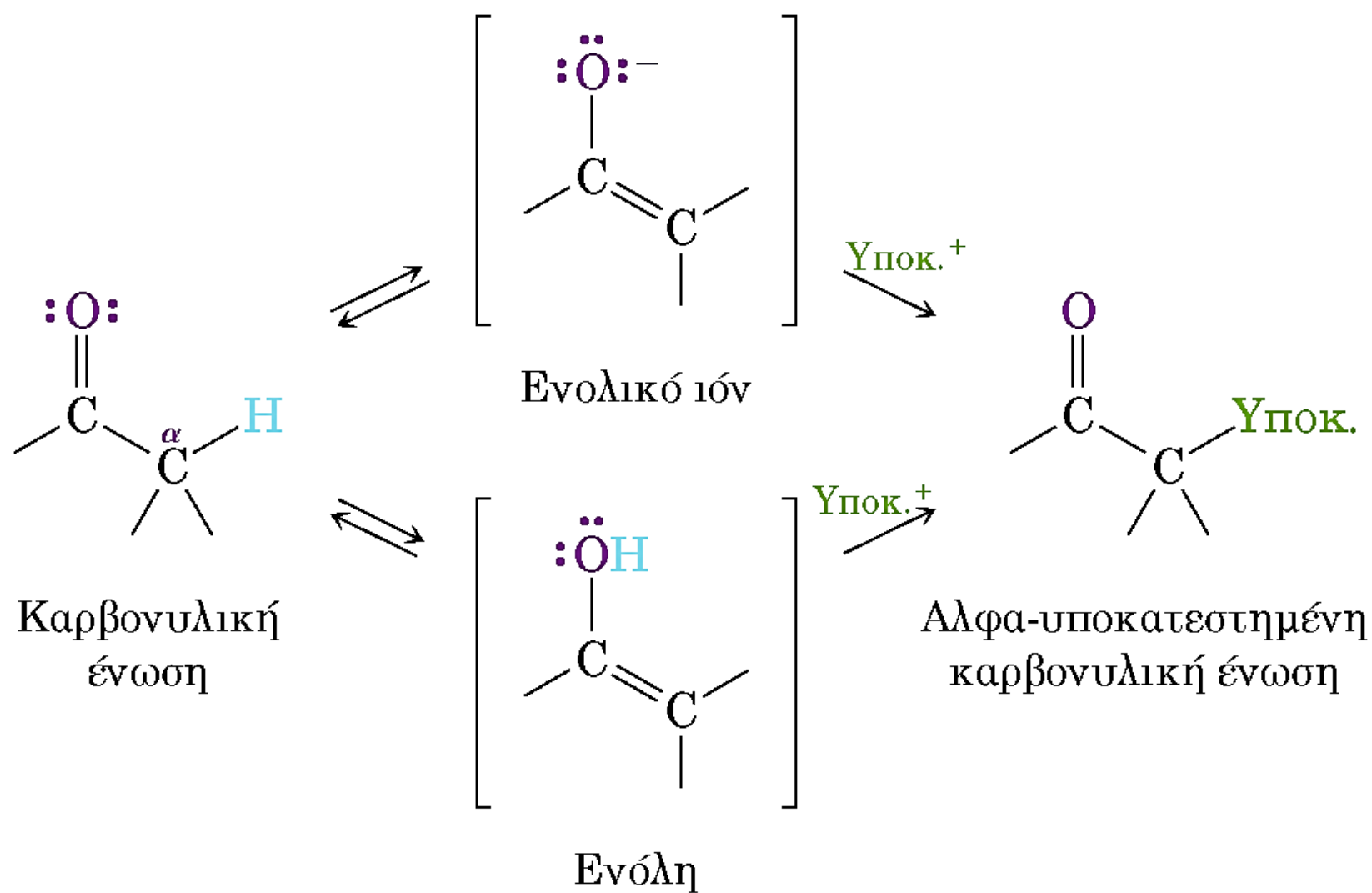
ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2024

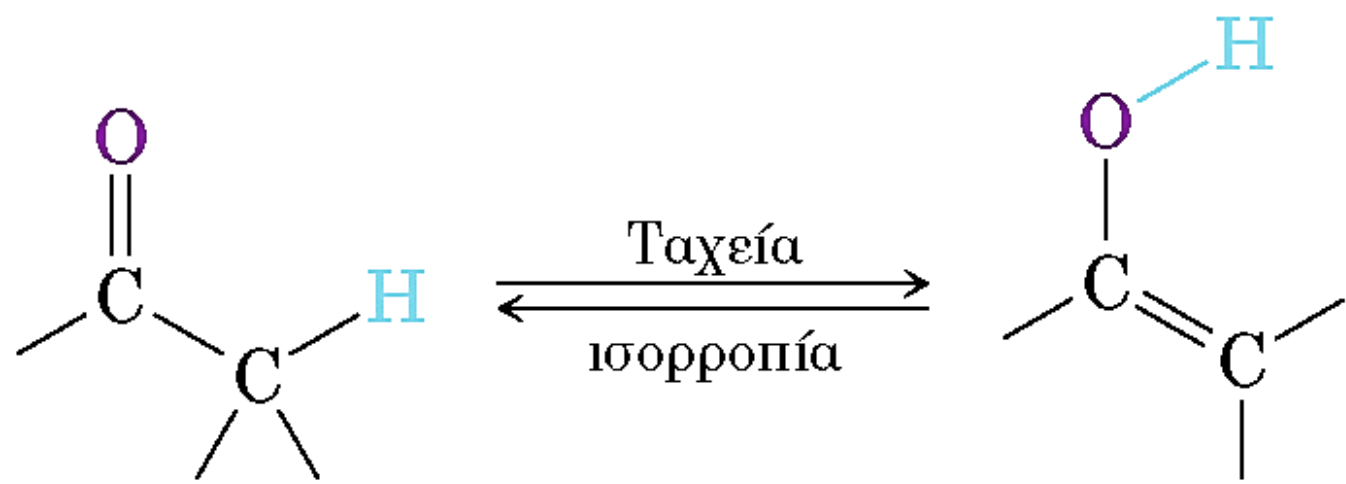
(α) Αλδεΐδες ή κετόνες: πυρηνόφιλη προσθήκη



(β) Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων: πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση

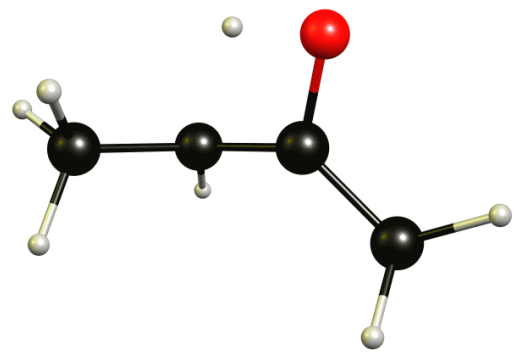




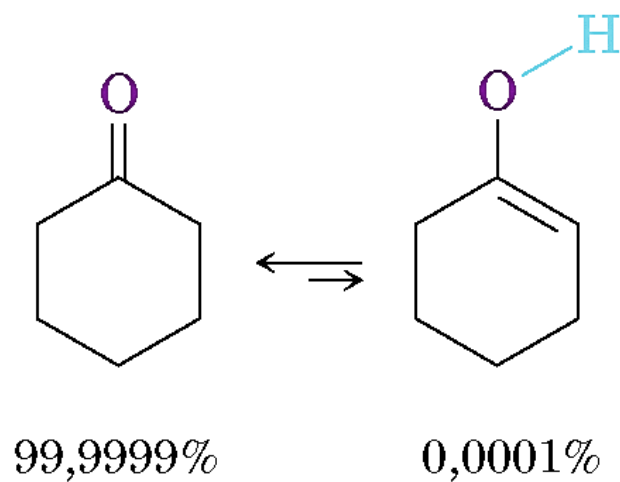


Κετο ταυτομερές

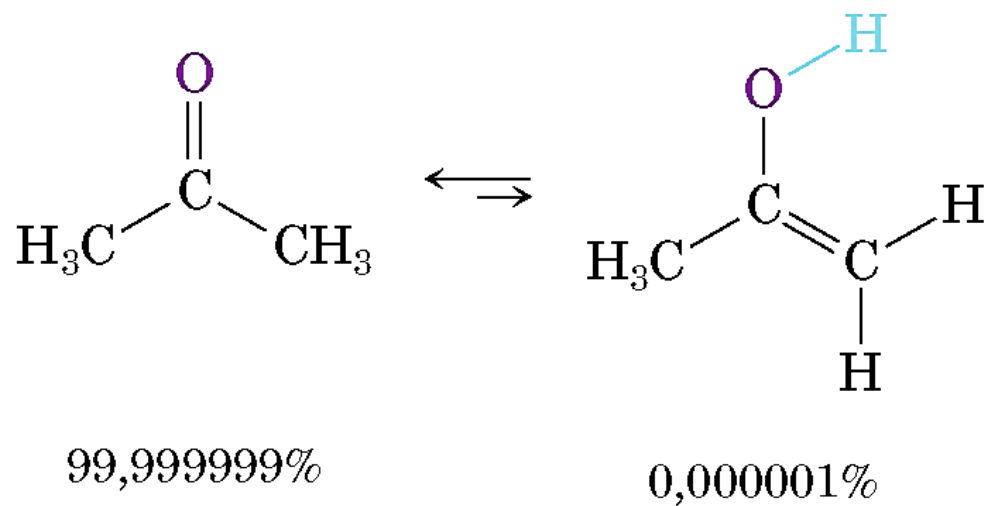
Ενολικό ταυτομερές



Κυκλοεξανόνη



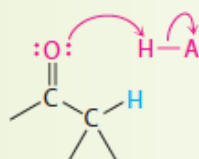
Ακετόνη



ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

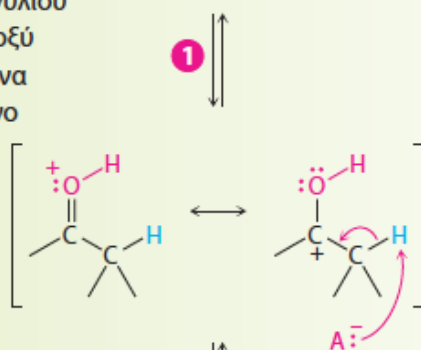
Μηχανισμός σχηματισμού ενόλης κάτω από όξινα καταλυόμενες και βασικά καταλυόμενες συνθήκες. (α) Η όξινη κατάλυση περιλαμβάνει (1) αρχικά την πρωτονίωση του καρβονυλικού οξυγόνου, ακολουθούμενη από (2) απόσπαση ενός H^+ από την α -θέση. (β) Η βασική κατάλυση περιλαμβάνει (1) αρχικά την αποπρωτονίωση του ατόμου άνθρακα που είναι σε α -θέση ως προς το καρβονύλιο προς σχηματισμό ενός ενολικού ιόντος, ακολουθούμενη από (2) επαναπρωτονίωση του αρνητικά φορτισμένου οξυγόνου.

(α) Όξινες συνθήκες

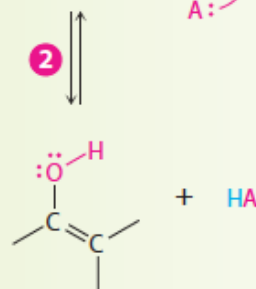


Κετο ταυτομερές

- 1 Το οξυγόνο του καρβονυλίου πρωτονιώνεται από το οξύ $H-A$, και σχηματίζεται ένα κατιόν σταθεροποιημένο μέσω δύο δομών συντονισμού.

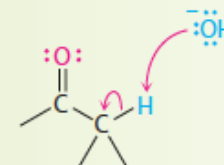


- 2 Η συζυγής βάση A^- αποσπά ένα H^+ από την α -θέση. Έτσι σχηματίζεται το ενολικό ταυτομερές, και αναγεννάται ο καταλύτης HA .



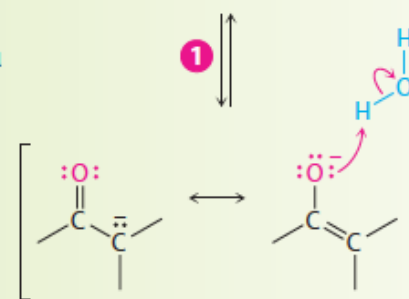
Ενολικό ταυτομερές

(β) Βασικές συνθήκες



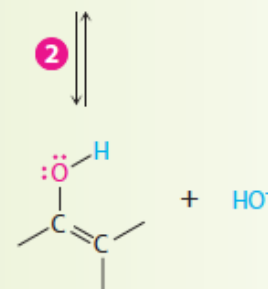
Κετο ταυτομερές

- 1 Η βάση αποσπά ένα όξινο α -υδρογόνο, οπότε σχηματίζεται ένα ενολικό ιόν, σταθεροποιημένο μέσω δύο δομών συντονισμού.

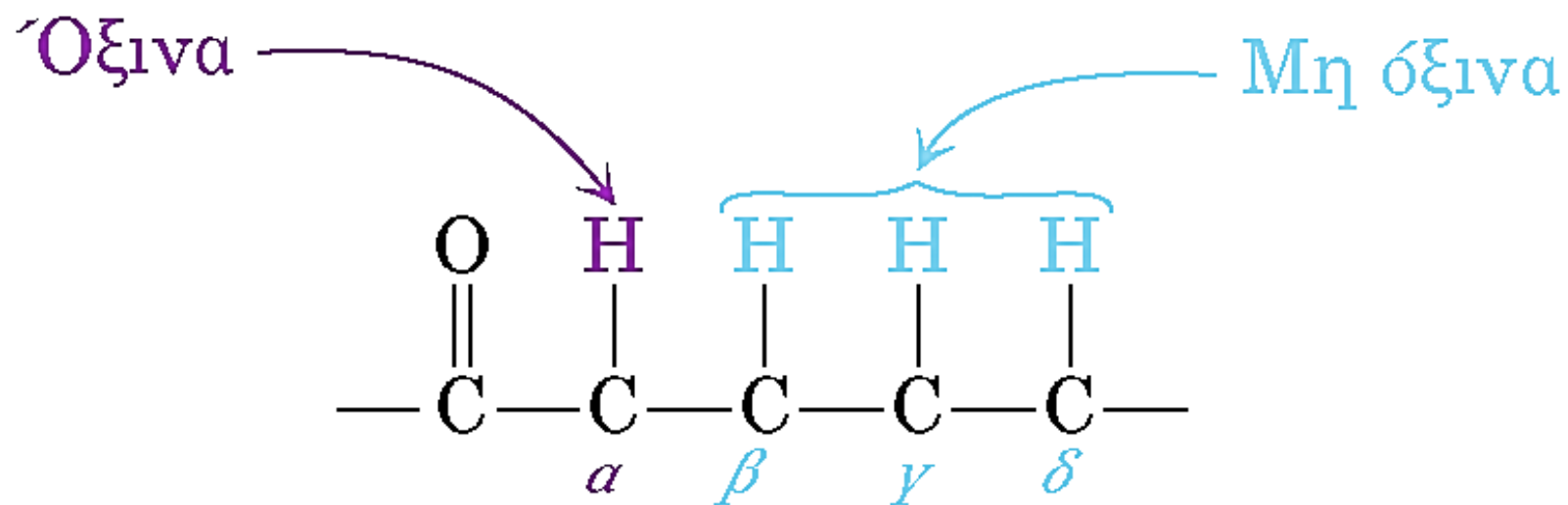


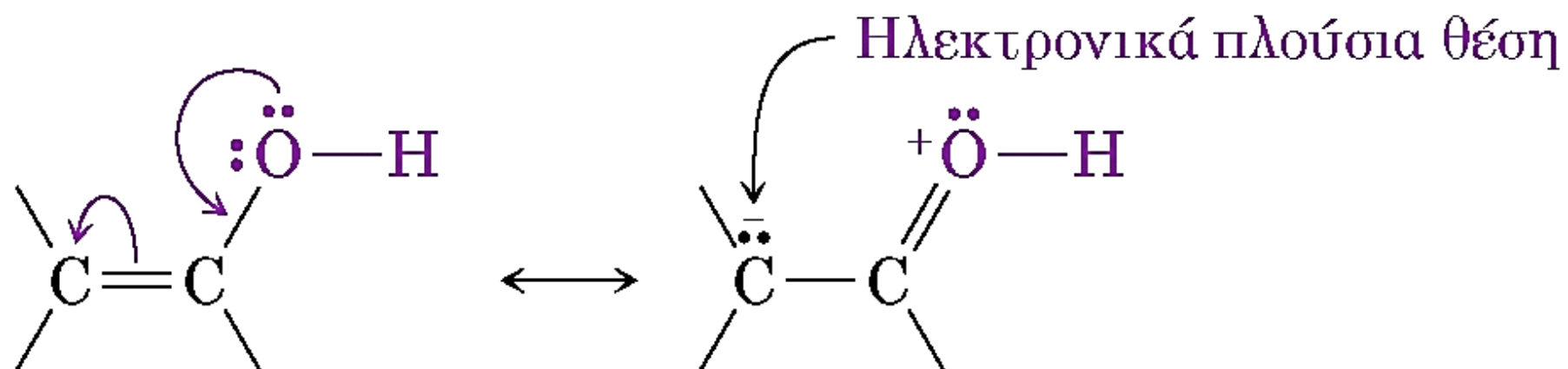
- 2 Με πρωτονίωση του ενολικού ιόντος στο αρνητικά φορτισμένο άτομο οξυγόνου σχηματίζεται η ενόλη και αναγεννάται ο καταλύτης (OH^-).

