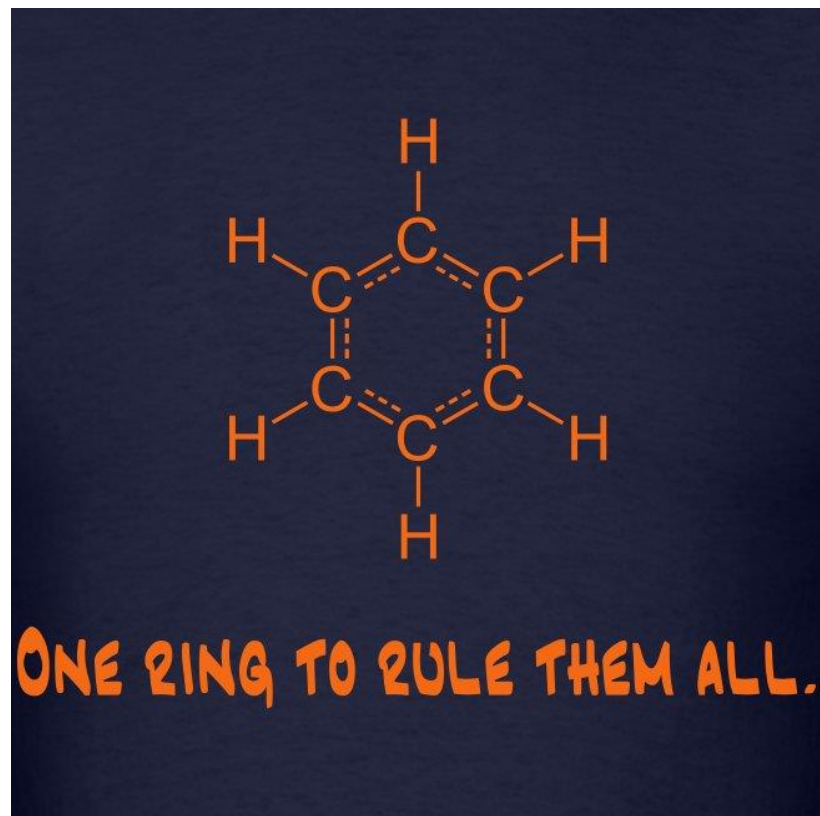


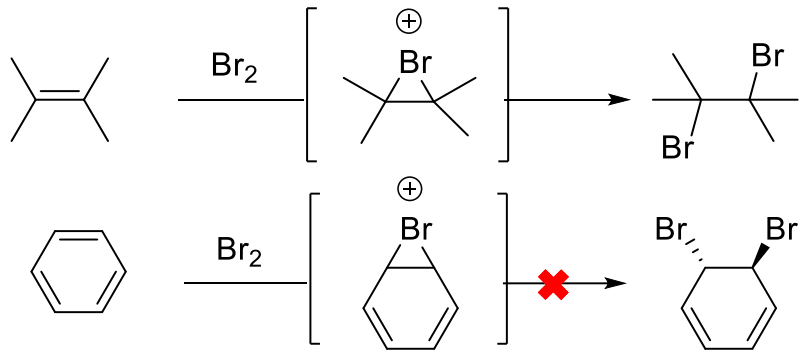
Εργαστήριο Οργανικής Χημείας II

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 6

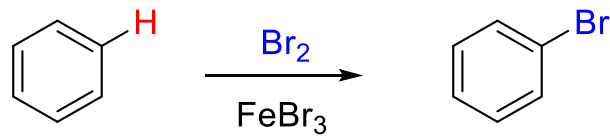


ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ Friedel-Crafts

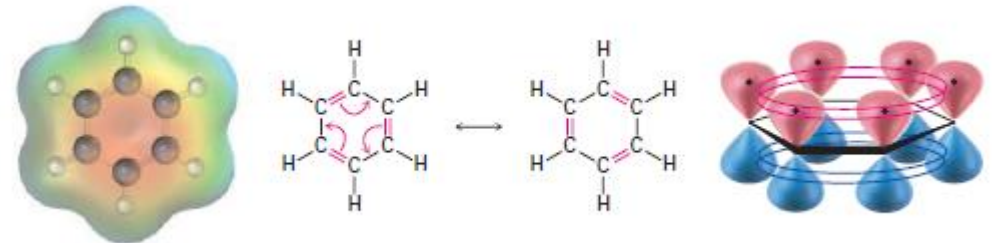
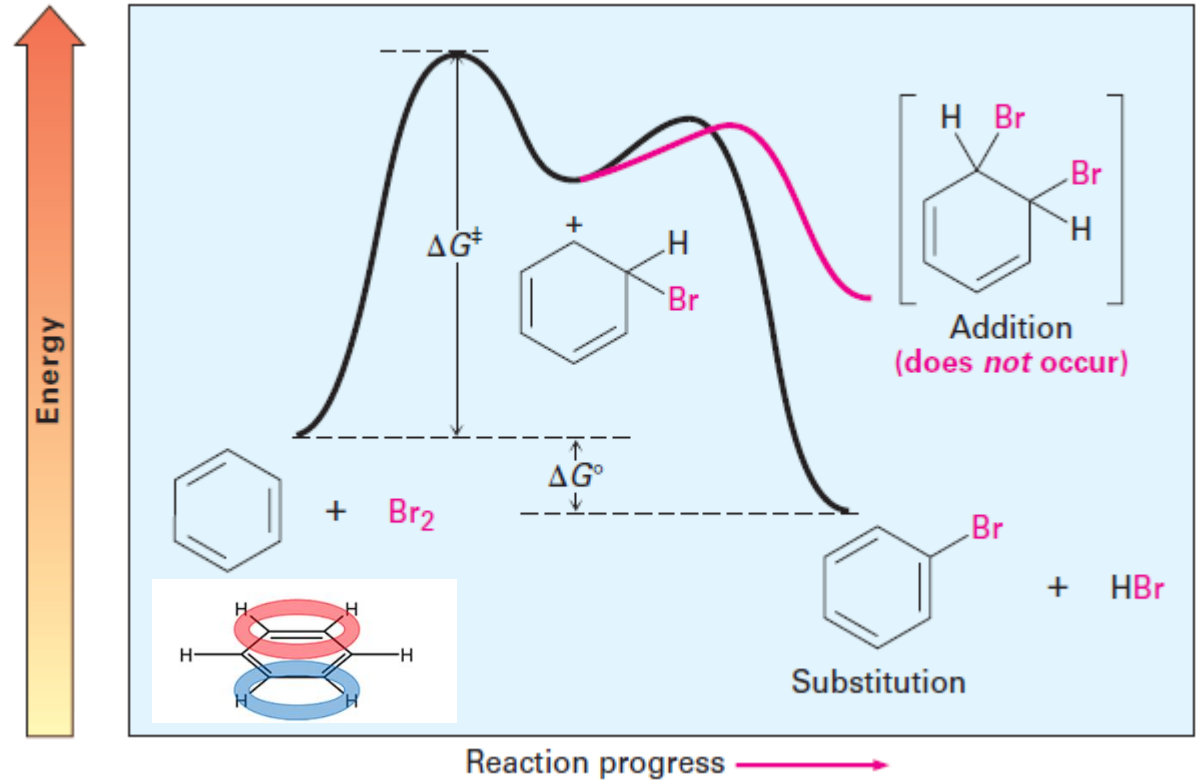
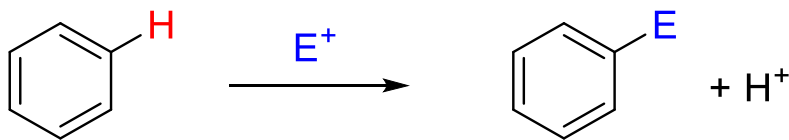
Αντίδραση F-C: Αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης



