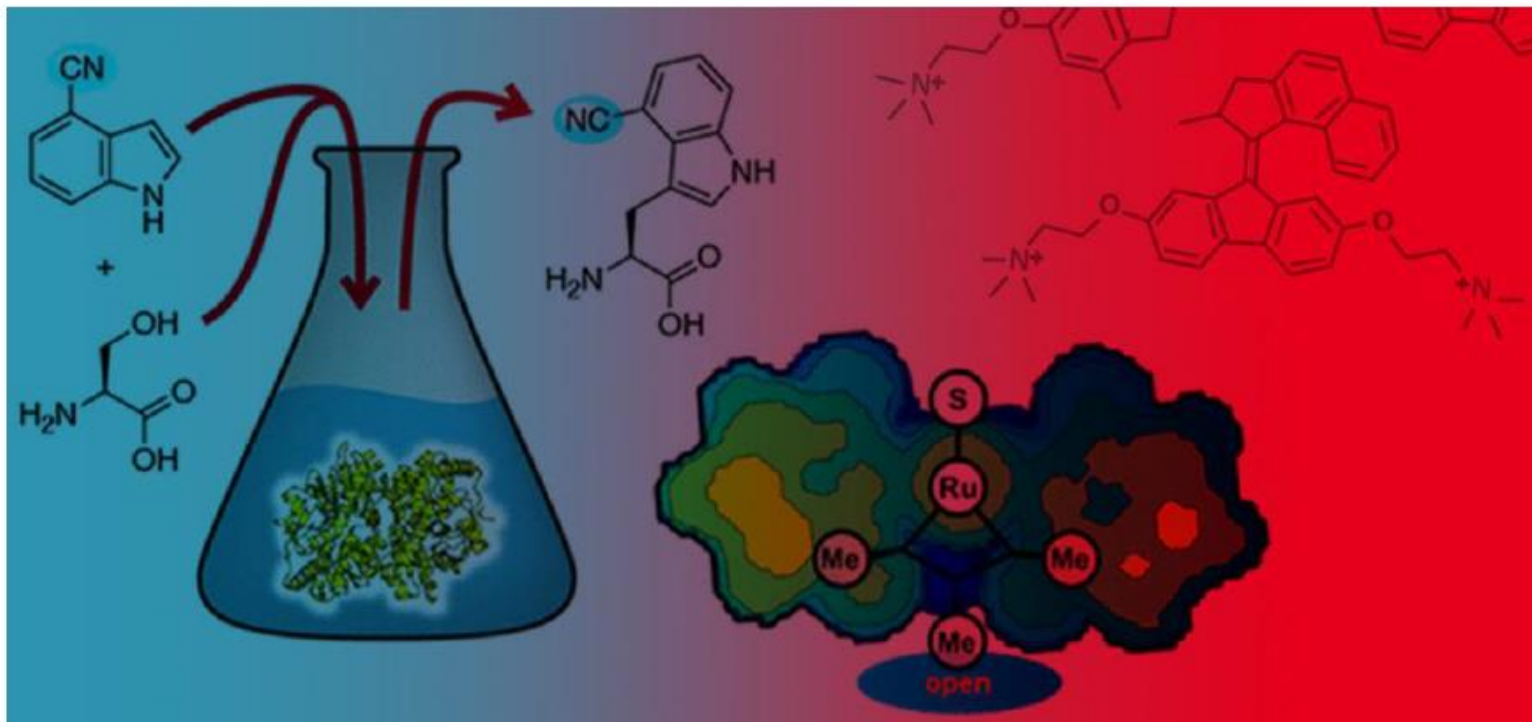


# Εργαστήριο Οργανικής Χημείας II

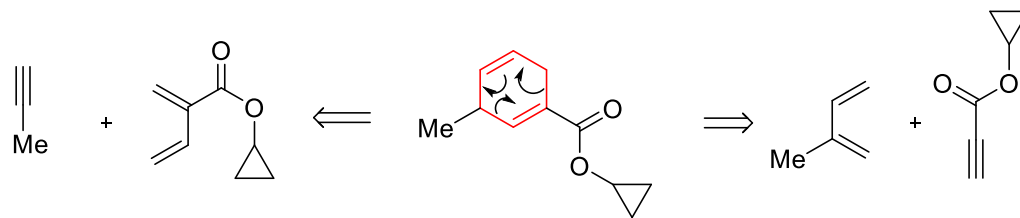
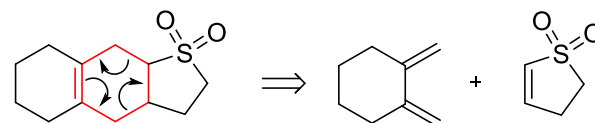
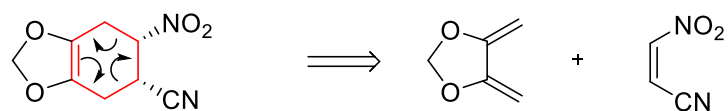