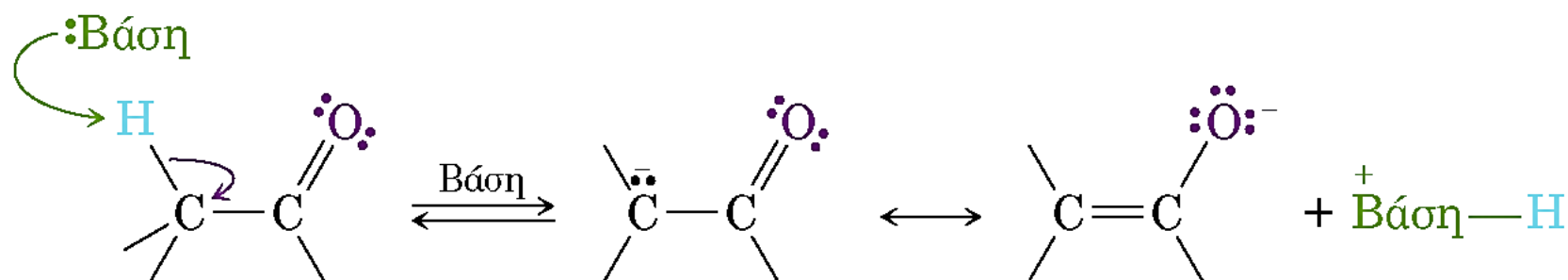
Ενολικό ιόν



Ενολικό ταυτομερές

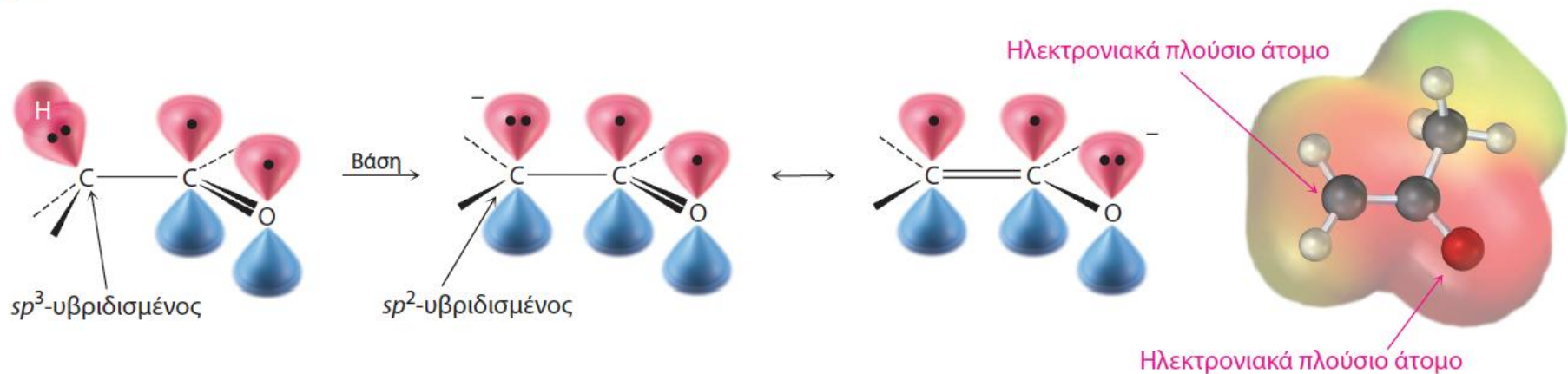


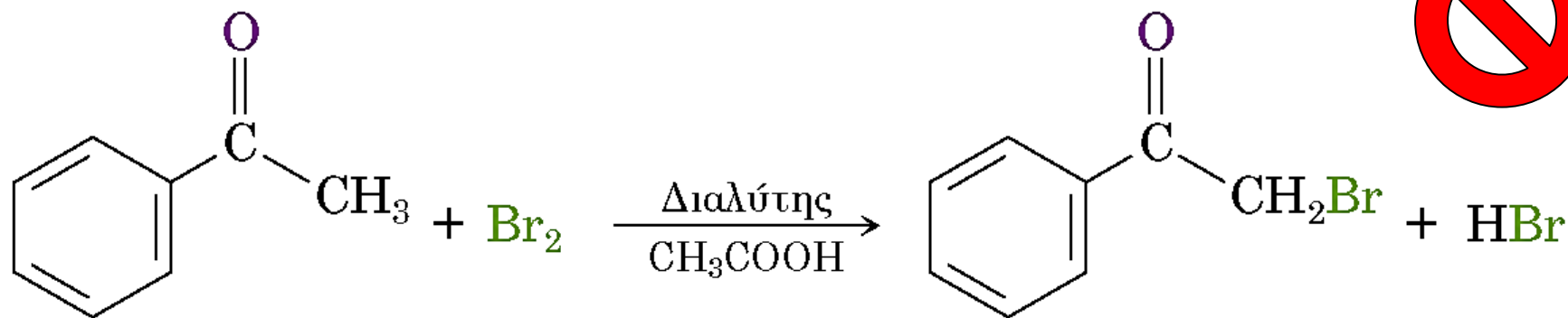
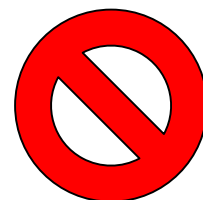




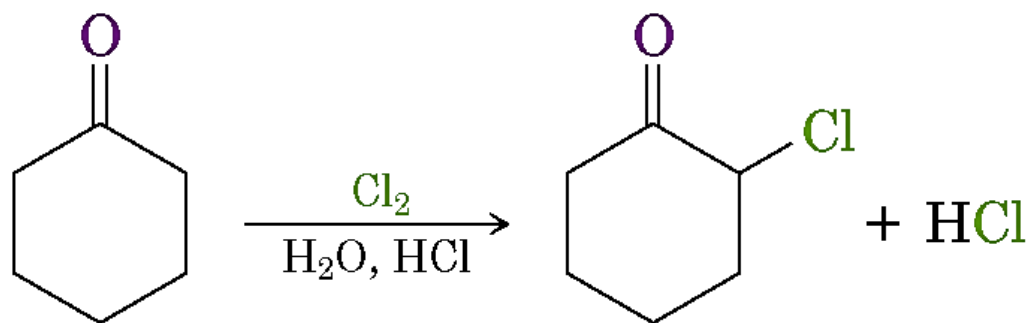
Ένα ενολικό ανιόν

ΕΙΚΟΝΑ 22-4 Μηχανισμός σχηματισμού ενολικού ιόντος με απόσπαση ενός α -πρωτονίου από μια καρβονυλική ένωση. Το ενολικό ιόν σταθεροποιείται μέσω συντονισμού και το αρνητικό φορτίο (κόκκινο) απεντοπίζεται μεταξύ του ατόμου οξυγόνου και του α -ατόμου άνθρακα, όπως φαίνεται στον χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού.





Ακετοφαινόνη

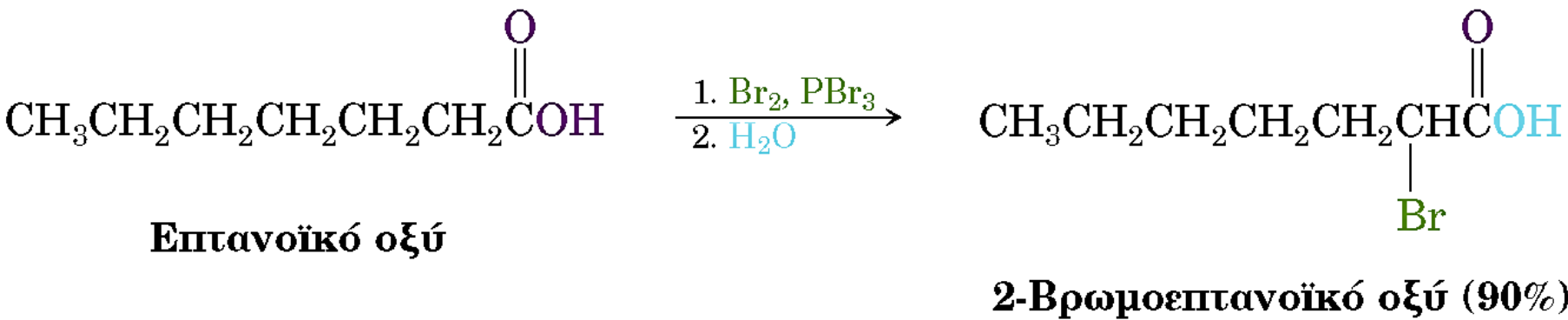
 α -Βρωμοακετοφαινόνη (72%)

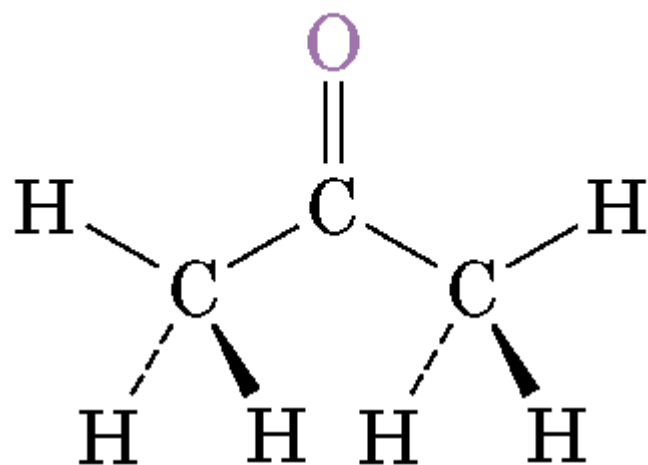
Κυκλοεξανόνη

2-Χλωροκυκλοεξανόνη
(66%)

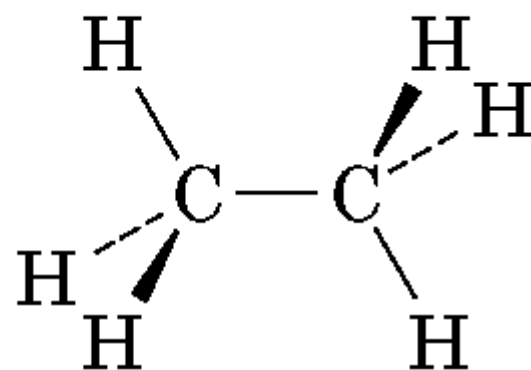


➤ Αντίδραση Hell-Volhard-Zelinskii



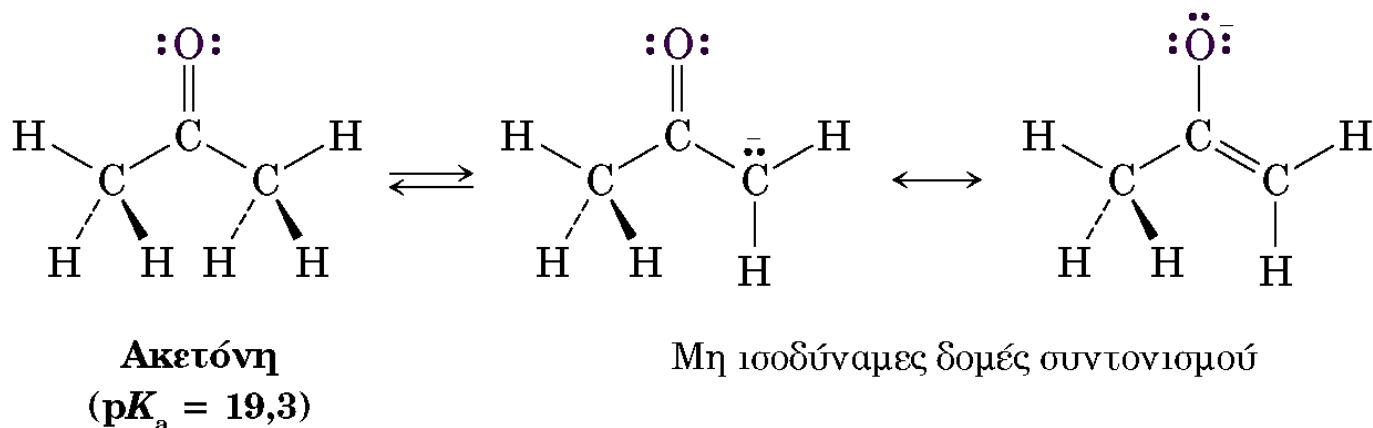


Ακετόνη
($pK_a = 19,3$)