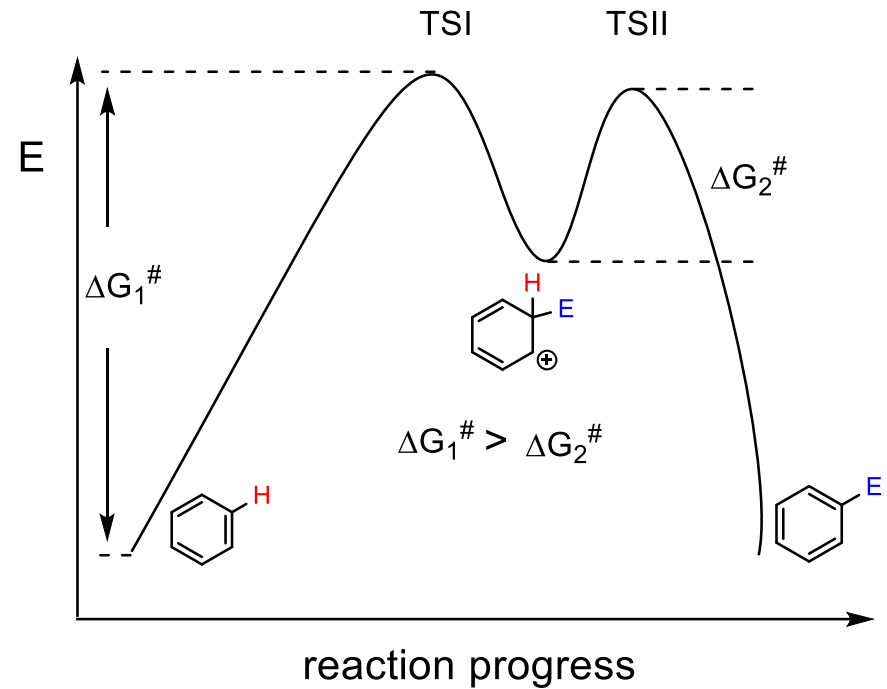
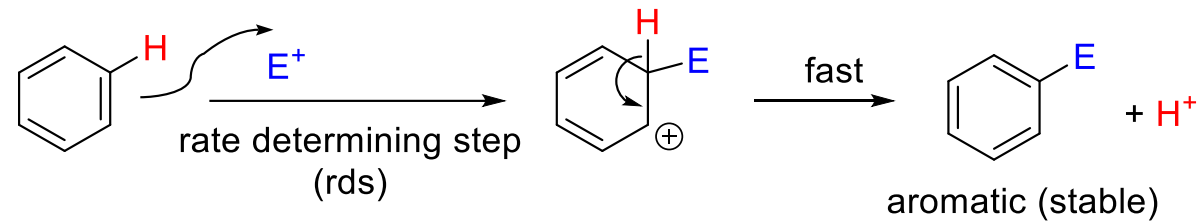
Το (υποθετικό) προϊόν δεν είναι αρωματικό, σε αντίθεση με το αντιδρών. Θερμοδυναμικά η αντίδραση προσθήκης δεν ευνοείται.



Στο προϊόν ΗΑΥ η αρωματικότητα διατηρείται. Το αργό στάδιο είναι το πρώτο.



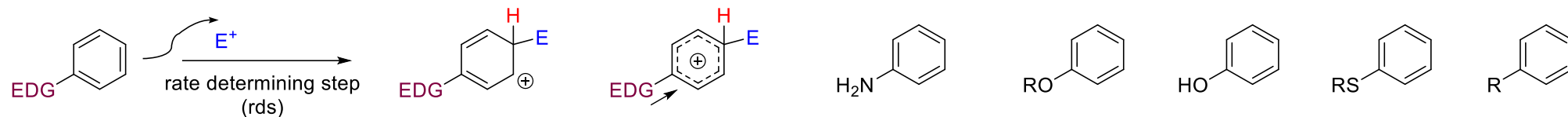
Αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης: Μηχανισμός



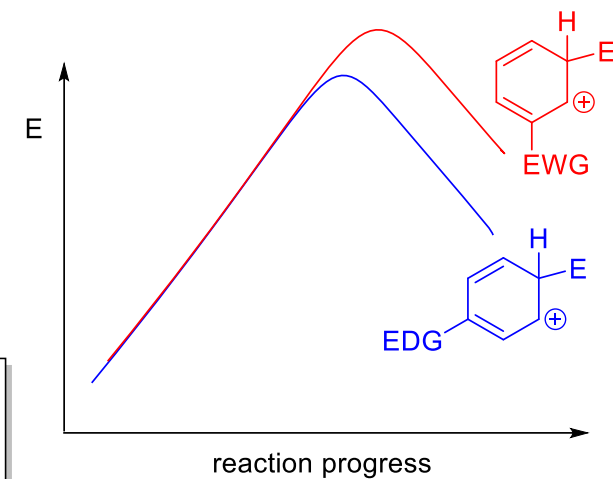
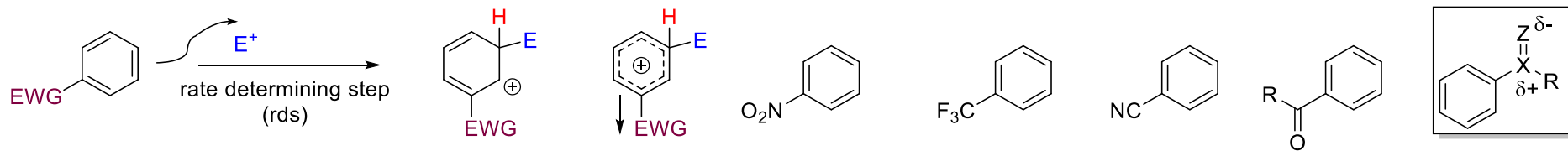
Το πρώτο στάδιο είναι το καθοριστικό για την ταχύτητα τα αντίδρασης (**αργό στάδιο**). Παρουσία ενός ισχυρού ηλεκτρονιόφιλου (E^+) το βενζόλιο συμπεριφέρεται ως πυρηνόφιλο, προσβάλλοντας το ηλεκτρονιόφιλο σπάει η αρωματικότητα του (ενδόεργο στάδιο). Ο C ο οποίος προσέβαλε το ηλεκτρονιόφιλο χάνει ένα πρωτόνιο, ουσιαστικά το πετάει έξω για να ξαναδημιουργηθεί η αρωματικότητα (και άρα σταθερότητα).

Τελικό αποτέλεσμα είναι η υποκατάσταση ενός H από το E.

Επίδραση Υποκαταστατών



Όσο πλουσιότερο ηλεκτρονικά είναι το αρχικό μόριο, τόσο αυξάνεται η ταχύτητα της ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης. Γιατί; Αρχικά ο αρωματικός δακτύλιος είναι πλουσιότερος ηλεκτρονικά. Το σημαντικότερο όμως είναι η σταθεροποίηση του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος από ομάδες δότες ηλεκτρονίων.



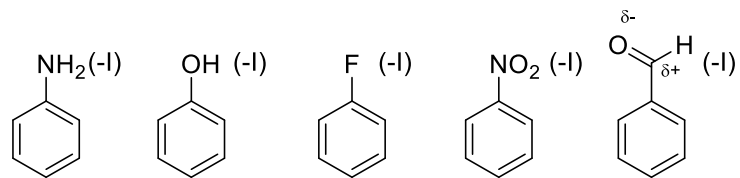
Αντίθετα: Ομάδες δέκτες ηλεκτρονικής πυκνότητας (EWG) αφενός μεν καθιστούν τον αρωματικό δακτύλιο ηλεκτρονικά φτωχότερο, ελαττώνοντας τον πυρηνόφιλο χαρακτήρα του, αφετέρου δε αποσταθεροποιούν το ενδιάμεσο καρβοκατιόν άρα και την μεταβατική κατάσταση ελαττώνοντας την ταχύτητα της αντίδρασης.

Ένας υποκαταστάτης αυξάνει τη ταχύτητα ΗΑΥ:

1. Ενεργοποιώντας τον δακτύλιο, προσφέροντας ηλεκτρονική πυκνότητα.
2. Σταθεροποιεί το σχηματιζόμενο ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

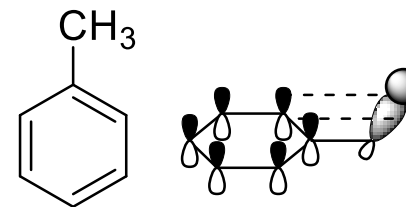
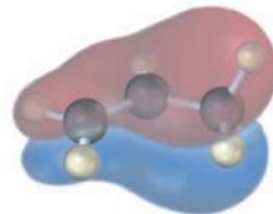
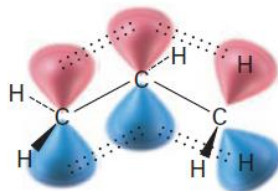
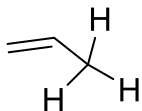
Επίδραση Υποκαταστατών

1. Inductive effect (I): Επαγωγικό φαινόμενο. Κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά μήκος ενός σ δεσμού ως απόρροια της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων που τον αποτελούν.