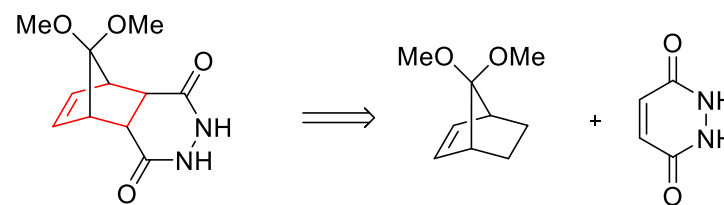
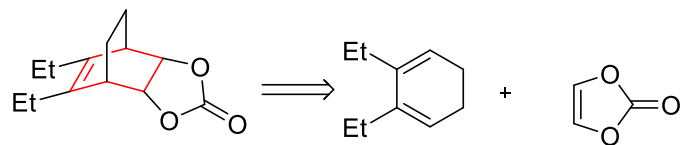
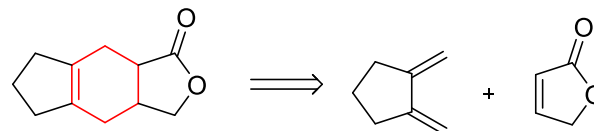
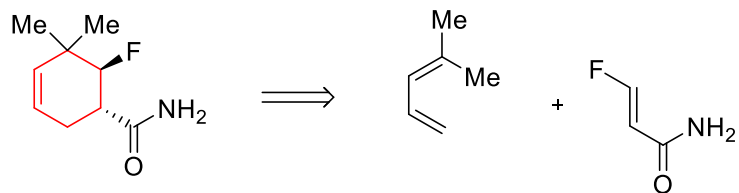


**ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ 2**

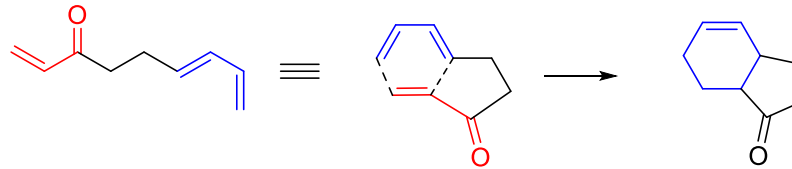
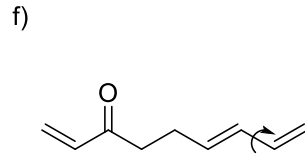
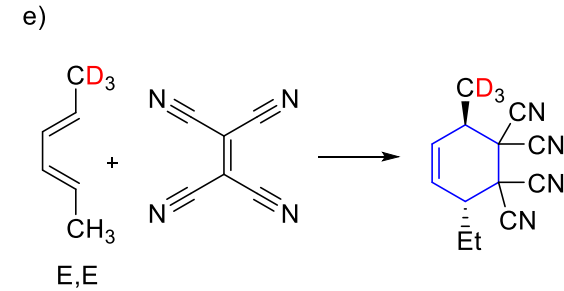
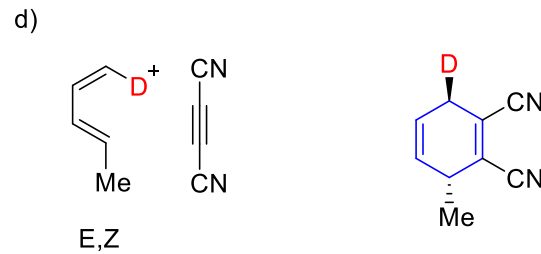
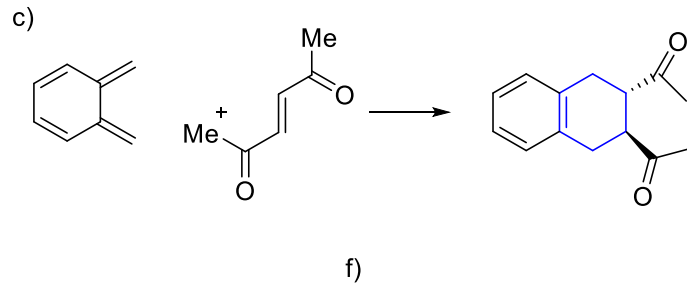
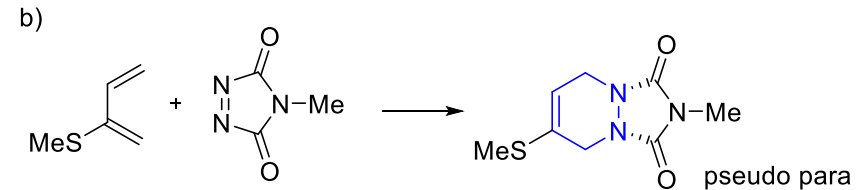
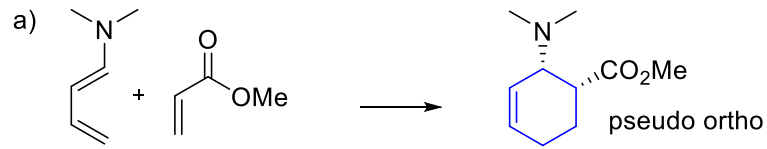
**DIELS-ALDER CANNIZZARO**

Ασκήσεις σελ. 34 εργ. οδηγού

1. Από ποια διένια και διενόφιλα προέκυψαν τα κάτωθι μόρια;