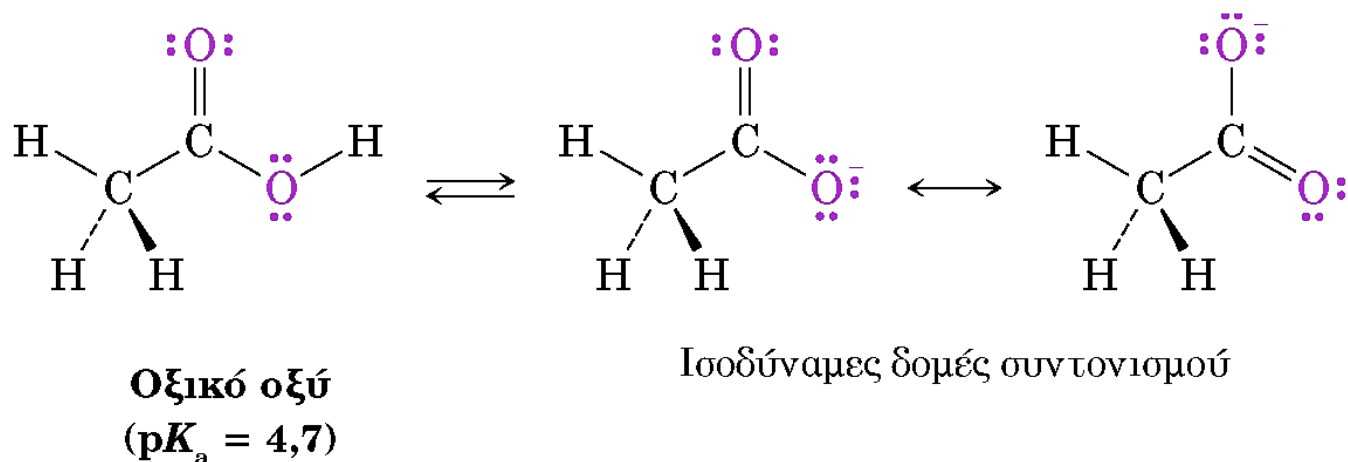


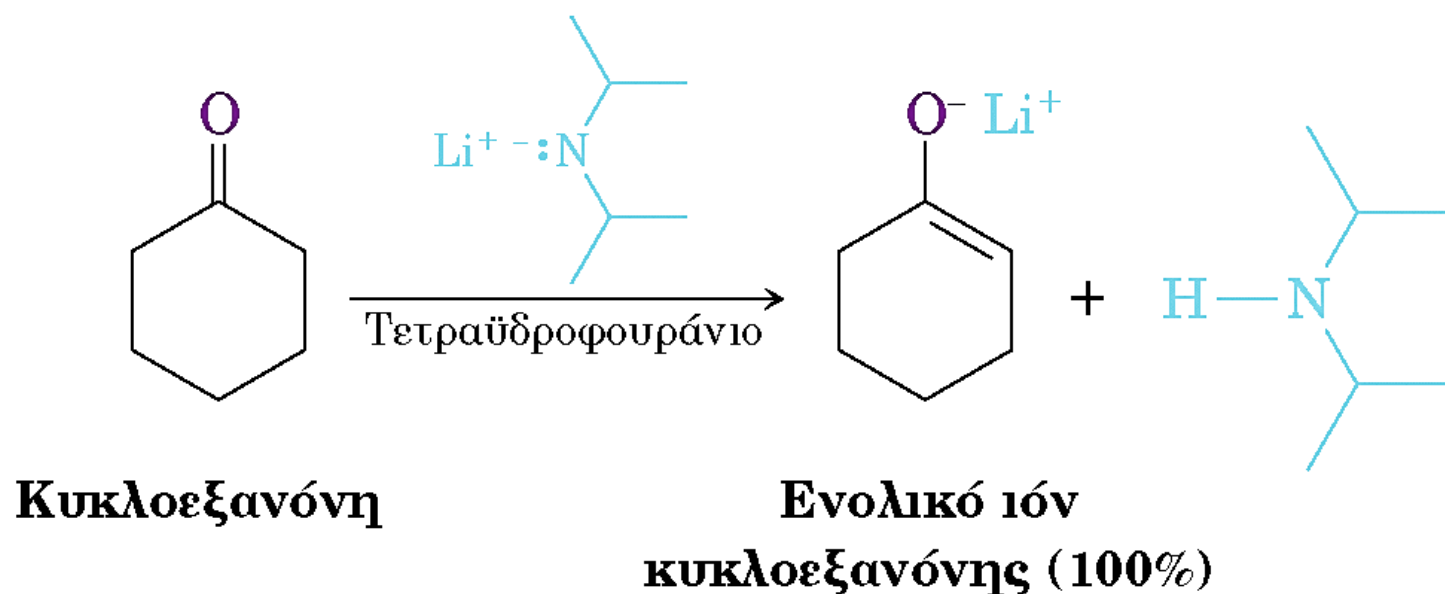
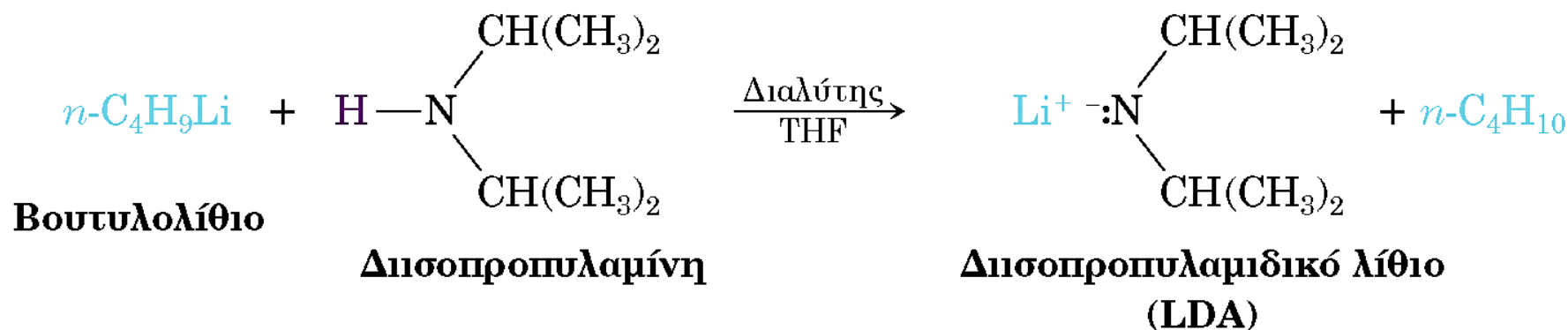
Αιθάνιο
($pK_a \approx 60$)

CH₃CH₃ ως προς
Αιθάνιο
 (pK_a ≈ 60)



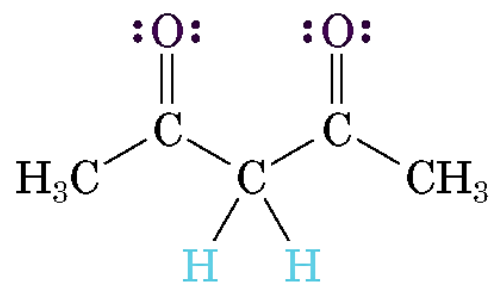
CH₃OH ως προς
Μεθανόλη
 (pK_a = 15,5)





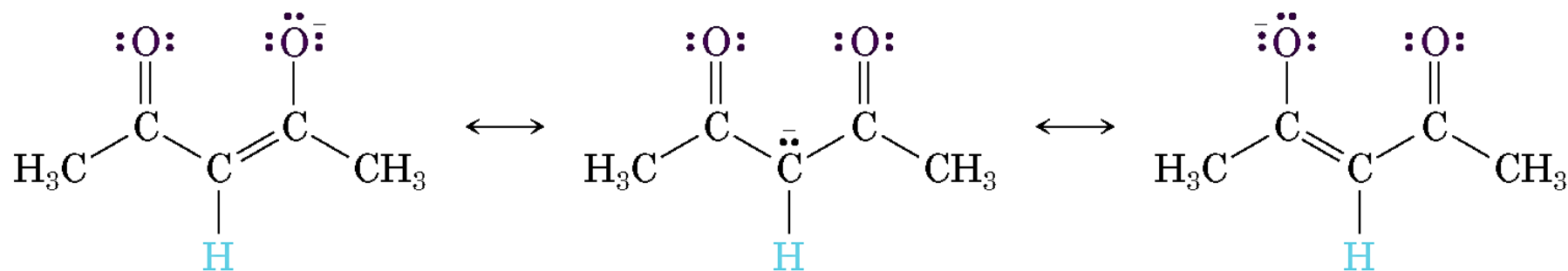
ΠΙΝΑΚΑΣ 22-1 Σταθερές οξύτητας ορισμένων οργανικών ενώσεων

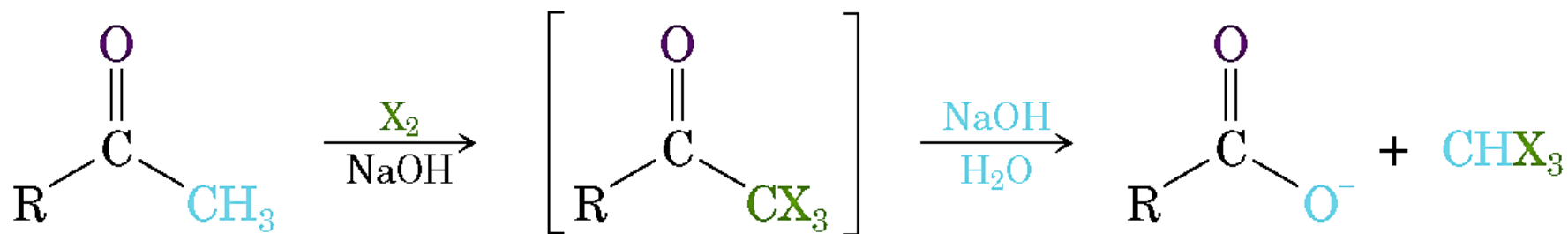
Λειτουργική ομάδα	Παράδειγμα	pK _a	Λειτουργική ομάδα	Παράδειγμα	pK _a
Καρβοξυλικό οξύ	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	5	Αλδεϋδη	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$	17
1,3-Δικετόνη	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CC}\text{H}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	9	Κετόνη	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	19
3-Κετο εστέρας	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CC}\text{H}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_3$	11	Θειοεστέρας	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CSCH}_3$	21
1,3-Διεστέρας	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OCC}\text{H}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_3$	13	Εστέρας	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_3$	25
Αλκοόλη	CH_3OH	16	Νιτρίλιο	$\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$	25
Χλωρίδιο οξέος	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCl}$	16	N,N-Διαλκυλαμίδιο	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	30
			Διαλκυλαμίνη	$\text{HN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$	36

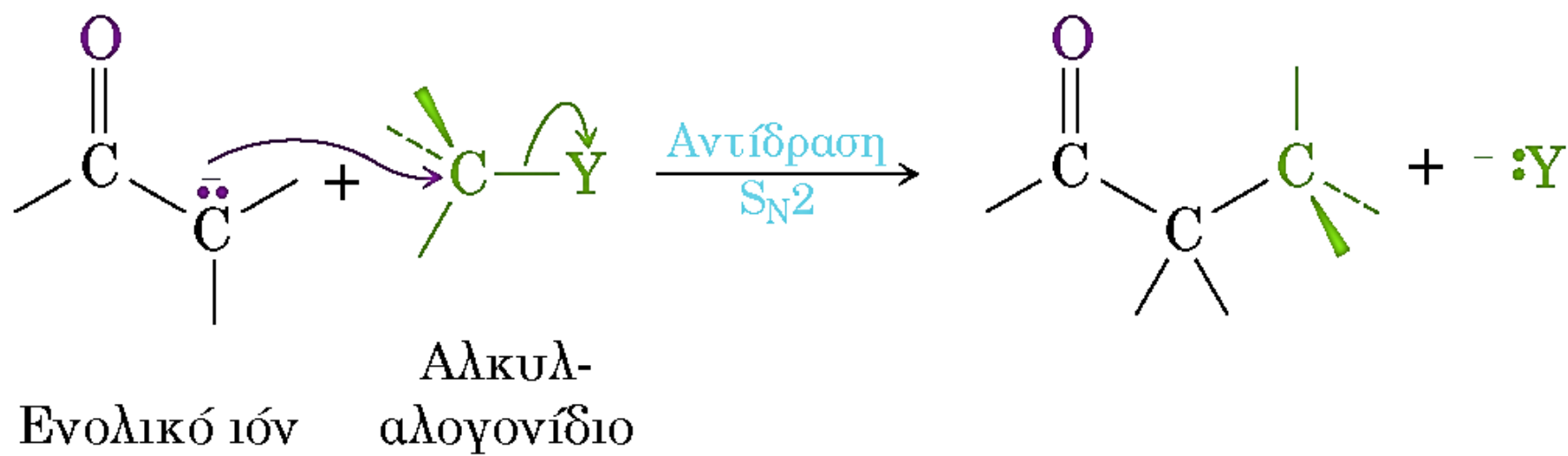


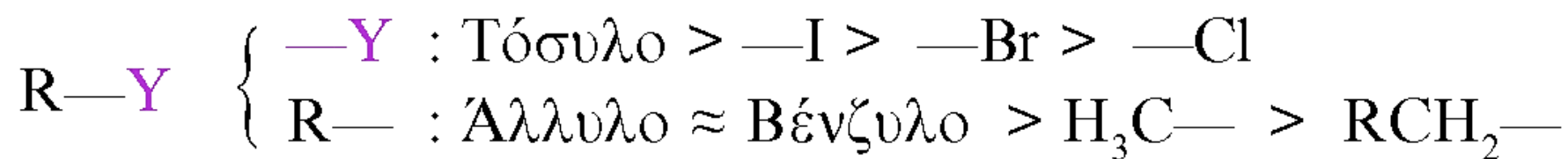
2,4-Πεντανοδιόνη ($pK_a = 9$)

Βάση $\rightleftharpoons$

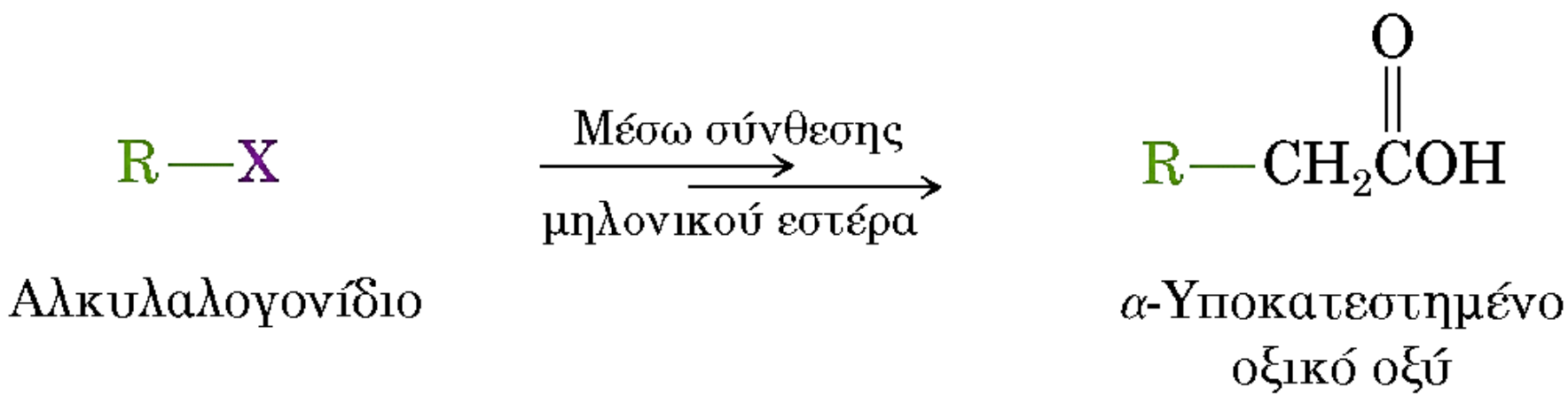


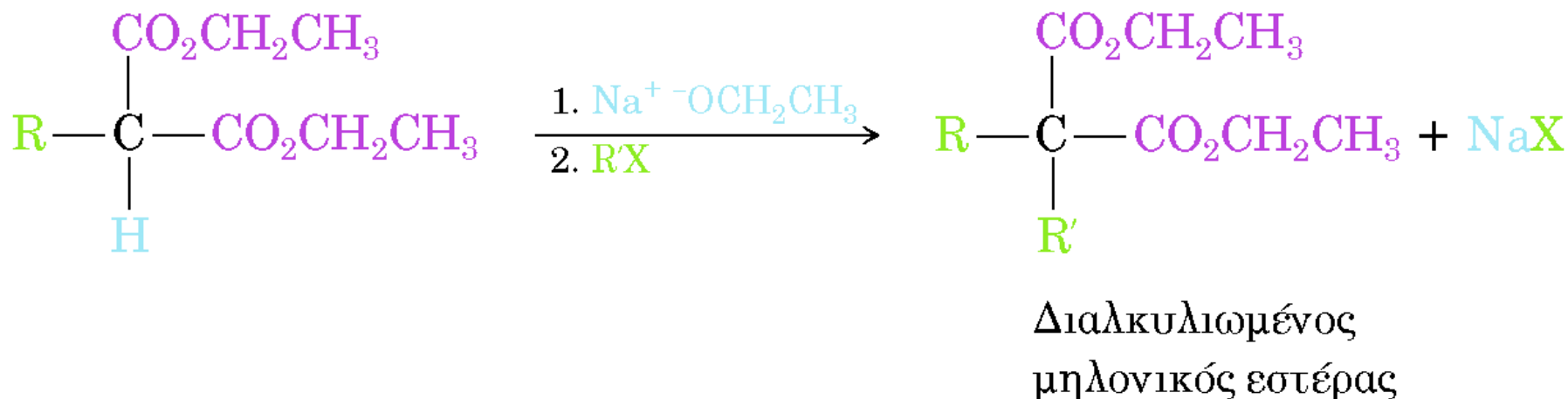
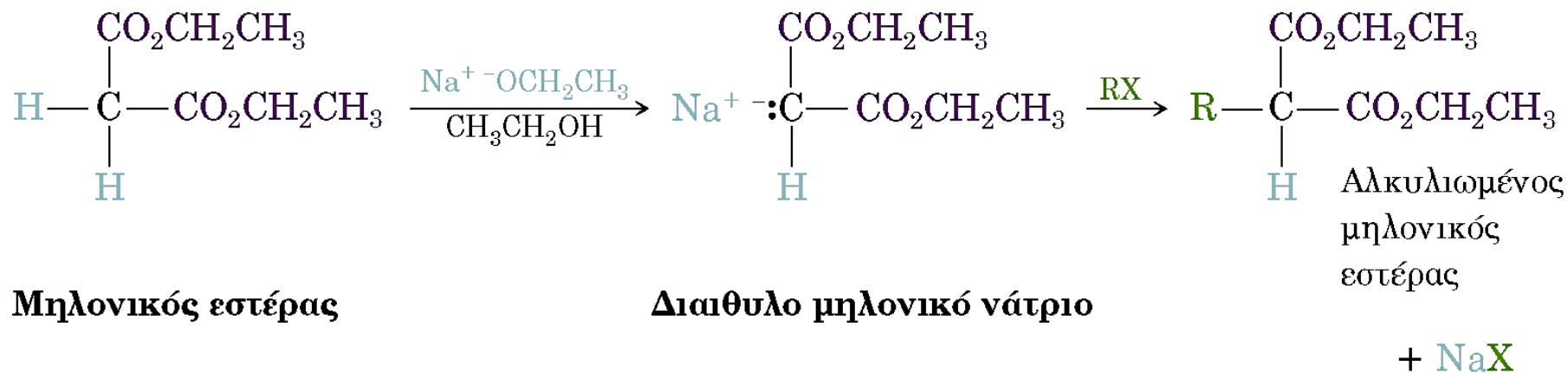