Τα άτομα τα οποία συνδέονται μέσω σ δεσμού με τον αρωματικό δακτύλιο είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικά από τον C. Άρα η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του σ δεσμού C-EWG κατανέμεται στιγμιαία στα άτομα αυτά (**-I φαινόμενο**).

Παρατήρηση: όλες οι αλκυλο-ομάδες (R) έχουν +I φαινόμενο λόγω υπερ-συζυγίας.



Hyperconjugation phenomena

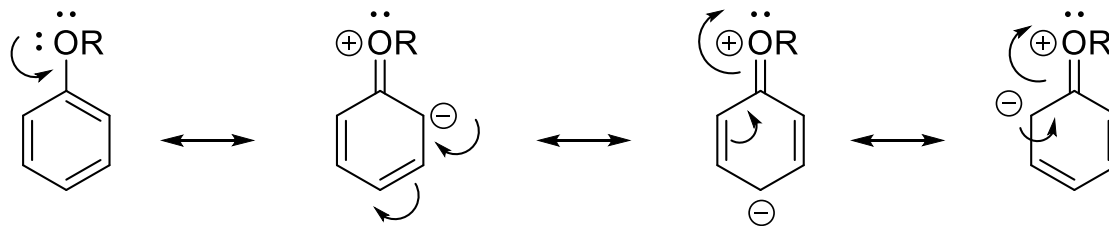
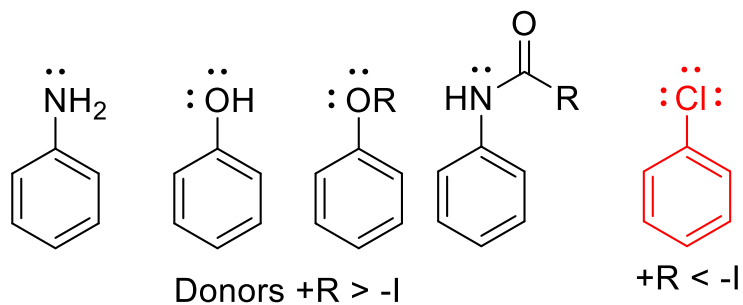
Επίδραση Υποκαταστατών

2. Resonance effect (R): Συζυγιακό φαινόμενο: Κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά p τροχιακών (διπλοί, τριπλοί δεσμοί ή ασύζευκτα ηλεκτρόνια).

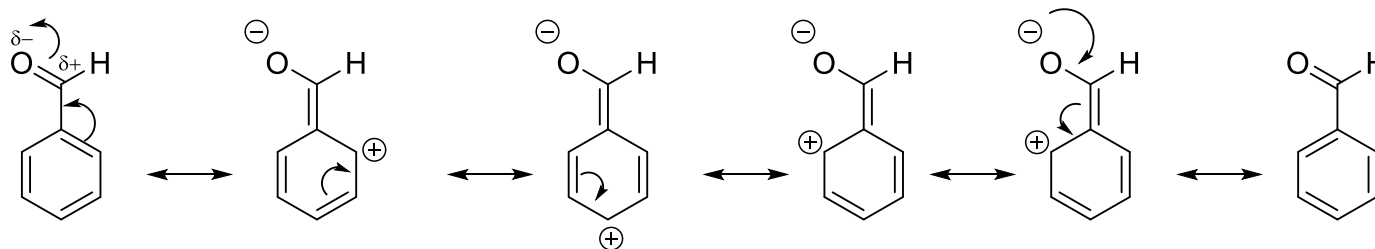
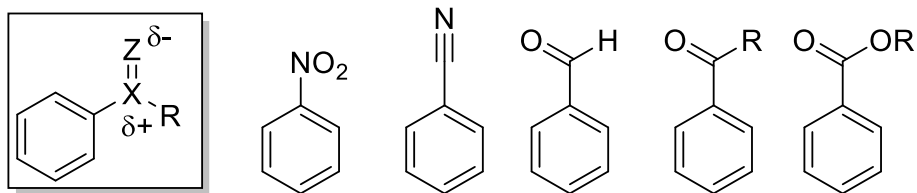
+R: δότες ηλεκτρονικής πυκνότητας (DG)

-R: δέκτες ηλεκτρονικής πυκνότητας (WG)

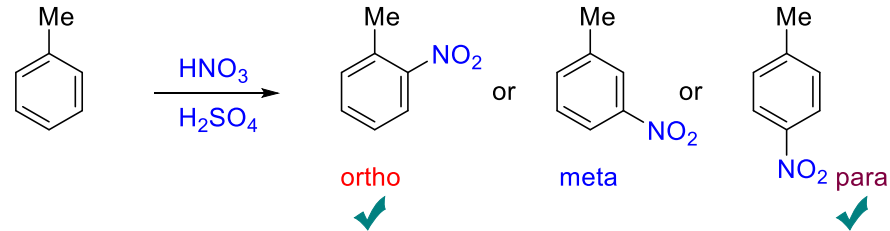
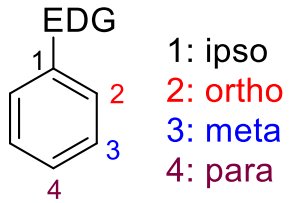
+R