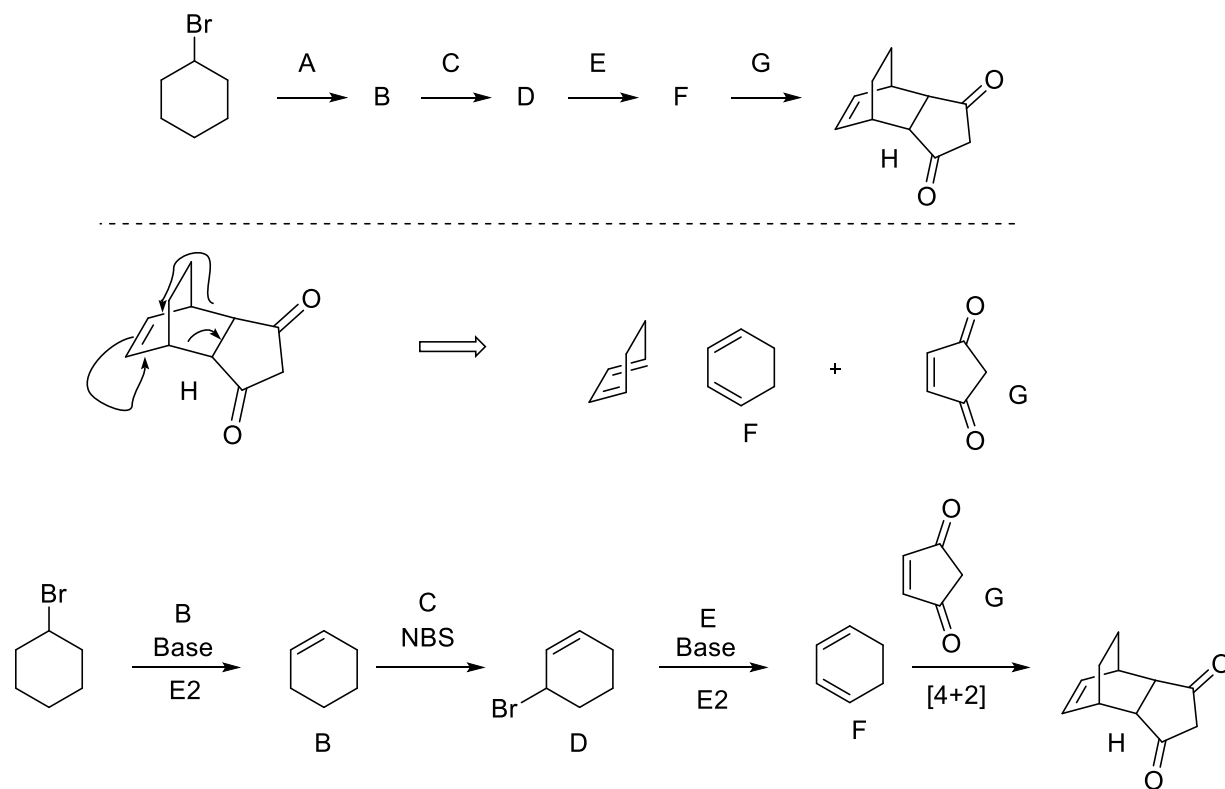


2. Ποια είναι τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων; Εξηγήστε όπου χρειάζεται στερεοχημεία/τοποχημεία.

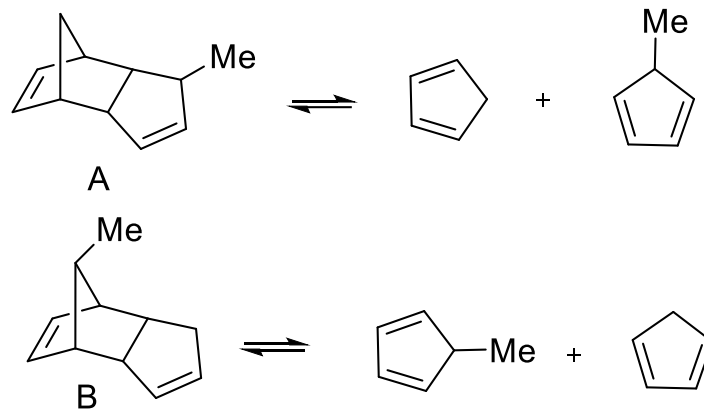
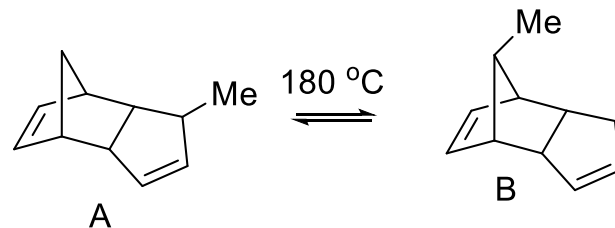


# ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑ

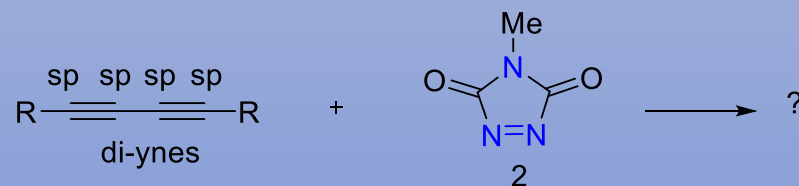
3. Με σκοπό την σύνθεση της ένωσης H ξεκινήσατε με βρώμοκυκλοεξάνιο. Ποια είναι τα αντιδραστήρια A, C, E και G που χρησιμοποιήσατε και ποιες οι δομές των ενδιάμεσων ενώσεων B, D και F;