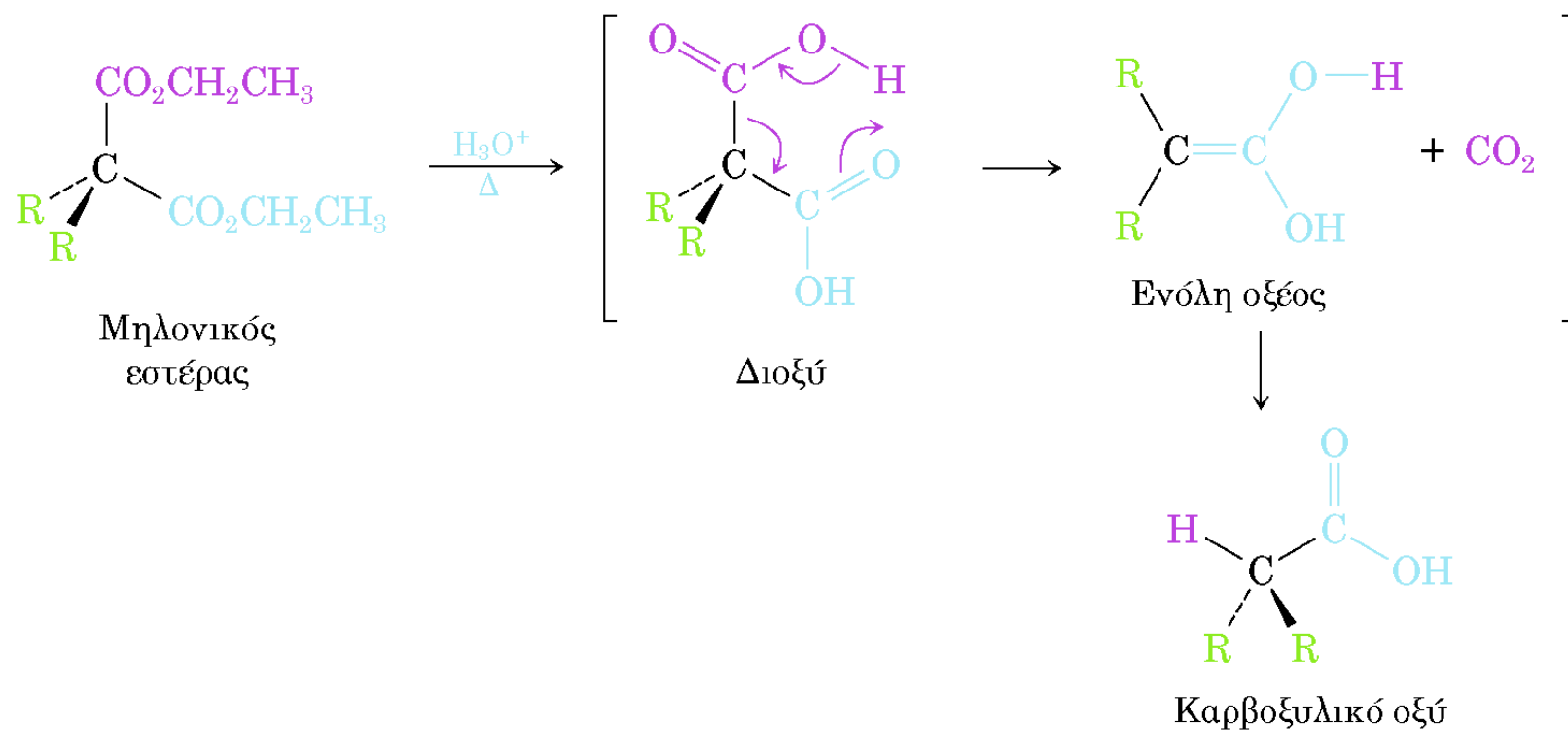
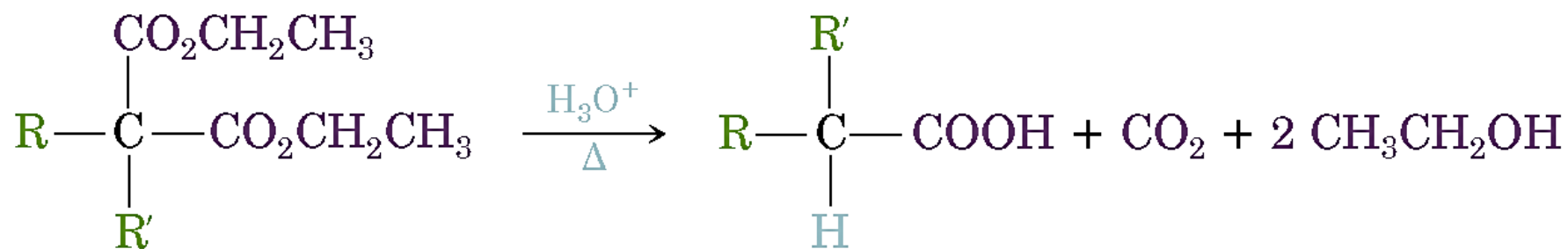


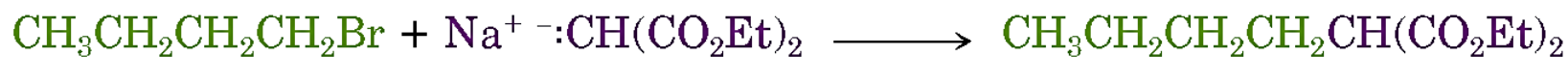


Μηλονική σύνθεση





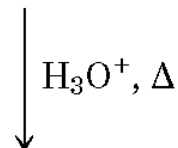




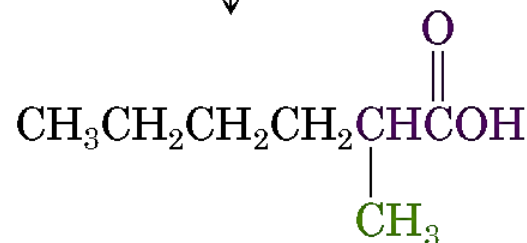
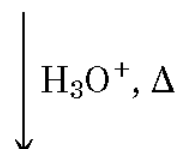
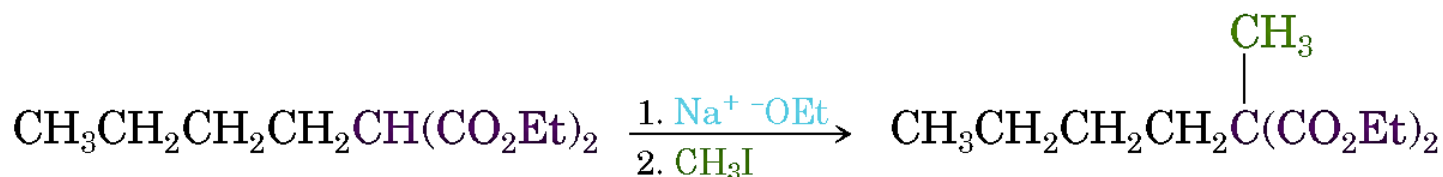
1-Βρωμοβουτάνιο

Διαιθυλομηλονικό
νάτριο

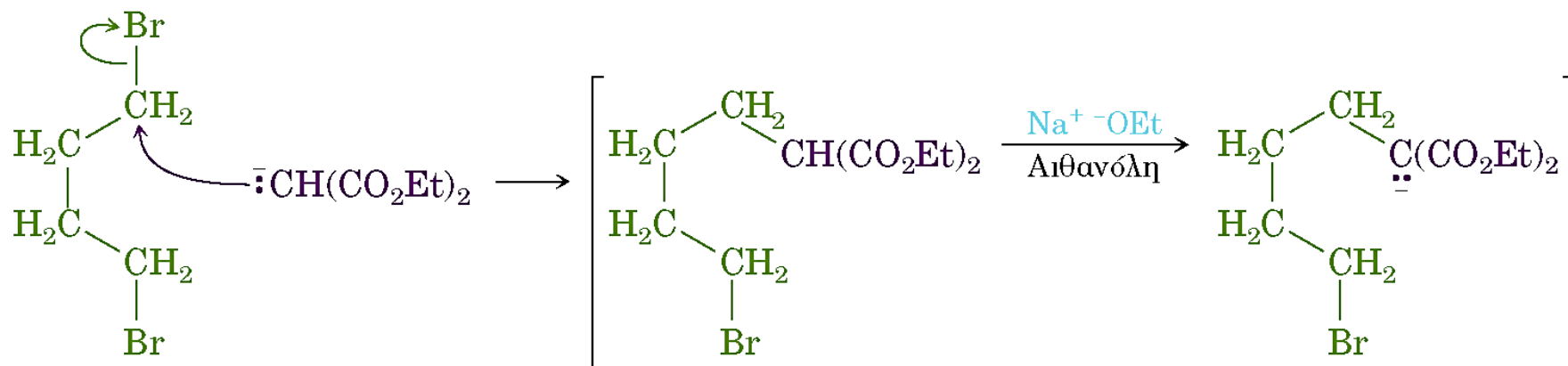
(84%)



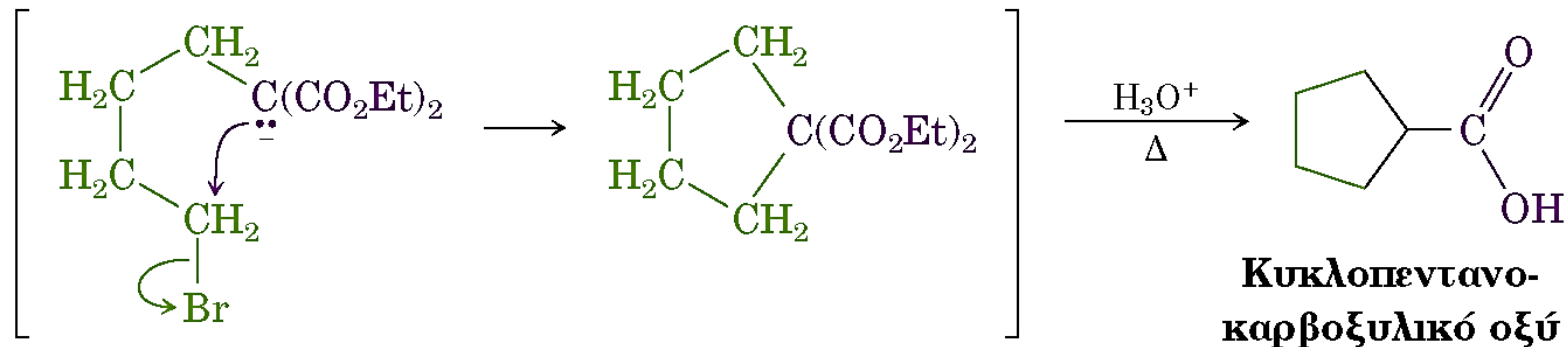
Εξανοϊκό οξύ (75%)



2-Μεθυλοεξανοϊκό οξύ (74%)

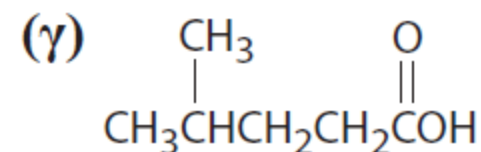
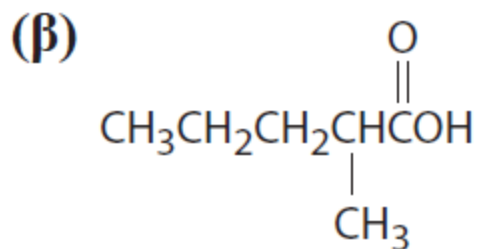
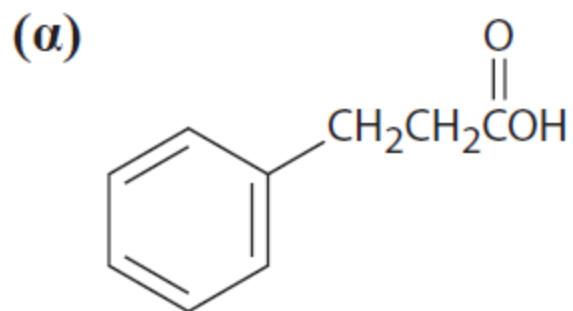


1,4-Διβρωβουτάνιο

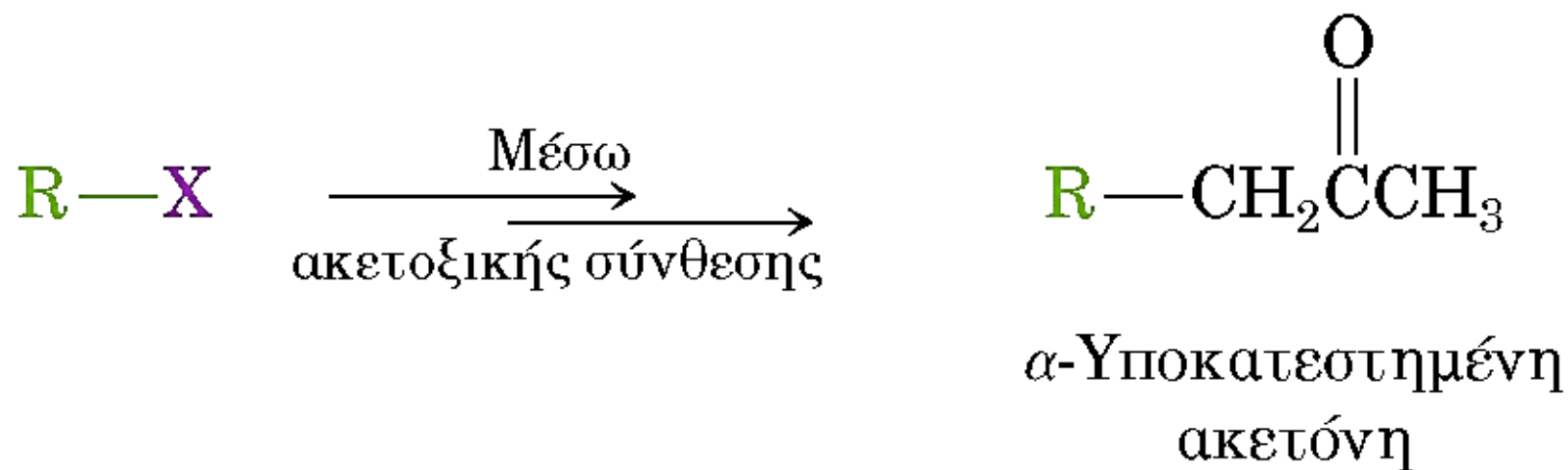


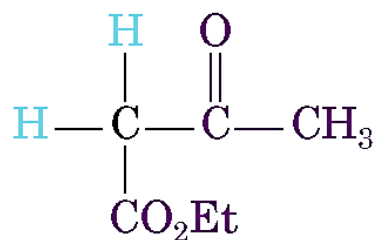
Σχήμα 22.7 Μηλονική σύνθεση του κυκλοπεντανοκαρβοξυλικού οξέος. (Η σύντμηση «Et» σημαίνει μια αιθυλομάδα).

22-10 Πώς θα χρησιμοποιήσετε τη μηλονική σύνθεση για να παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις; Δείξτε όλα τα στάδια.