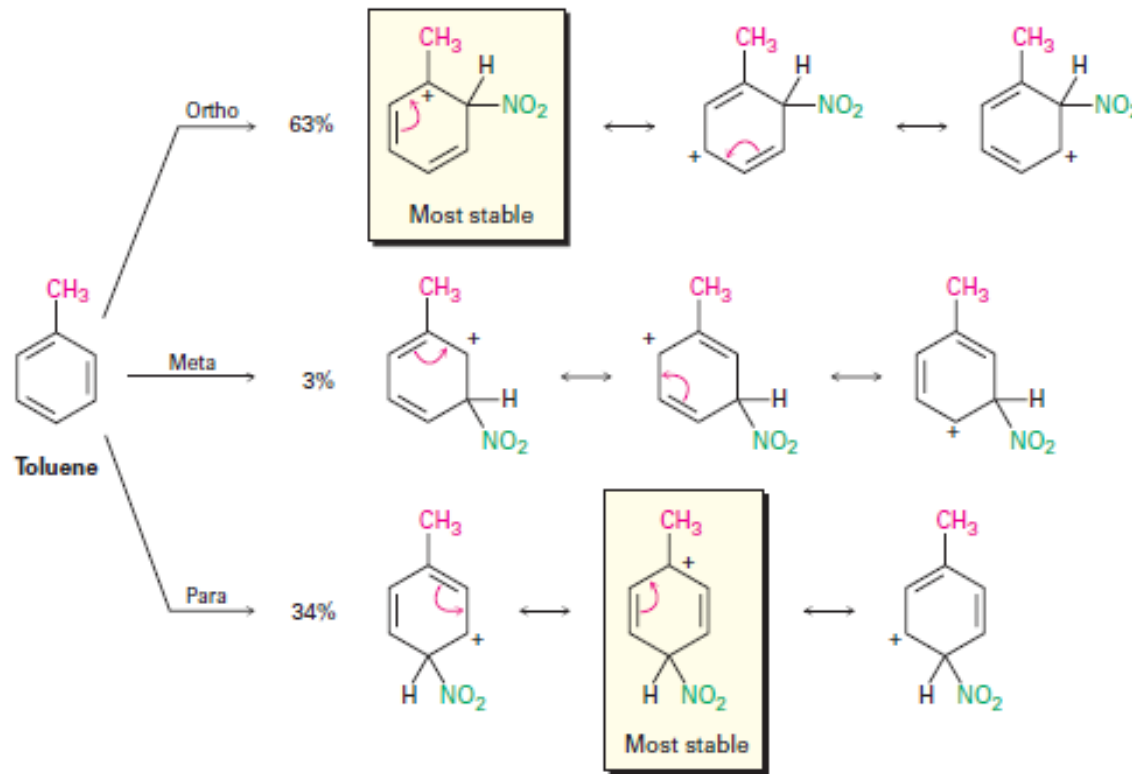
-R, -I



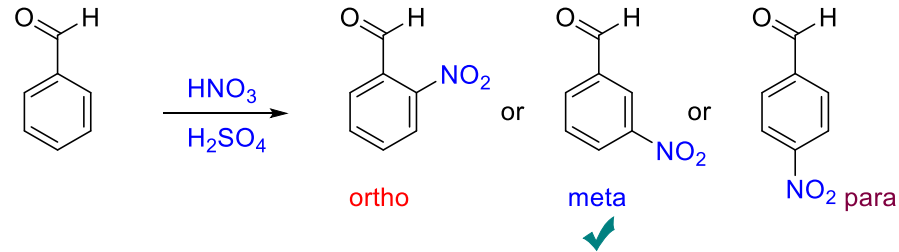
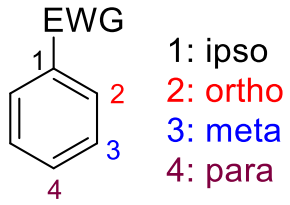
Επίδραση Υποκαταστατών : Τοποχημεία



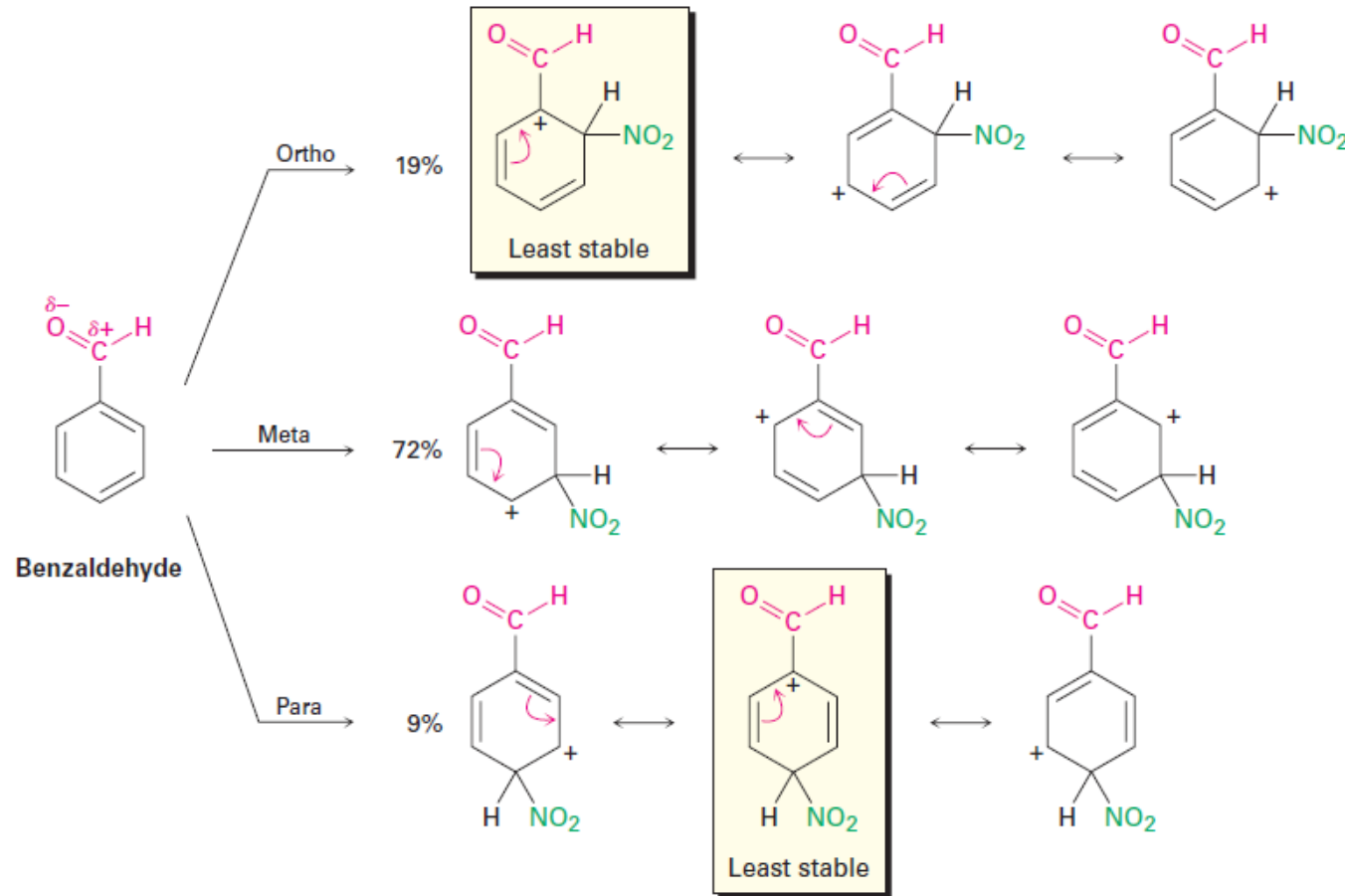
Ομάδες δότες ηλεκτρονικής πυκνότητας (EDG) κατευθύνουν την υποκατάσταση σε θέσεις ortho και para. Ελάχιστα σε θέση meta.



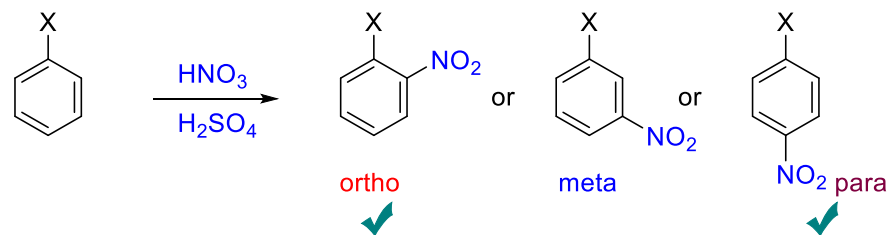
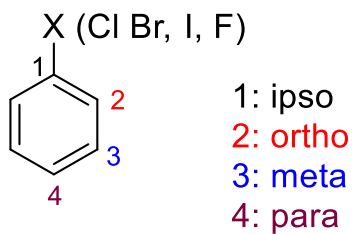
Επίδραση Υποκαταστατών : Τοποχημεία