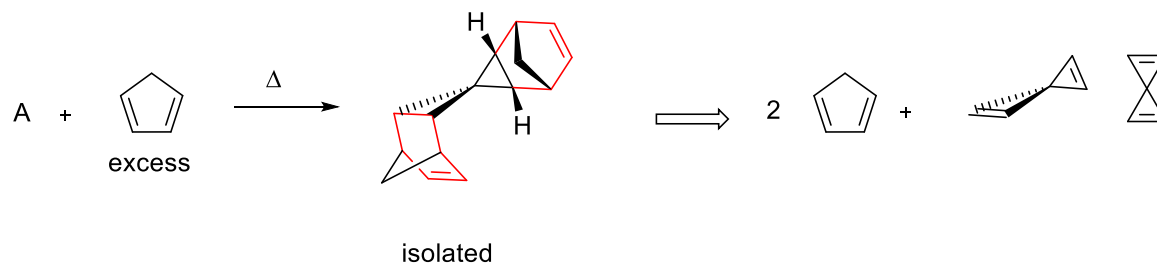
4. Υπό θερμικές συνθήκες οι ενώσεις Α και Β απαντούν σε ισορροπία. Εξηγείστε.



5. Ένας υποψήφιος διδάκτορας πρότεινε ως θέμα της διδακτορικής του διατριβής την μελέτη συζυγιακών δι-υνίων ως εναλλακτικά διένια σε αντιδράσεις Diels-Alder με το ισχυρό διενόφιλο 2. Είναι όμως η πρόταση ρεαλιστική? Εξηγείστε.

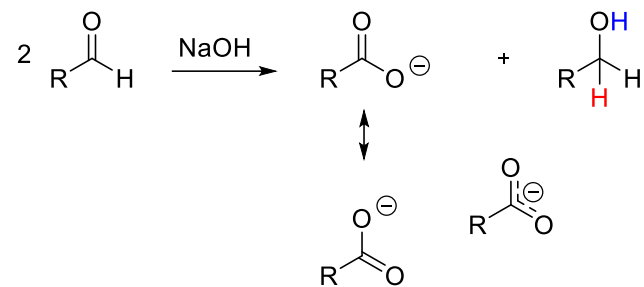


6. Το 1991 ερευνητές από το πανεπιστήμιο Rice (USA) ανέφεραν ότι παγίδευσαν την ασταθή ένωση A, χρησιμοποιώντας την αντίδραση Diels-Alder με περίσσεια 1,3-κυκλοπενταδιενίου. Ποια είναι η δομή της A;

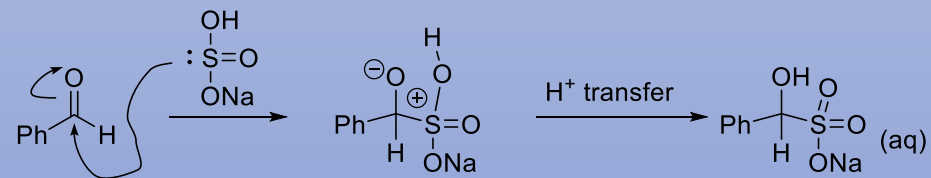


1. Η αντίδραση Cannizzaro διακρίνεται για τις υψηλές αποδόσεις σε προϊόντα. Ποια είναι η ωθούσα δύναμη;

Παράγεται ανιόν καρβοξυλικού οξέος, το οποίο σταθεροποιείται μέσω δύο δομών συντονισμού. Άρα, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα προϊόντα.