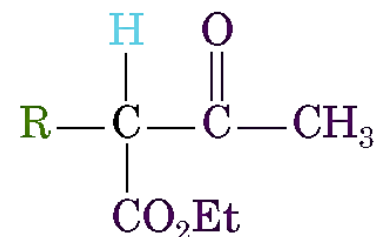
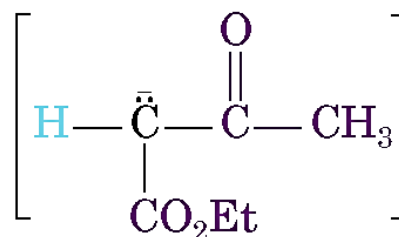
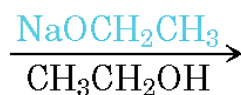


Ακετοξική σύνθεση

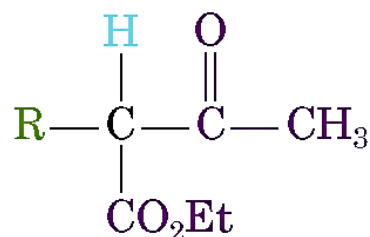




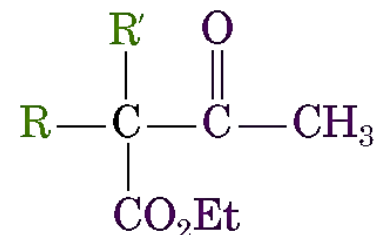
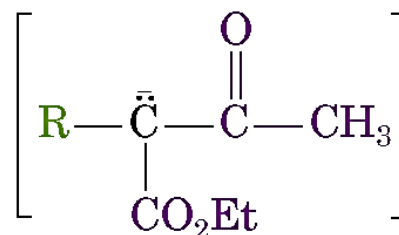
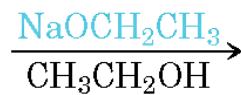
Ακετοξικός εστέρας



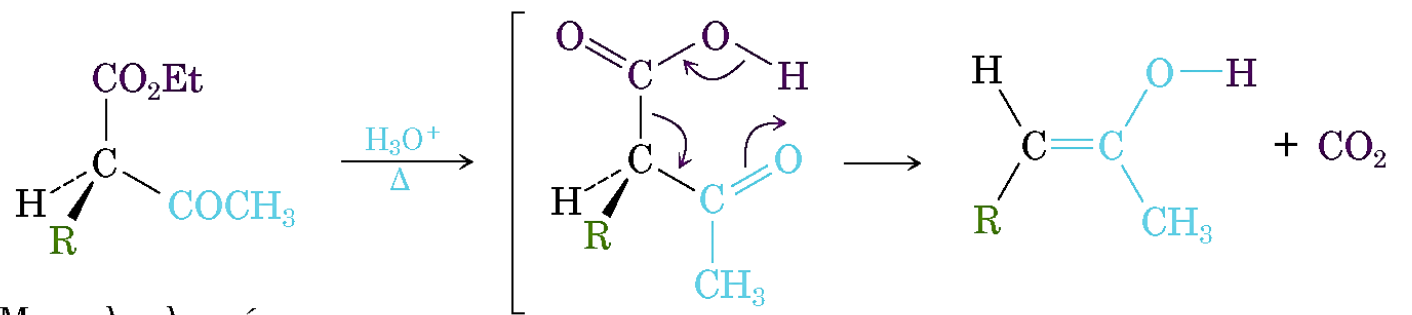
Μονοαλκυλιωμένος
ακετοξικός εστέρας



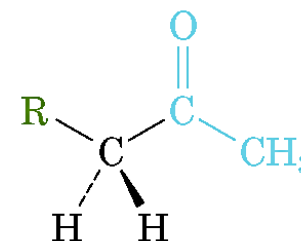
Μονοαλκυλιωμένος
ακετοξικός εστέρας



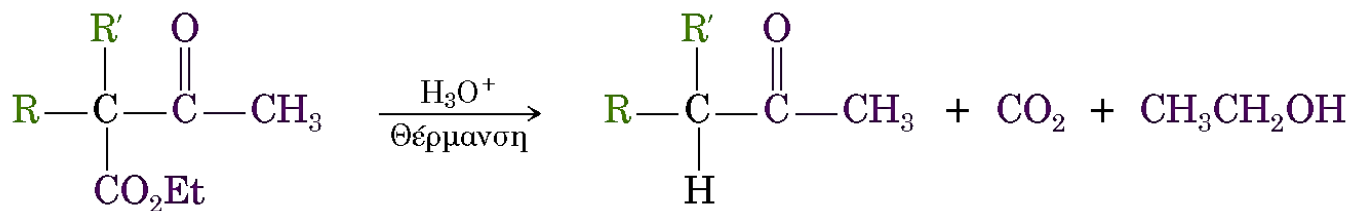
Διαλκυλιωμένος
ακετοξικός εστέρας



Μονοαλκυλιωμένος
ακετοξικός εστέρας

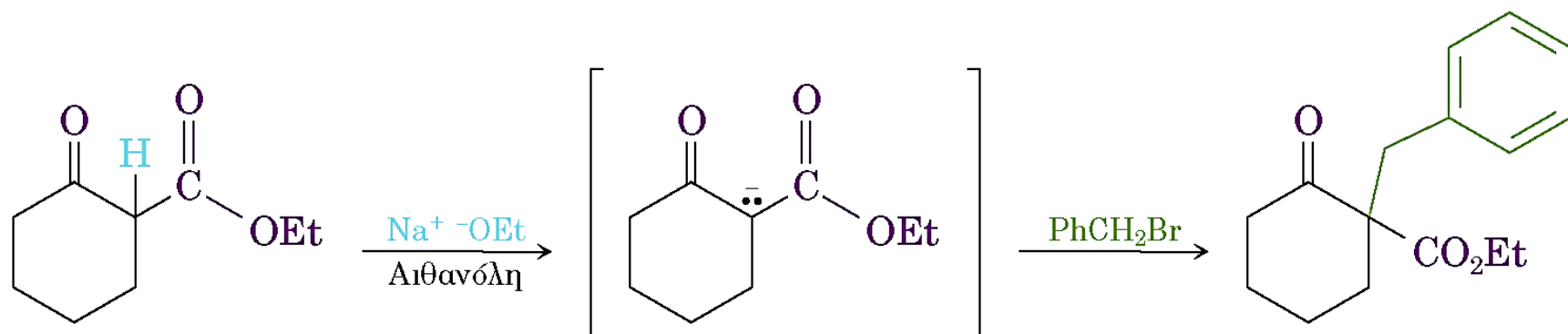


α -Μονοϋποκατεστημένη ακετόνη



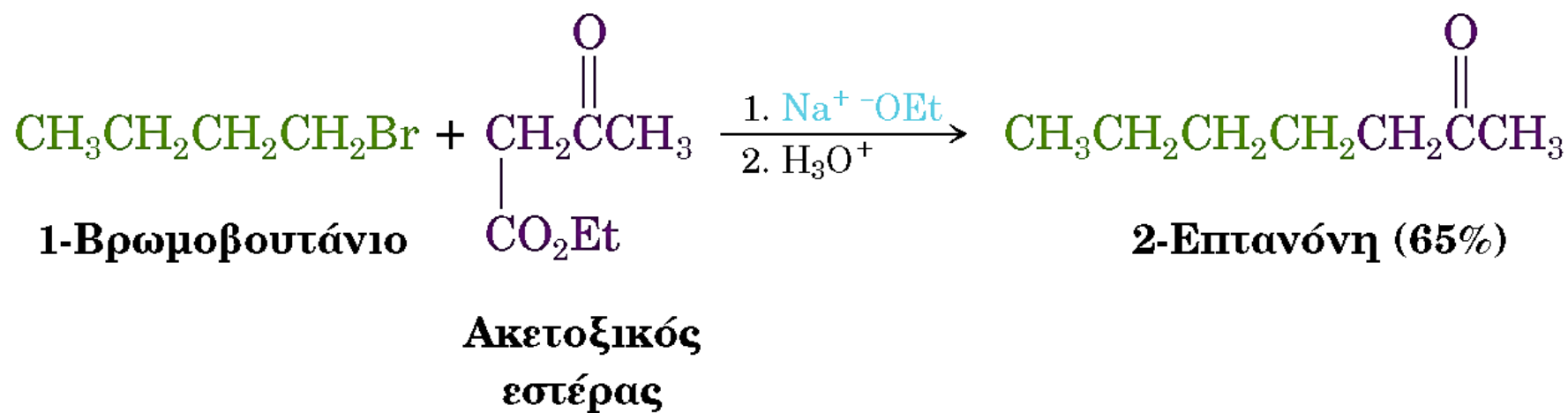
Διαλκυλιωμένος
ακετοξικός εστέρας

Διυποκατεστημένη
ακετόνη

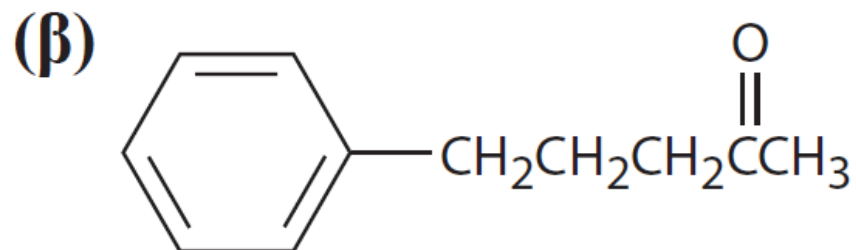
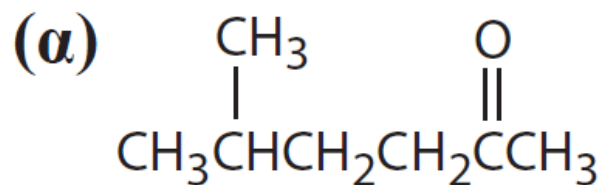


**2-Οξοκυκλοεξανο-
καρβοξυλικό αιθύλιο**

**2-Βενζυλοκυκλοεξανόνη
(77%)**

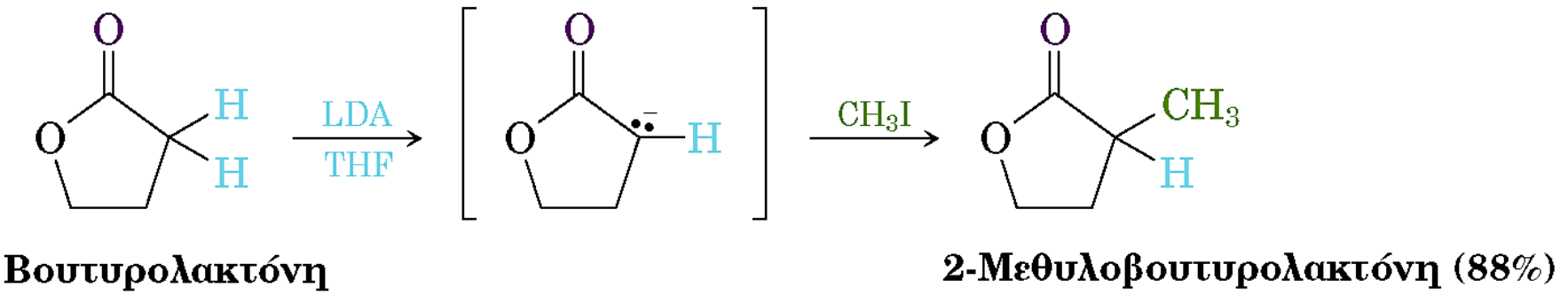


22-13 Ποια αλκυλαλογονίδια πρέπει να χρησιμοποιήσετε για να παρασκευάσετε τις ακόλουθες κετόνες με ακετοξική σύνθεση;