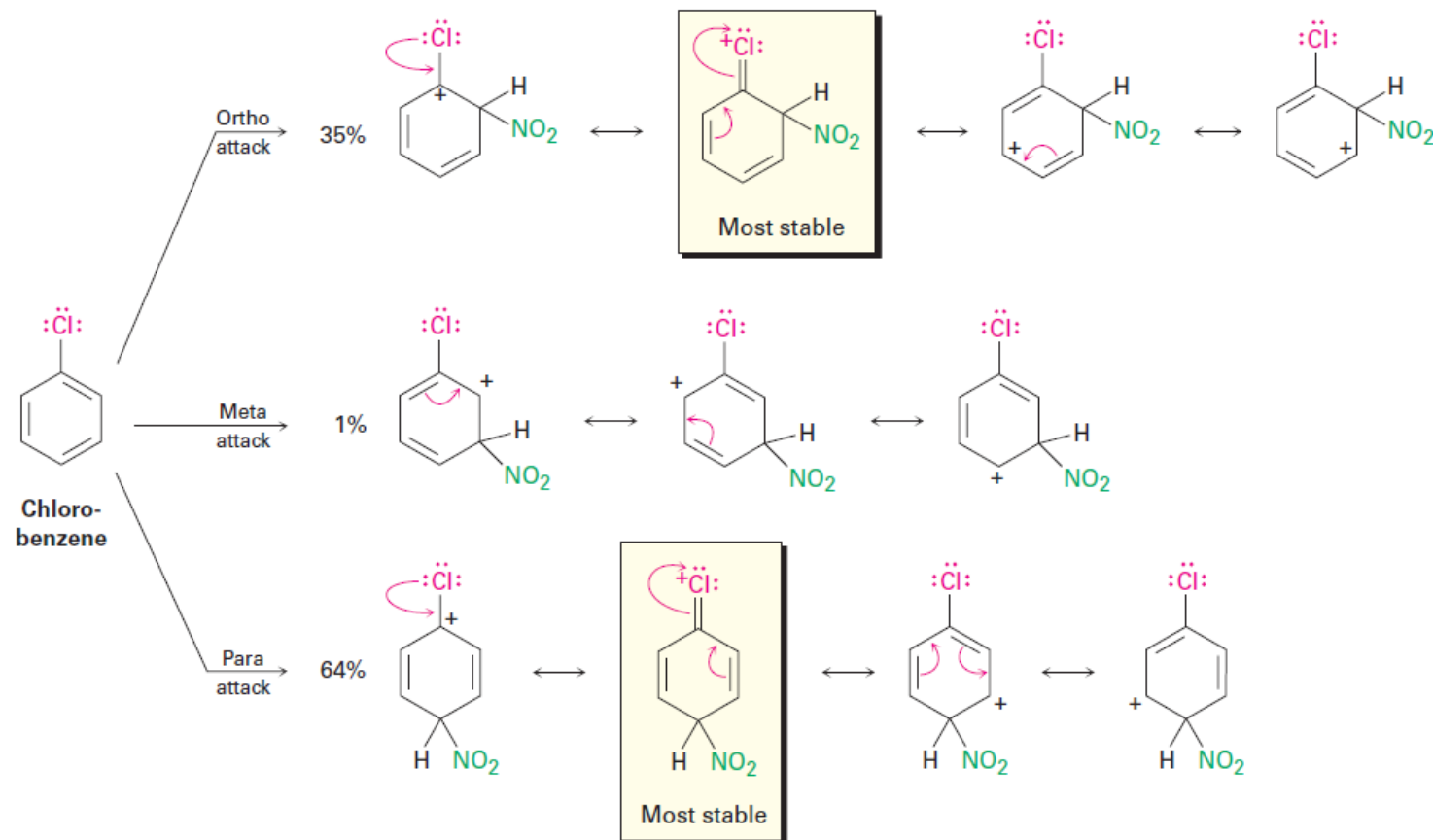
Ομάδες δέκτες ηλεκτρονικής πυκνότητας (EWG) κατευθύνουν την υποκατάσταση σε θέση meta. Ελάχιστα σε ortho και para.



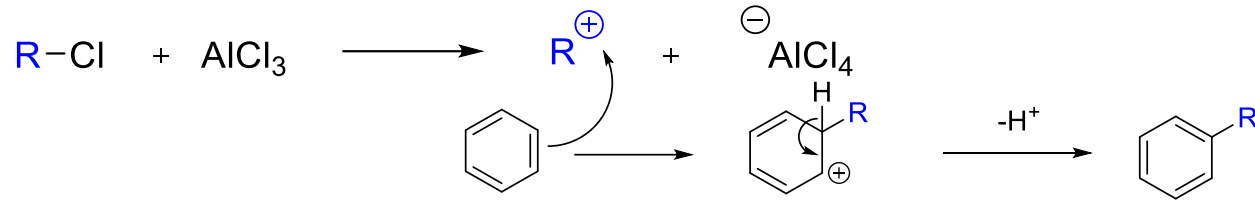
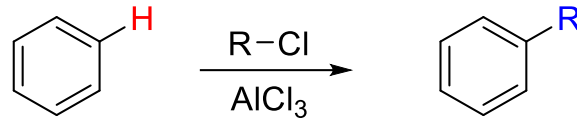
Επίδραση Υποκαταστατών : Το παράδοξο των αλογόνων



Τα αλογόνα είναι **απενεργοποιητές** καθώς $-I > +R$ αλλά κατευθύνουν σε ortho και para θέση. Στις θέσεις αυτές, το ενδιάμεσο σταθεροποιείται μέσω συντονισμού από το αλογόνο ($+R$).

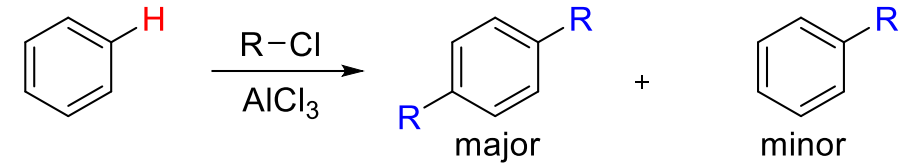


Αντίδραση F-C: αλκυλίωση

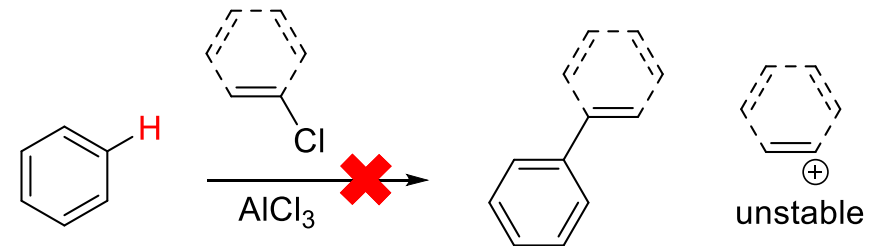


Περιορισμοί:

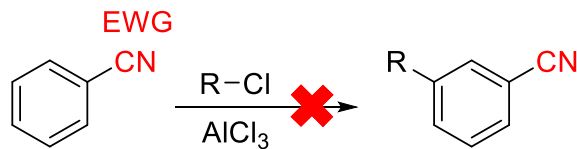
1. Η αντίδραση αλκυλίωσης F-C συνήθως οδηγεί σε πολύ-υποκατεστημένα βενζόλια. Η υποκατάσταση αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δακτυλίου και καθίσταται πιο δραστήκος.



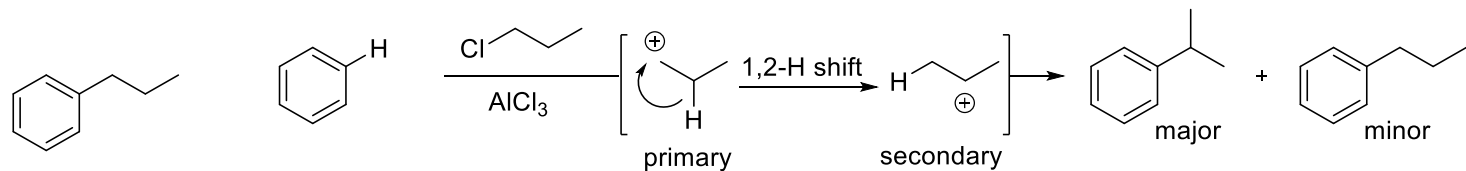
2. Ar-Cl/Br ή βίνυλο αλογονίδια δεν είναι δραστήκα ηλεκτρονιόφιλα!



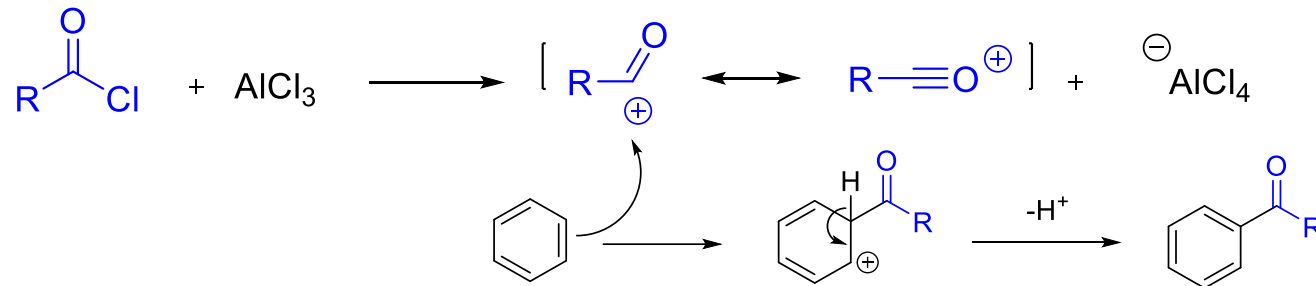
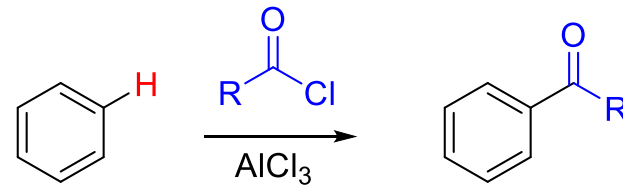
3. Παρουσία EWGs δεν λαμβάνει χώρα αντίδραση F-Cs.