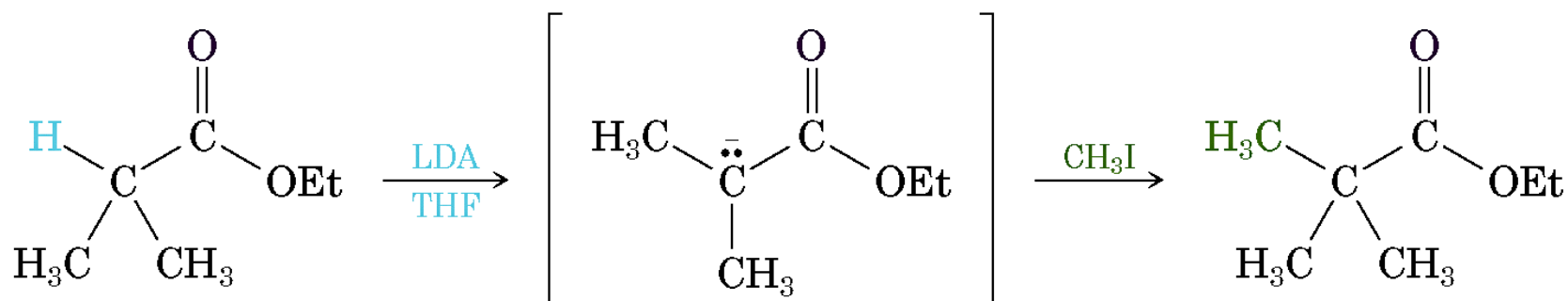


Απευθείας αλκυλίωση

Λακτόνη



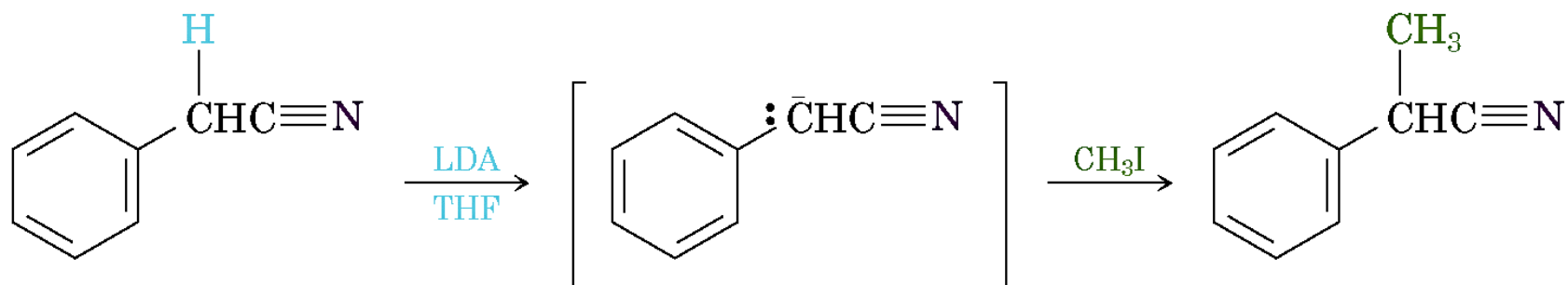
Εστέρας



2-Μεθυλοπροπανοϊκό αιθύλιο

**2,2-Διμεθυλοπροπανοϊκό
αιθύλιο (87%)**

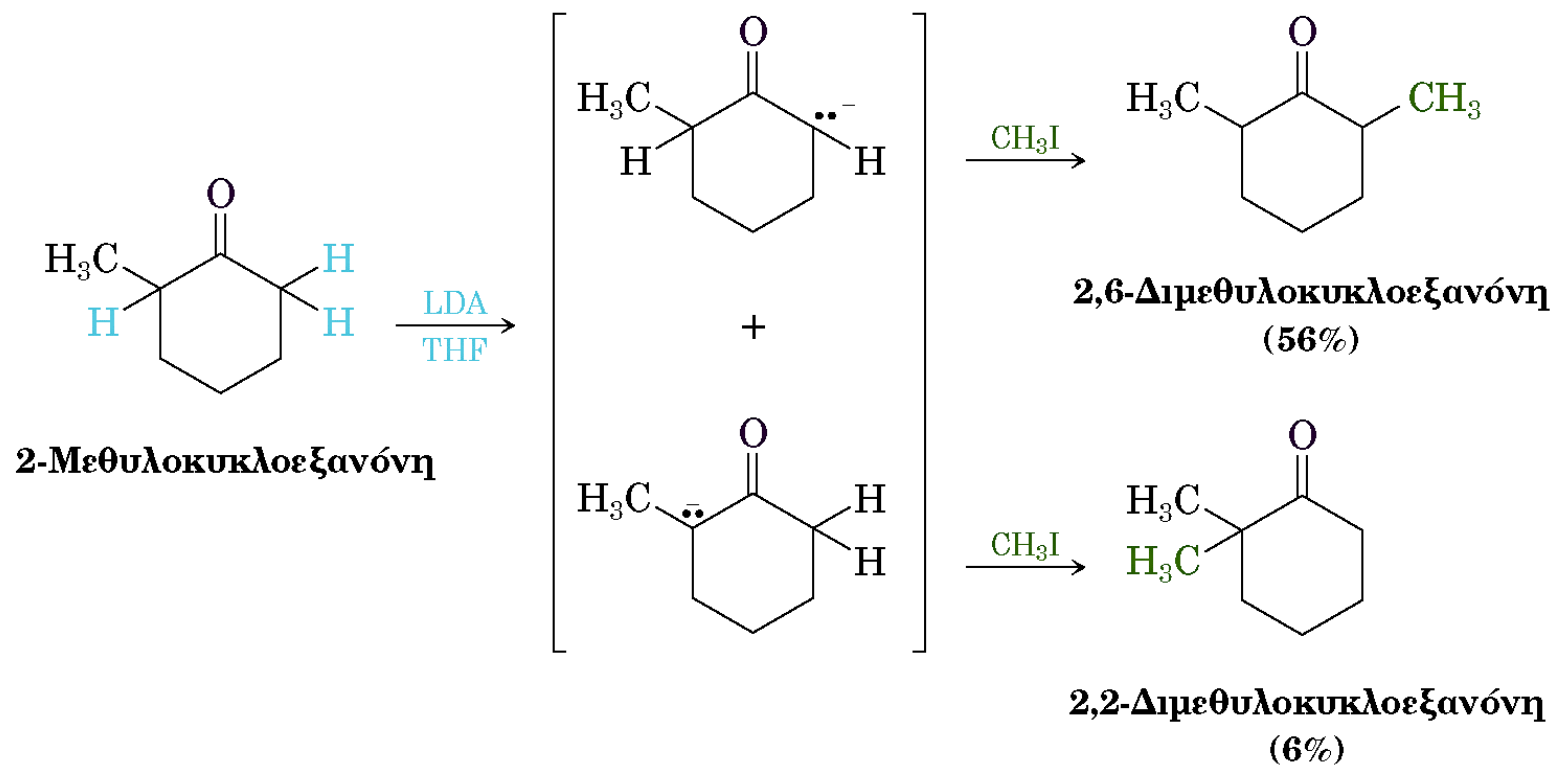
Νιτρίλιο



Φαινυλοακετονιτρίλιο

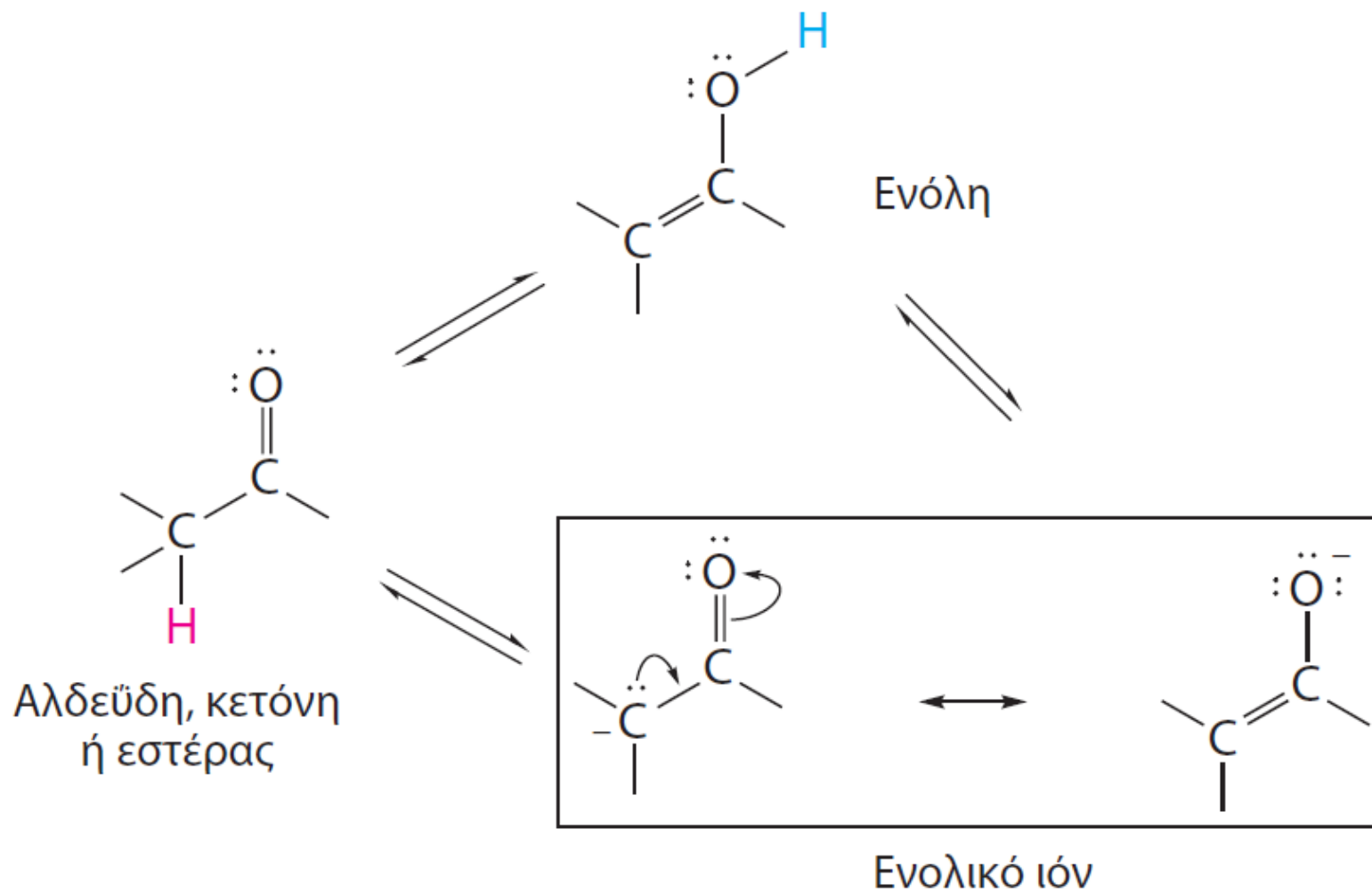
**2-Φαινυλοπροπανονιτρίλιο
(71%)**

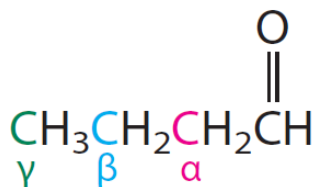
Κετόνη



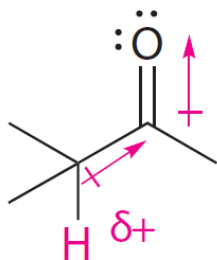
ΚΕΦ.22. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ α -ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΟΥ

Επανάληψη

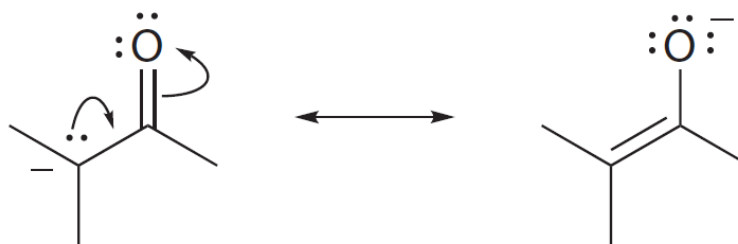




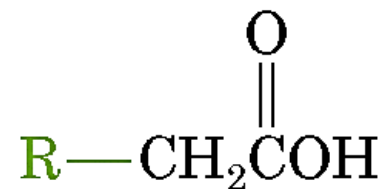
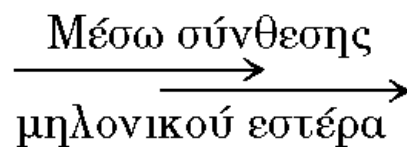
Ο άνθρακας του καρβονυλίου είναι το άτομο αναφοράς· κανένα ελληνικό γράμμα δεν τίθεται σε αυτό.



Το επαγωγικό φαινόμενο αυξάνει τον θετικό χαρακτήρα του α υδρογόνου

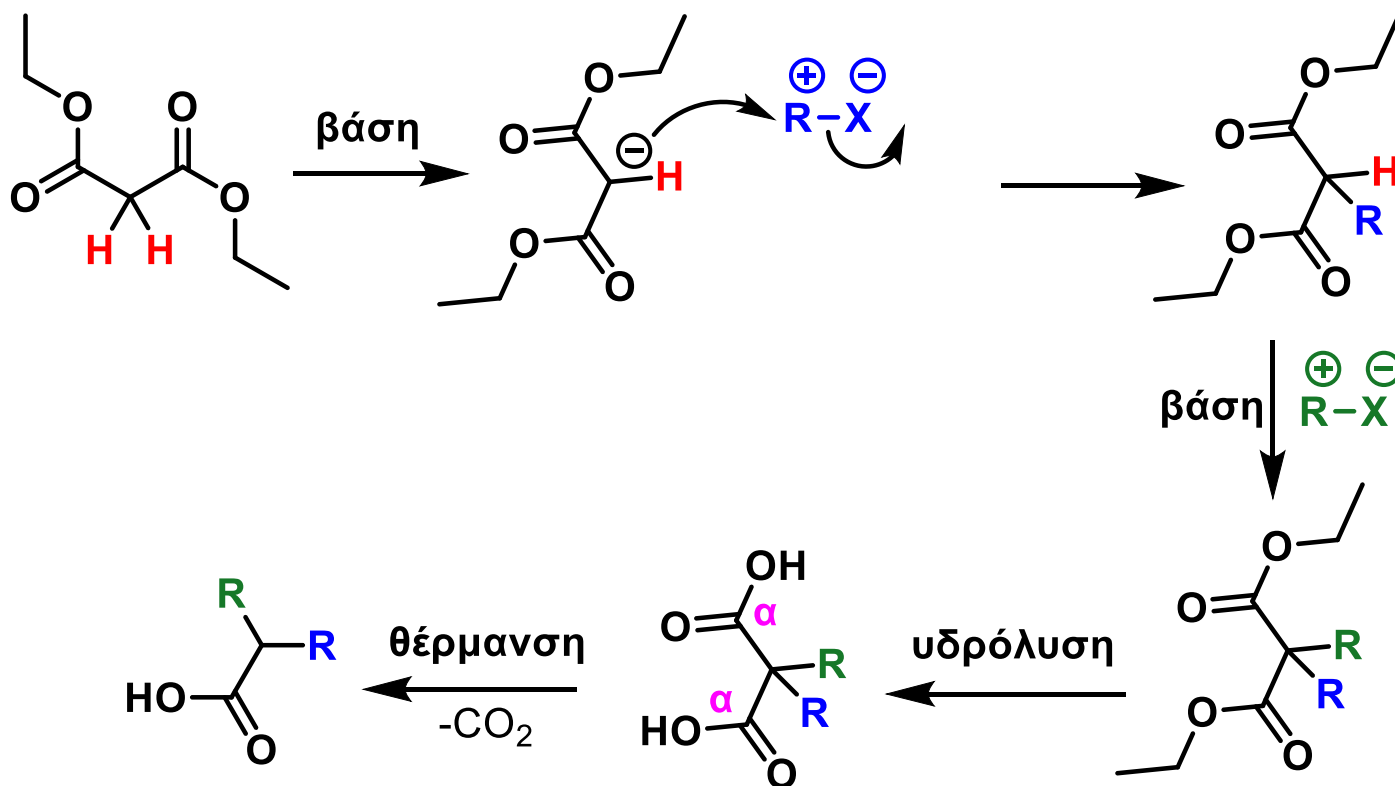


Ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων σταθεροποιεί το ενολικό ιόν

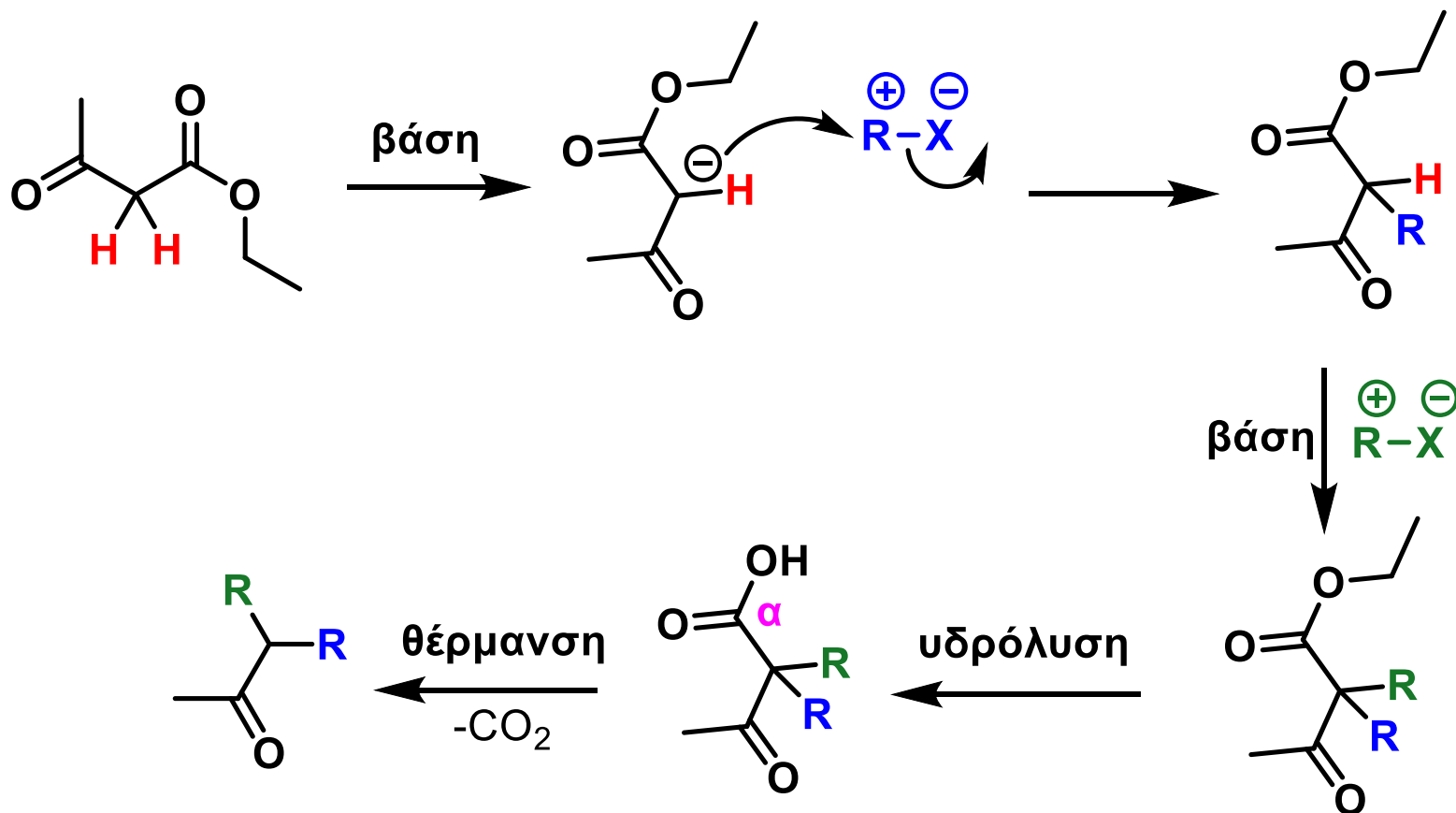
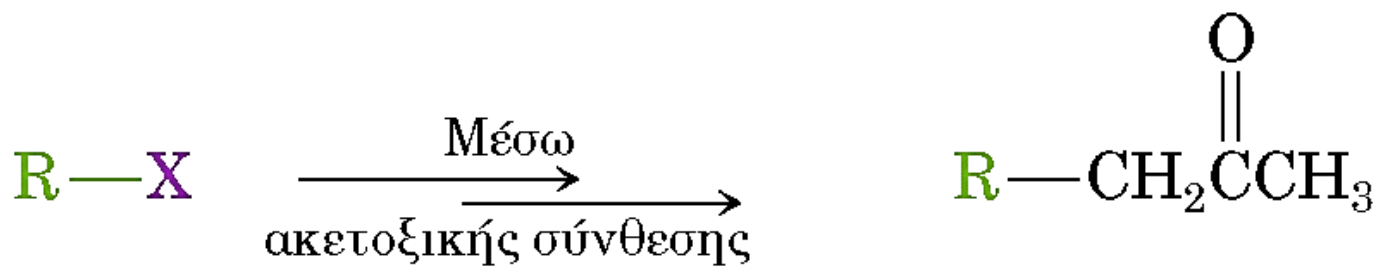


Αλκυλαλογονίδιο

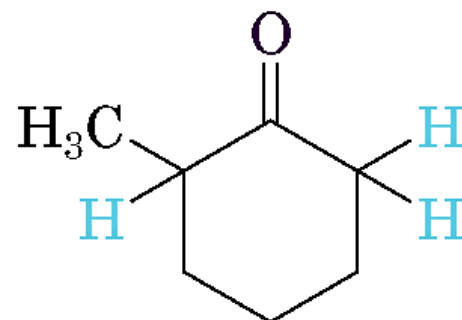
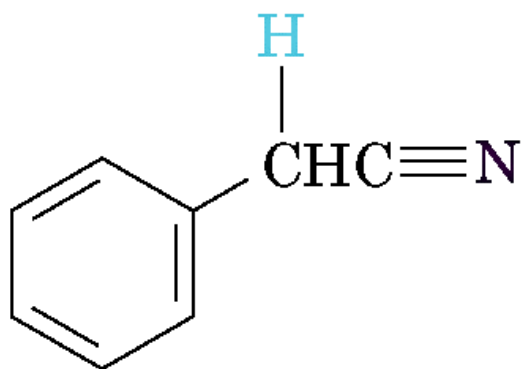
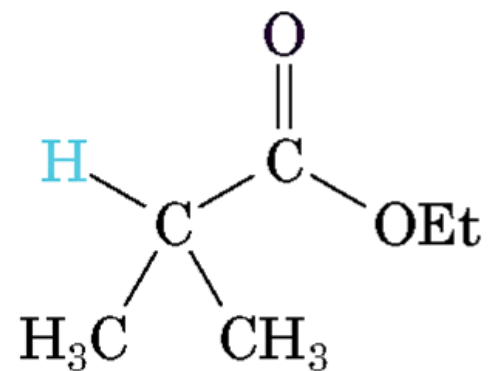
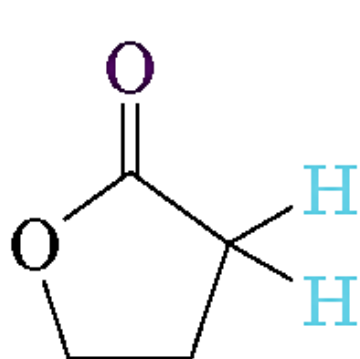
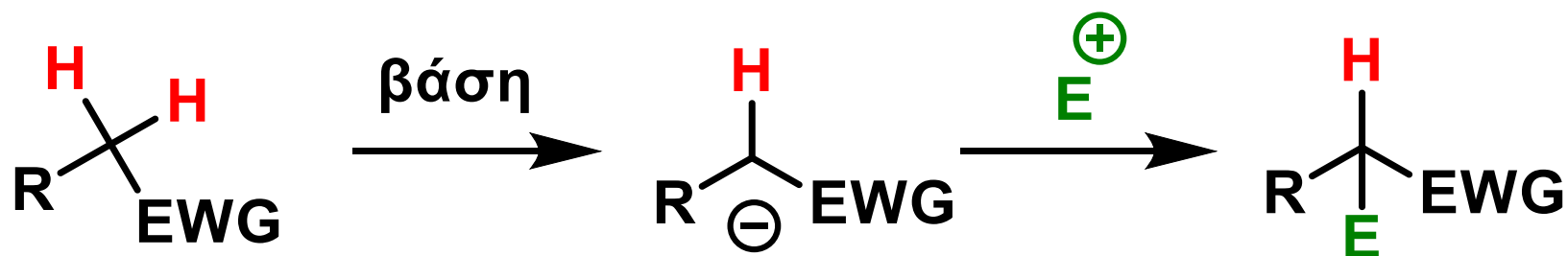
α-Υποκατεστημένο
οξικό οξύ



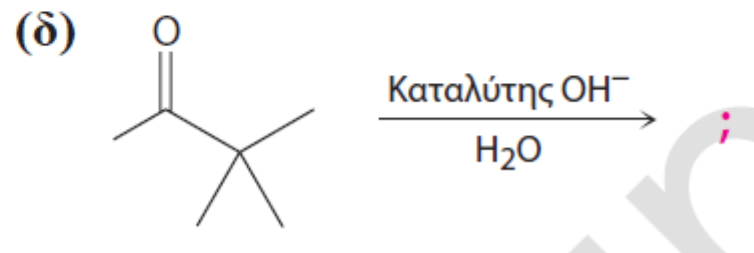
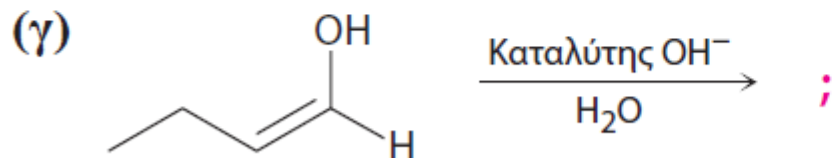
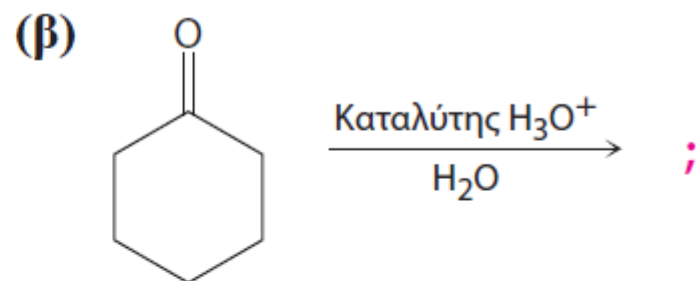
+2C



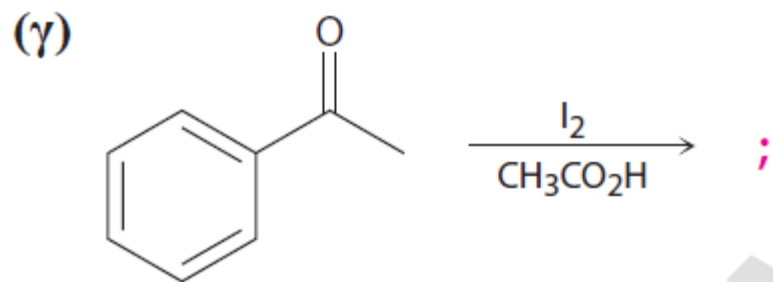
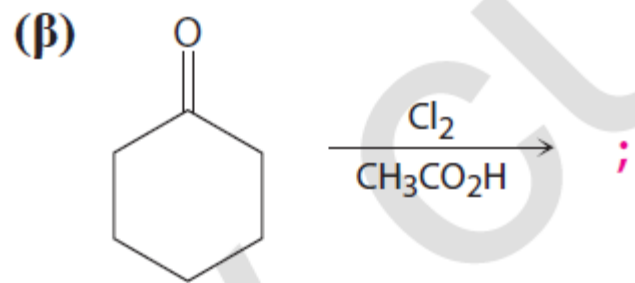
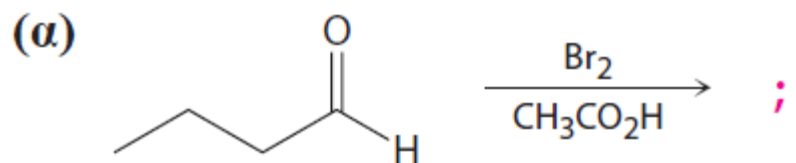
+3C



22-20 Για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις σχεδιάστε το αντίστοιχο ταυτομερές στην ισορροπία κετόνης/ενόλης, καθώς και τον μηχανισμό ταυτομερείωσης.

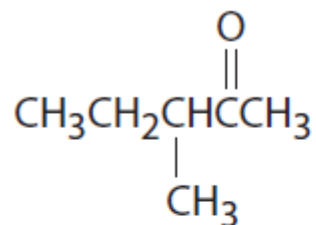


22-21 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

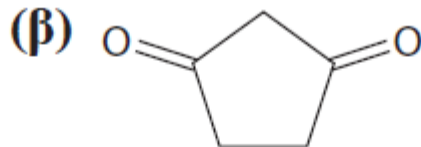


22-37 Αναγνωρίστε όλα τα όξινα υδρογόνα ($pK_a < 25$) των παρακάτω ενώσεων:

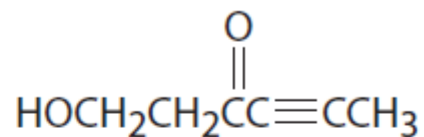
(α)



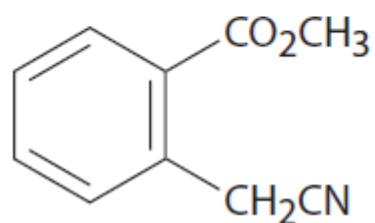
(β)



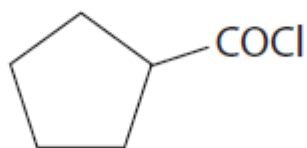
(γ)



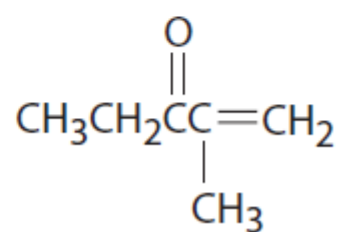
(δ)



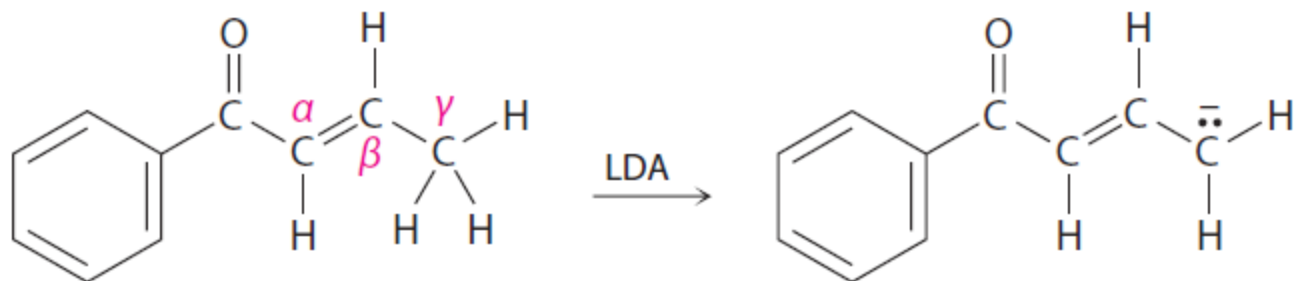
(ε)



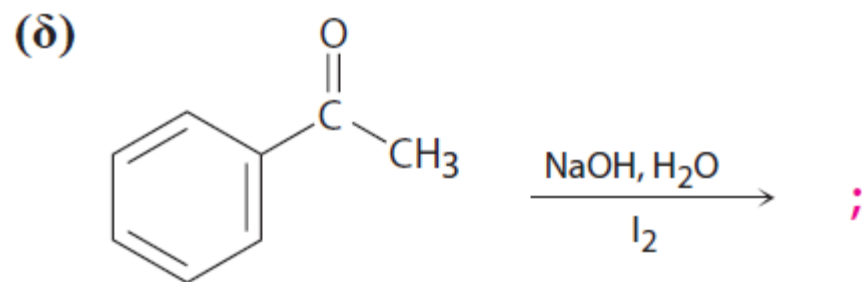
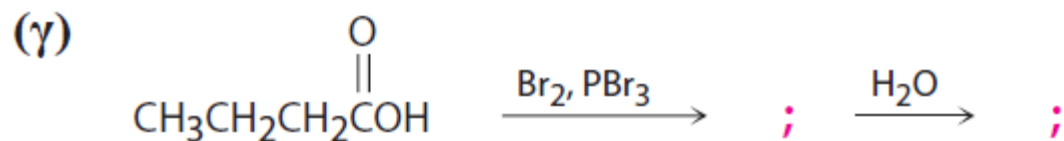
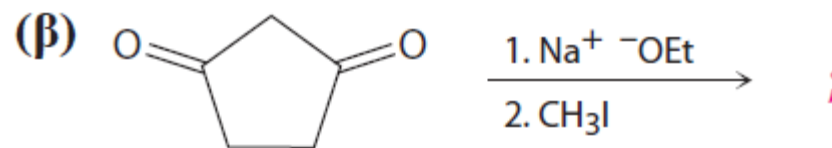
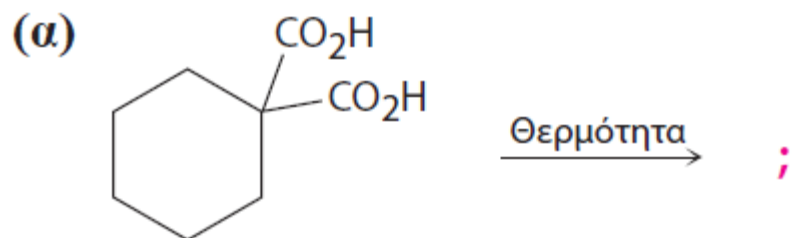
(στ)

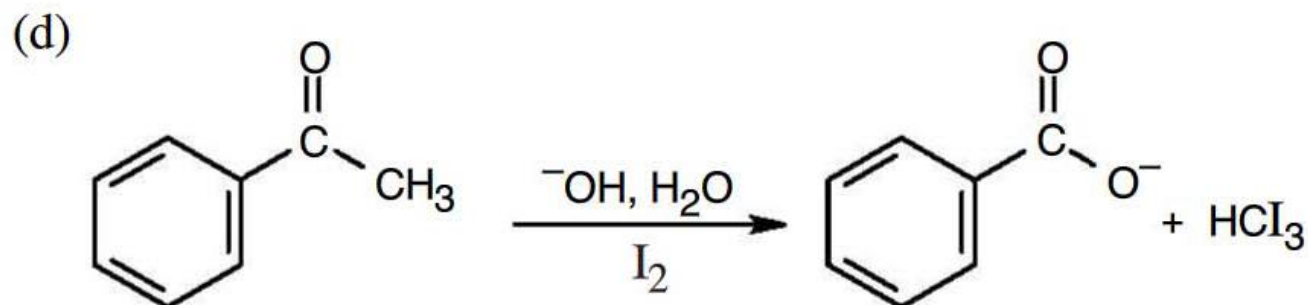
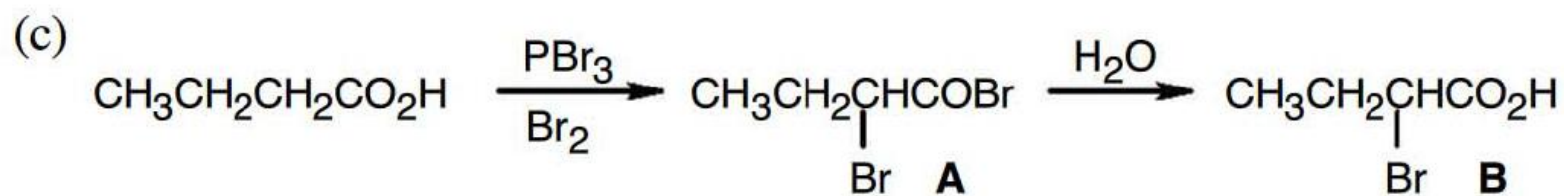
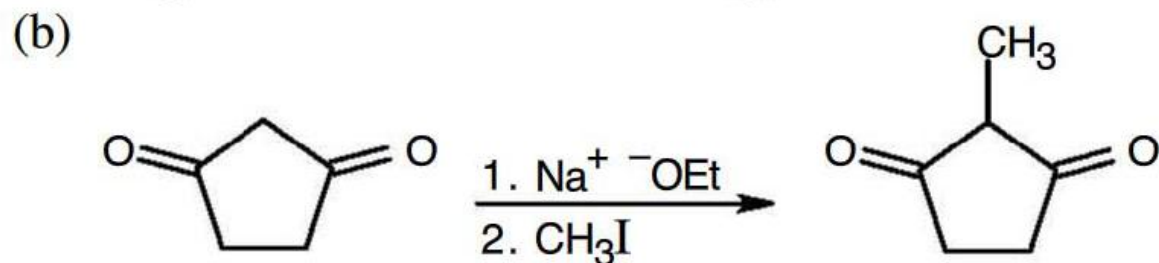
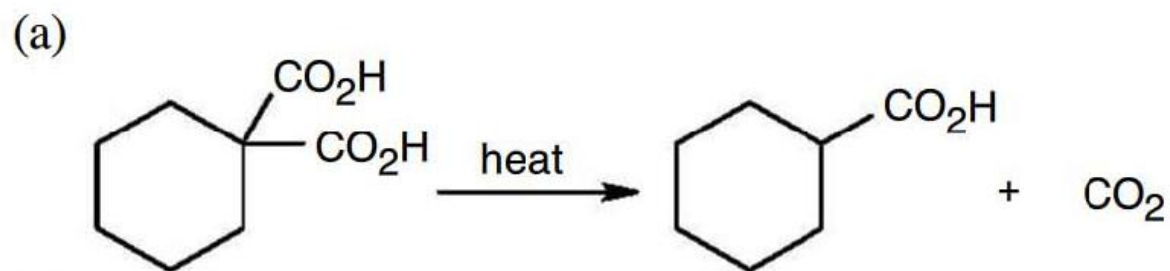


22-40 Κατά την κατεργασία της παρακάτω α,β-ακόρεστης καρβονυλικής ένωσης με βάση σχηματίζεται ένα ανιόν με απόσπαση ενός H^+ από τον γ-άνθρακα. Γιατί τα υδρογόνα του γ-άνθρακα είναι όξινα;