4. Αναδιατάξεις καρβοκατιόντων.



Αντίδραση F-C: ακυλίωση

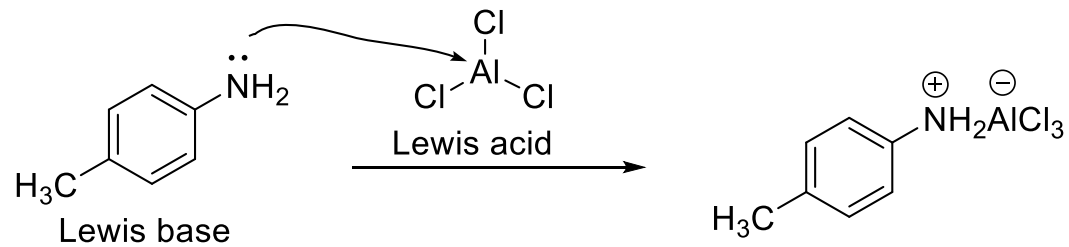
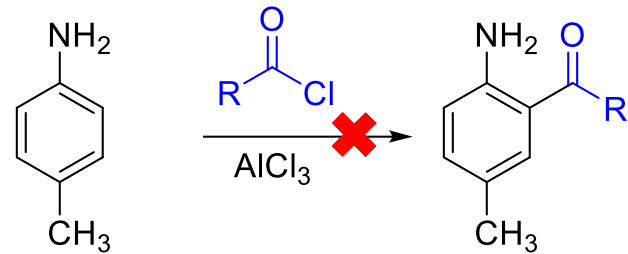


Η ακυλίωση είναι περισσότερο πρακτική από την αλκυλίωση:

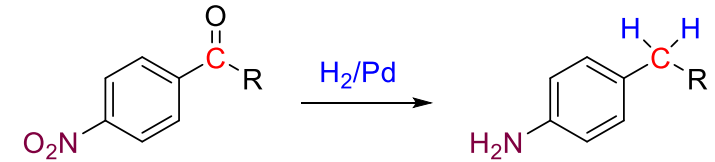
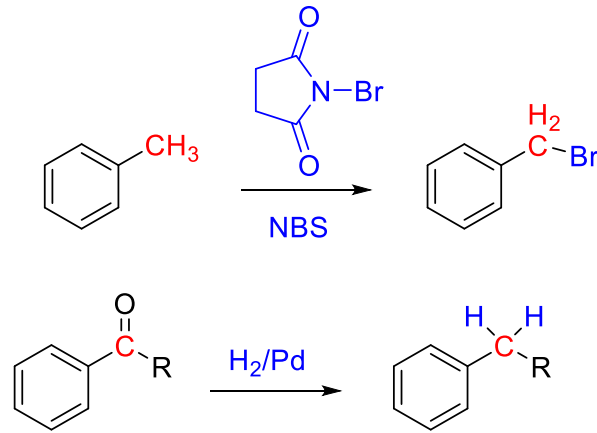
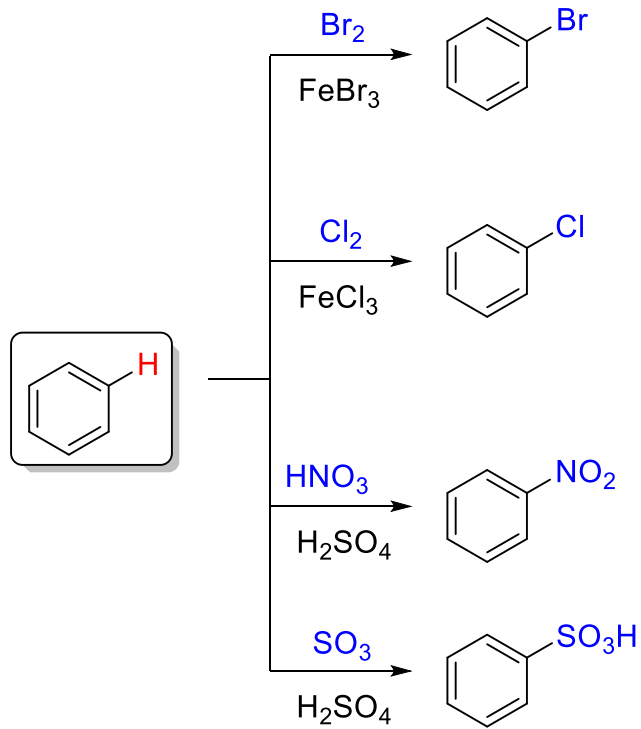
1. Σχηματίζονται μονο παράγωγα, καθώς το προϊόν δεν προχωράει σε περαιτέρω παραγοντοποίηση.
2. Δεν λαμβάνουν χώρα αναδιατάξεις (Το ενδιάμεσο άκυλο-κατιόν σταθεροποιείται μέσω δύο δομών συντονισμού).

Αντίδραση F-C: Μια σημαντική παρατήρηση

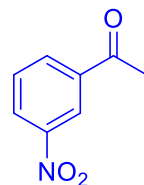
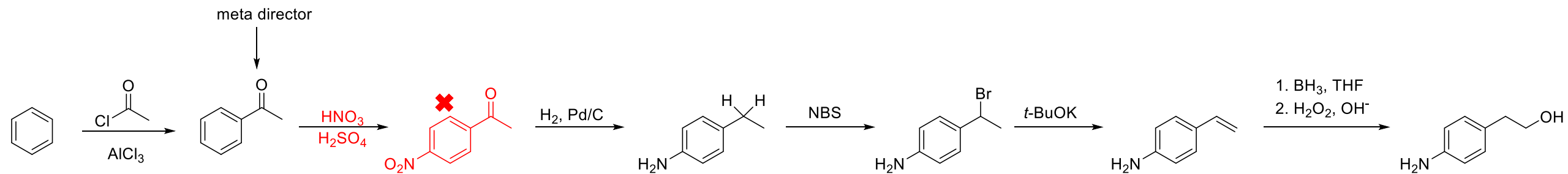
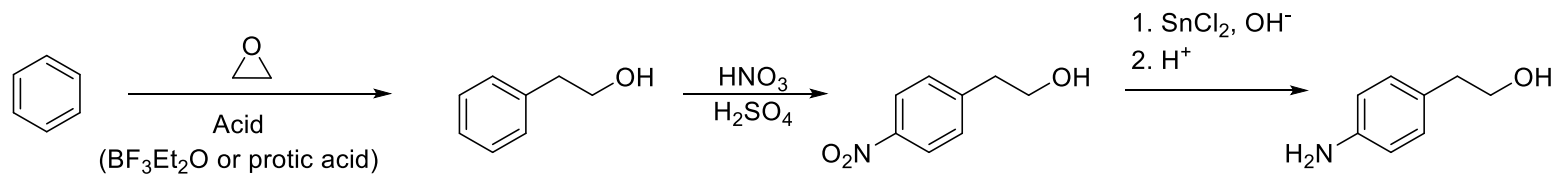
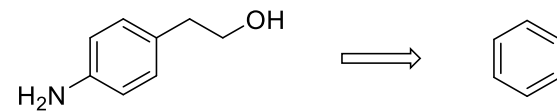
Αρωματικές αμίνες δεν είναι αποτελεσματικές σε αντιδράσεις F-Cs.



Αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης

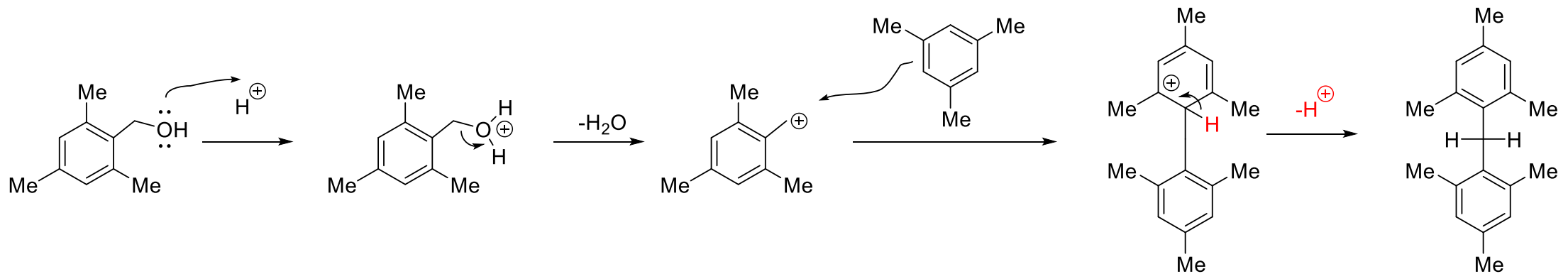
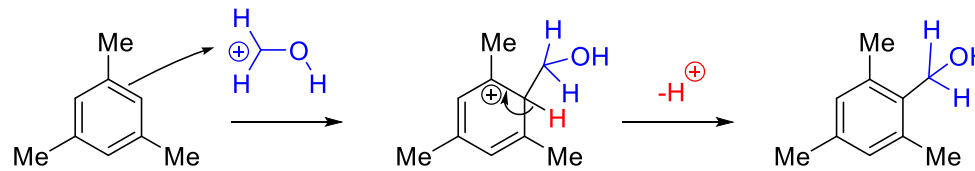
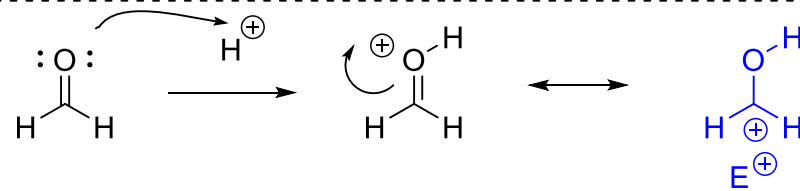
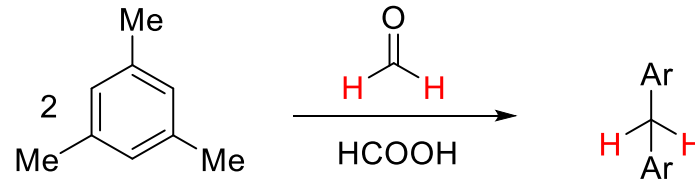


Αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης: Στην πράξη



Δεν σχηματίζεται το επιθυμητό para-ισομερές. Άρα όλη η πορεία είναι άχρηστη.

Αντίδραση F-C: Μηχανισμός



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

1. Σφαιρική φιάλη των 25 mL εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα.

Προστίθενται:

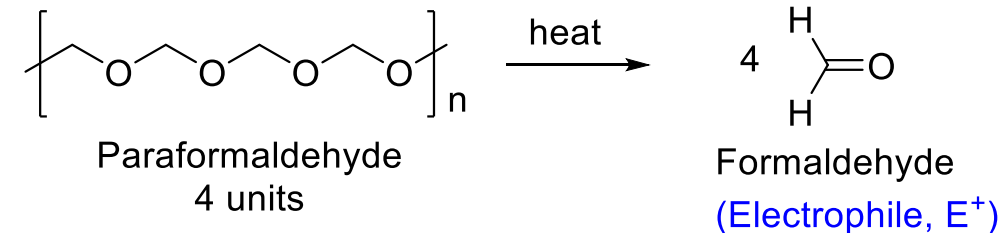
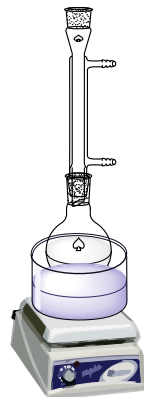
0.2 gr paraformaldehyde $(\text{CH}_2\text{O})_n$ και 1,2 mL HCOOH (από εστία 9 με σφαιρική εντός ποτηριού ζέσεως). Το HCOOH είναι πολύ τοξικό!

2. Σκουπίζουμε προσεχτικά την σφαιρική εξωτερικά. Προσαρμόζουμε ψυκτήρα!

Η σφαιρική τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στην θερμαντική (ένδειξη 5) υπό ήπια ανάδευση.

3. Το μείγμα αφήνεται υπό θέρμανση και ανάδευση για 7 λεπτά. Γιατί;

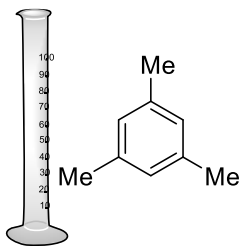
Παρατήρηση: Δεν προσθέτετε καθαρή φορμαλδεύδη ($\text{CH}_2 = \text{O}$) η οποία είναι αέριο. Βάζετε στερεή παραφορμαλδεύδη, δηλαδή πολυμερές φορμαλδεύδης. Το πολυμερές αυτό διασπάται ήπια εντός της σφαιρικής και ελευθερώνει στο διάλυμα φορμαλδεύδη.



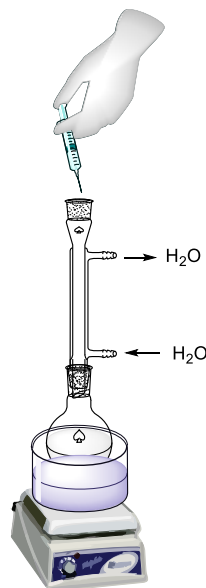
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4. Με το πέρας των 7 min προστίθεται το μεσιτυλένιο (επαγωγός).

Σε κύλινδρο των 10 mL προστίθενται 2,7 mL μεσιτυλένιο.



5. Τα 2,7 mL από τον κύλινδρο θα προστεθούν με πιπέτα Pasteur από την πάνω μεριά του ψυκτήρα.



Ο κύλινδρος εκπλένεται με ακετόνη και αποχύνεται στα Οργανική μη χλωριωμένα.

6. Ρυθμίζετε την θερμαντική στο 3, με ήπια ανάδευση για την αποφυγή απώλεια φορμαλδεΐδης.

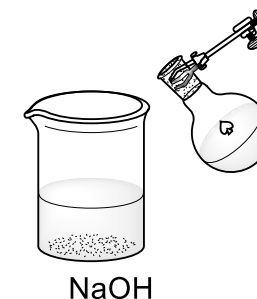
Βρασμός για 1.5 h.

Προς το τέλος προσθέστε 2 ποτήρια ζέσεως στην θερμαντική.

I) 35 mL NaOH 5% w/v

II) 10 mL H₂O.

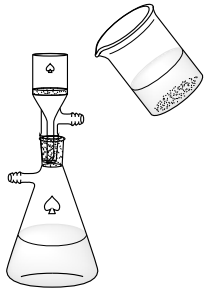
7. Με το πέρας της 1.5 ώρας, πιάστε την σφαιρική με clamp και αποχύστε το περιεχόμενο στο θερμό ποτήρι ζέσεως που περιέχει το NaOH. Σκοπός είναι η εξουδετέρωση του HCOOH αλλά και η μεταβολή της πολικότητας του διαλύματος με σκοπό την καθίζηση του προϊόντος. Εκπλυνετε την σφαιρική με 3 mL ισοπροπανόλη (x2) και αποχύστε στο π.ζ. με NaOH.



Αφήστε το σύστημα σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου για ~10 min.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ: Υδατική φάση

1. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και έκπλυση του ιζήματος με 2-προπανόλη. Αφήστε υπό κενό για 10 min.



2. Πρέπει να απομακρύνουμε ακαθαρσίες από το εσωτερικό του κρυστάλλου.

Ανακρυστάλλωση.

2 κωνικές των 50 mL.

Στην μια προστίθεται το στερό και το μείγμα διαλυτών.