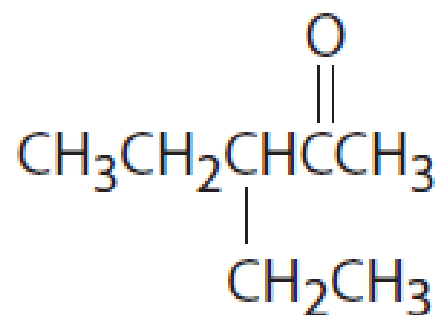
22-42* Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων:



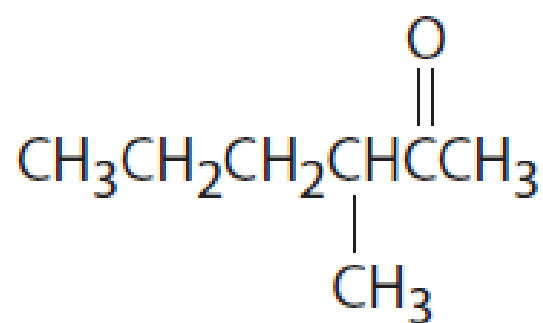


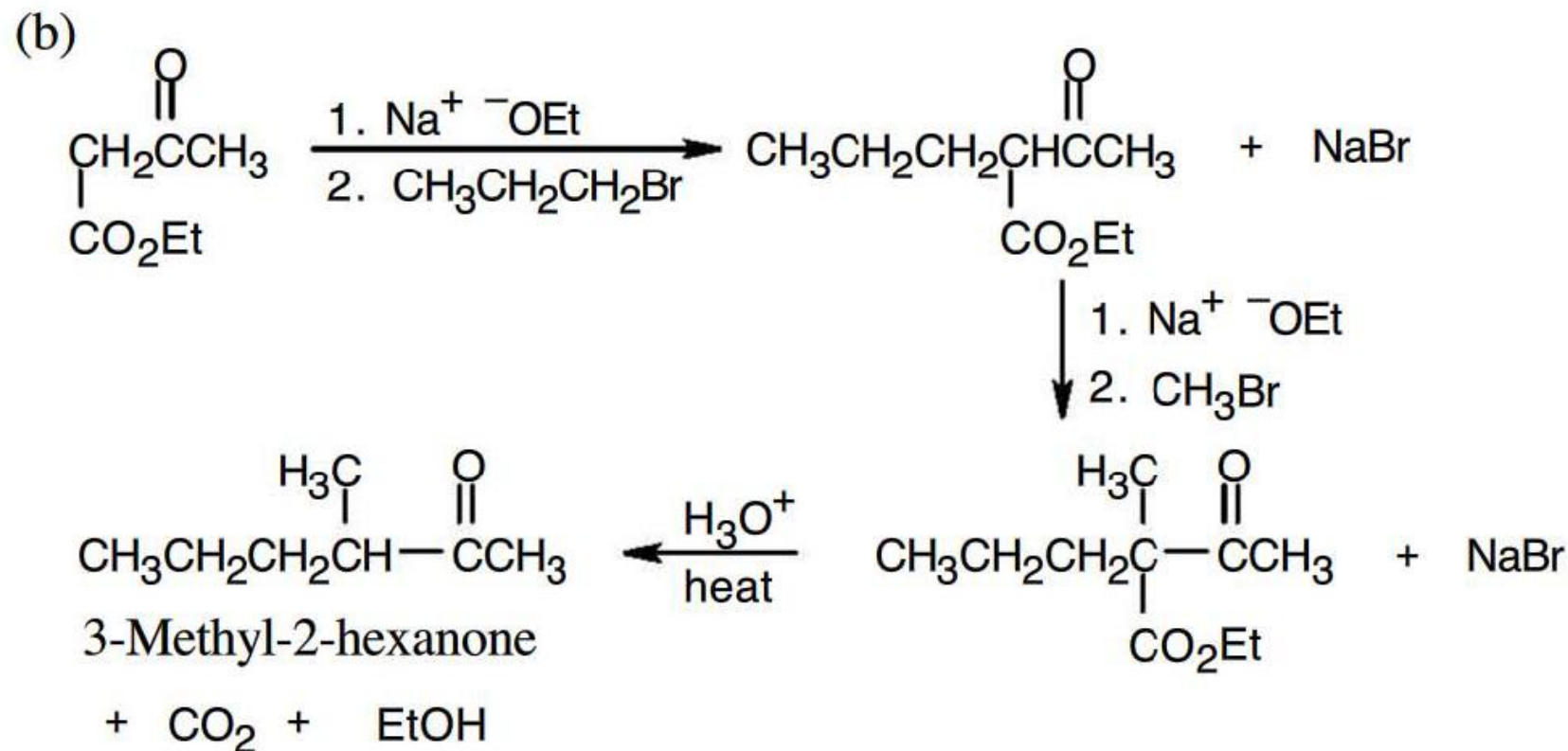
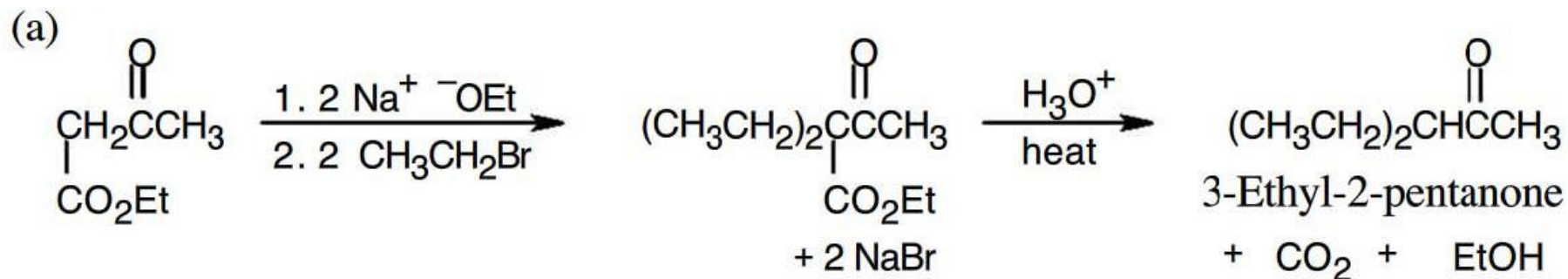
22-45* Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες κετόνες χρησιμοποιώντας την ακετοξική σύνθεση;

(α)

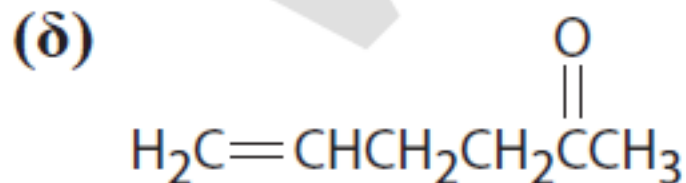
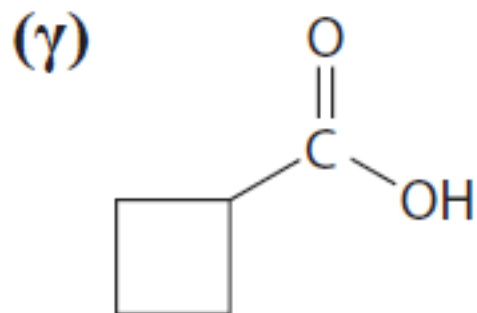
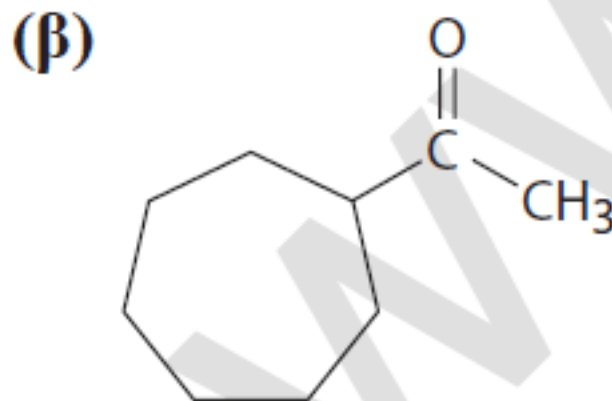
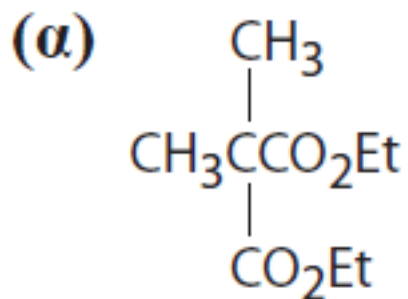


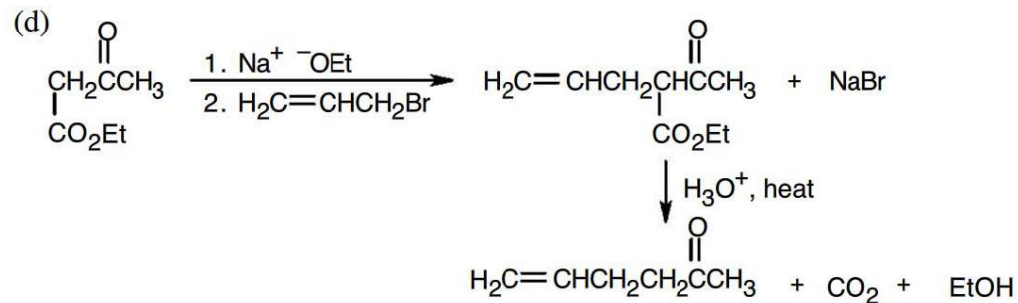
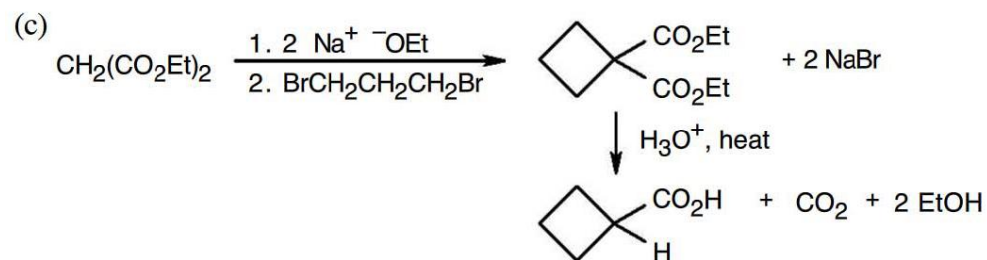
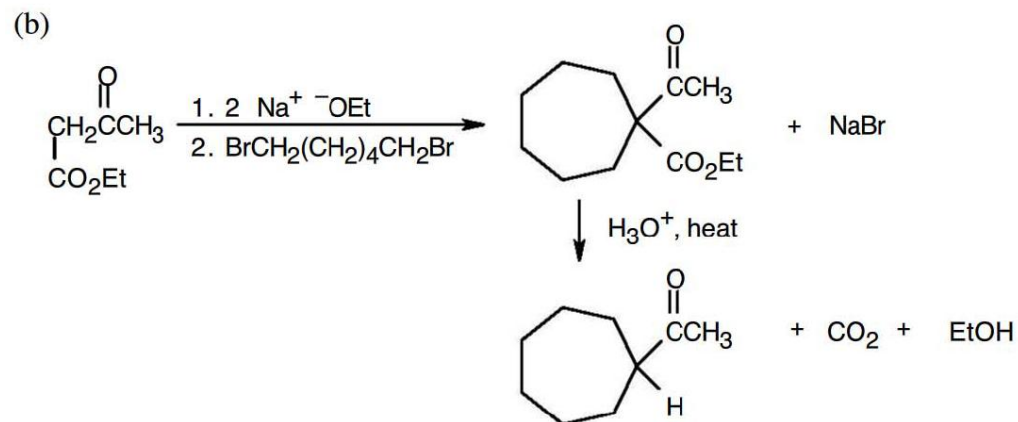
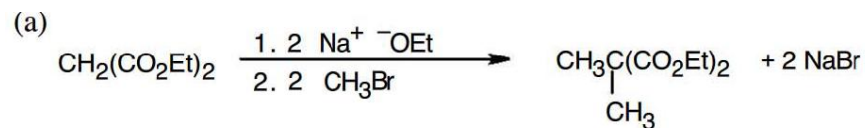
(β)



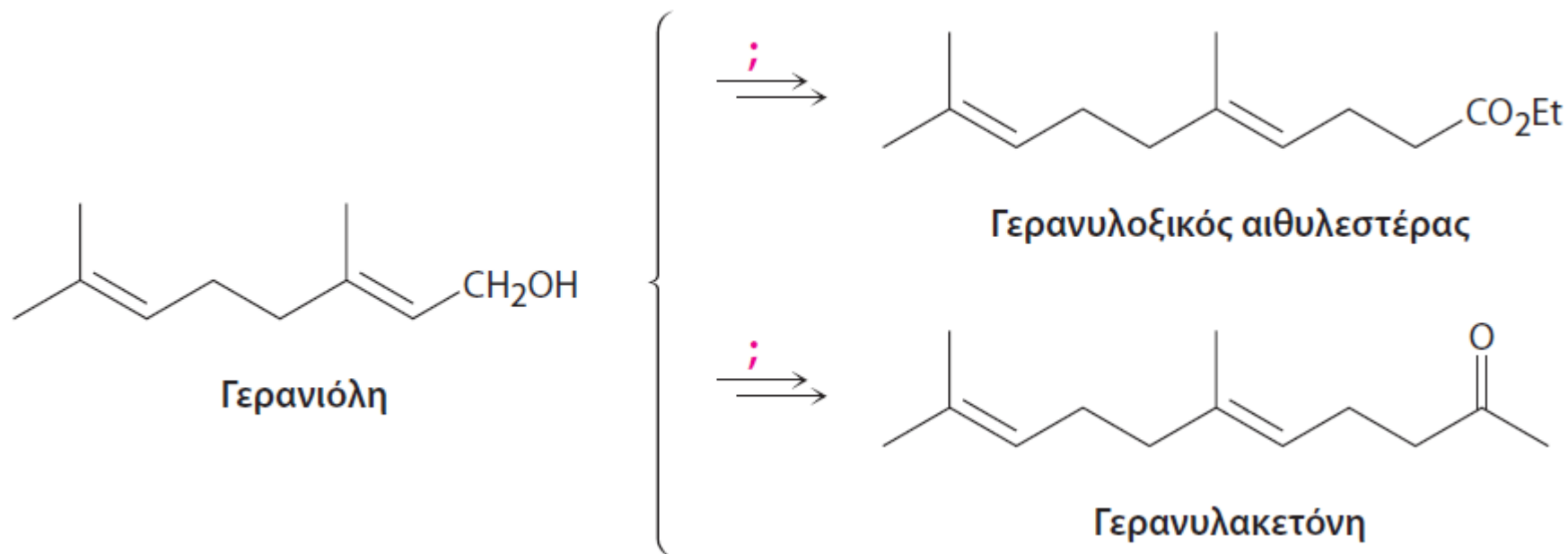


22-46* Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις χρησιμοποιώντας είτε την ακετοξική είτε τη μηλονική σύνθεση;

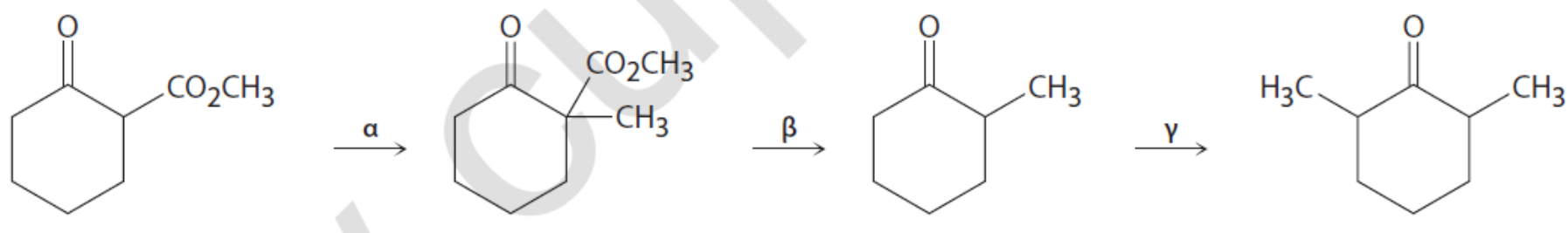




22-48 Πώς θα μετατρέψετε τη γερανιόλη σε γερανυλοξικό αιθυλεστέρα και σε γερανυλακετόνη;



22-54 Συμπληρώστε τα αντιδραστήρια α-γ στο ακόλουθο σχήμα:



22-58 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από κυκλοεξανόνη; Είναι πιθανόν να χρειάζονται περισσότερα από ένα στάδια.