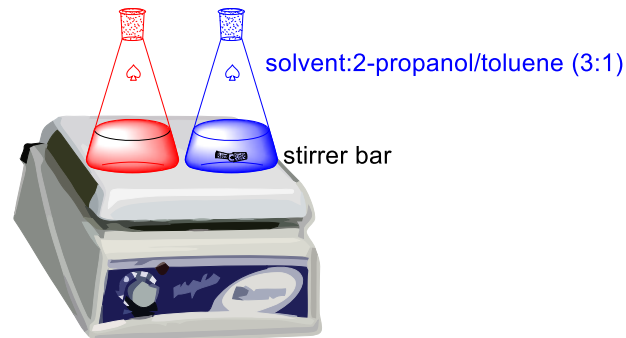
Στην δεύτερη ρεζέρβα 5 mL μείγματος (γρήγορη διαδικασία με προσθήκη ζεστού διαλύτη ρεζέρβας αν χρειαστεί με προσοχή να μην πέσει στην θερμαντική πλάκα).

3. Ακολουθεί ψύξη (χαρτί, υδατόλουτρο, παγόλουτρο) και διήθηση υπό κενό.

Τρεις εκπλύσεις με κρύα 2-προπανόλη. Αφήστε υπό κενό 5 min για ξήρανση.

Ξήρανση σε φούρνο εως σταθερό βάρος (απόκλιση <0,05 gr).

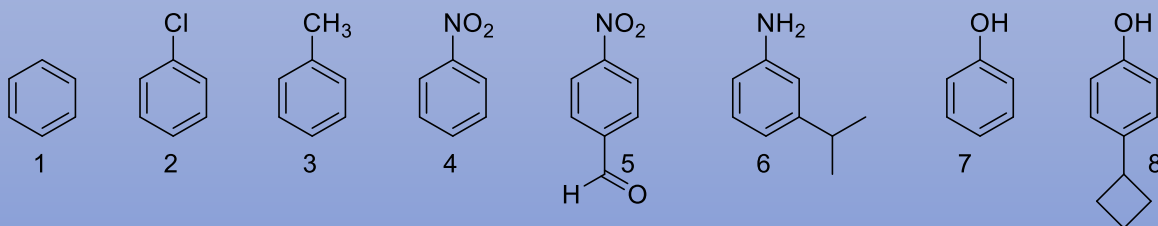
Παράδοση σε φάκελο
Ημερομηνία/Ομάδα/Δομή
ένωσης.



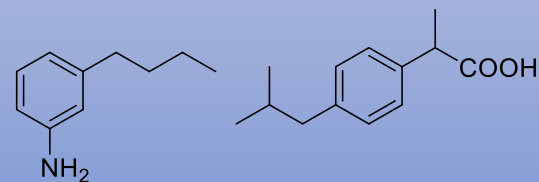
ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑ

1. A) Για ποιόν λόγο προστίθεται HCOOH στην αντίδραση;
B) Γιατί βάζουμε ήπια ανάδευση;
Γ) Γιατί κατά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το διάλυμα αποχύνεται σε υδατικό διάλυμα NaOH ?

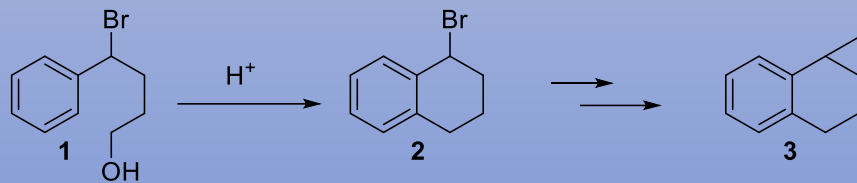
2. Κατατάξτε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης δραστηριότητας σε αντίδραση Friedel-Crafts με R-Cl παρουσία AlCl_3 :



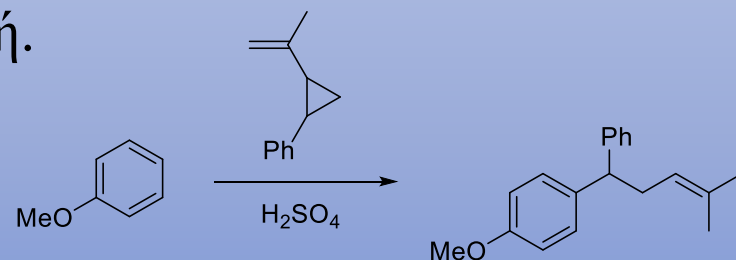
3. Με πρώτη ύλη βενζόλιο να συνθέσετε τις παρακάτω ενώσεις:



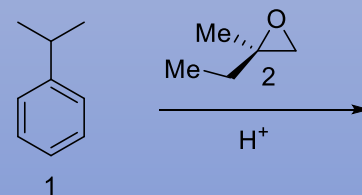
4. Κατεργασία της ένωσης 1 με κάποιο πρωτικό οξύ οδηγεί στην ένωση 2. Προτείνεται έναν μηχανισμό για την μετατροπή αυτή. Τι αντιδραστήρια θα χρησιμοποιήσετε για την σύνθεση της ένωσης 3;



5. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την παρακάτω μετατροπή.

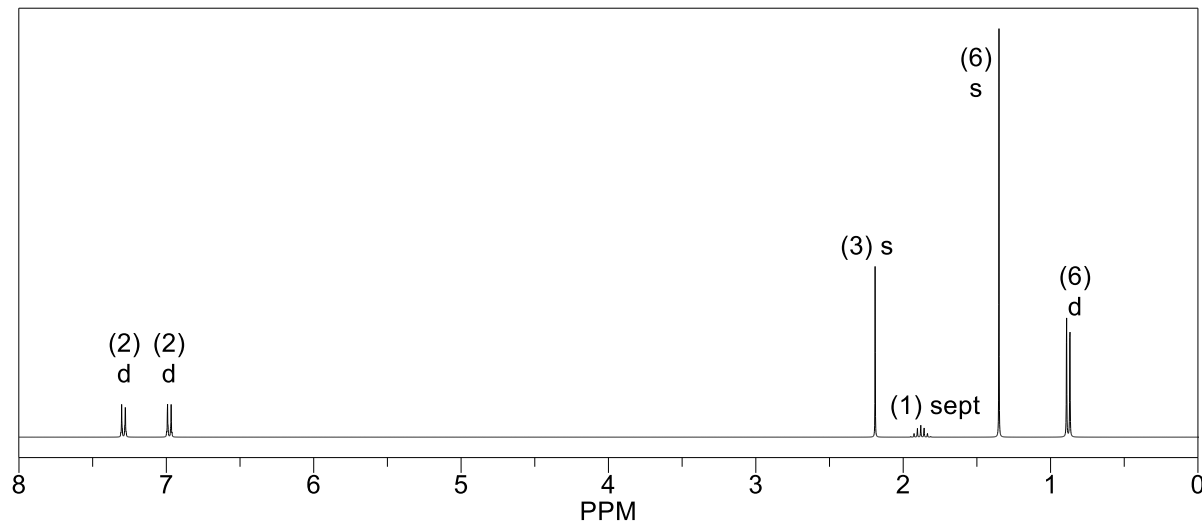
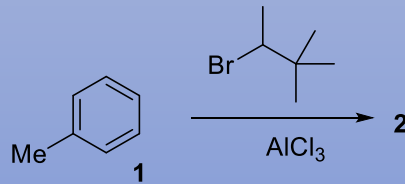


6. Κατά την αντίδραση της ένωσης 1 με το οπτικώς ενεργό εποξείδιο 2, και θεωρώντας ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα μόνο στην μια θέση του αρωματικού δακτυλίου, σχηματίζονται δύο προϊόντα. Ποια είναι αυτά, τι σχέση έχουν μεταξύ τους και πως σχηματίζονται;



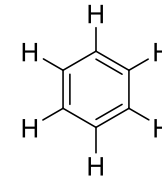
ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑ

7. Κατά την κατεργασία του τολουολίου με τα παρακάτω αντιδραστήρια σχηματίζεται το προϊόν 2, του οποίου παρατίθεται το φάσμα ^1H – NMR. Ποιο είναι το προϊόν αυτό και πως σχηματίστηκε; (s: απλή, d: διπλή, sept: επταπλή).



It is over...

Embrace the Power of the



or embrace your own Destruction