2. a) Γιατί κατά την απομάκρυνση της εναπομείνουσας βενζαλδεΐδης προστίθεται  $\text{NaHSO}_3(\text{aq})$ ?



b) Εξηγείστε γιατί χρειάζεται η συγκεκριμένη ποσότητα  $\text{HCl}$  για την εξουδετέρωση της υδατικής στοιβάδας (διαφάνεια 7, βήμα 1).

3. Σε διάλυμα που περιέχει 40 mmol PhCH=O προστίθεται περίσσεια υδατικού διαλύματος KOH και λαμβάνει χώρα αντίδραση Cannizzaro με απόδοση 80%. Στην συνέχεια προστίθεται KMnO<sub>4</sub> και λαμβάνουν χώρα δύο αντιδράσεις με απόδοση 80% έκαστη. Με δεδομένο ότι στο τέλος θα προστεθεί κατάλληλη ποσότητα HCl, πόσα gr οξέος θα παραχθούν;



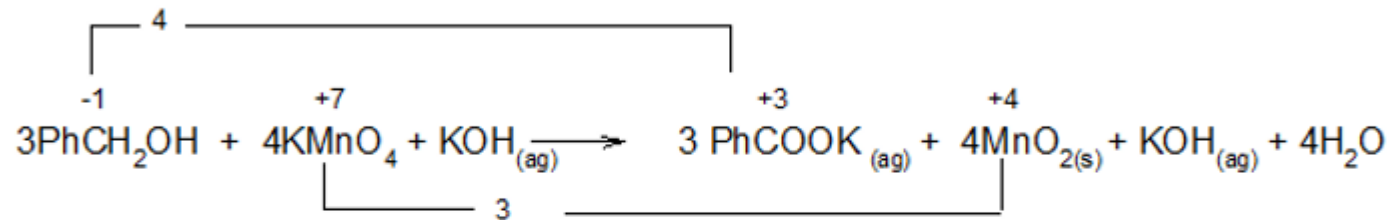
mmol	PhCH = O	PhCH <sub>2</sub> OH	PhCOOK
Αρχικά	40	-	-
αντιδ/παραγ.	-40*0,8	+20*0,8	+20*0,8
Τελικά	8	16	16

Η απόδοση της αντίδρασης Cannizzaro είναι 80%, δηλαδή, λάβαμε 16 mmol βενζυλικής αλκοόλης και 16mmol άλατος βενζοϊκού καλίου ενώ, περίσσεψαν 8 mmol βενζαλδεΐδης.



## ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑ

Στην συνέχεια, με την προσθήκη απαιτούμενης ποσότητας υπερμαγγανικού καλίου (KMnO<sub>4</sub>), λαμβάνουν χώρα δύο αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, κατά τις οποίες οξειδώνεται η μεν παραγόμενη, από την αντίδραση Cannizzaro, βενζυλική αλκοόλη και η περίσσεια βενζαλδεΐδης, σύμφωνα με τις αντιδράσεις,

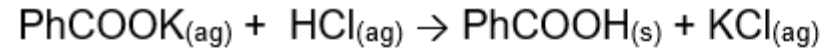


mmol	PhCH <sub>2</sub> OH	PhCOOK	
Αρχικά	16	16	
Οξειδ/παραγ.	-16*0,8	+16*0,8	
Τελικά	3,2	28,8	

Η απόδοση της αντίδρασης οξείδωσης είναι 80%, δηλαδή, αντέδρασε το 80% της αρχικής ποσότητας βενζυλικής αλκοόλης (προσθέτοντας την απαιτούμενη ποσότητα KMnO<sub>4</sub>). Αρχικά έχουμε 16 mmol άλατος βενζοϊκού καλίου, τα οποία λάβαμε από την αντίδραση Cannizzaro και από την οξείδωση της αλκοόλης λάβαμε 12,8 mmol άλατος. Συνολικά έχουμε 28,8 mmol άλατος βενζοϊκού καλίου.



## ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑ

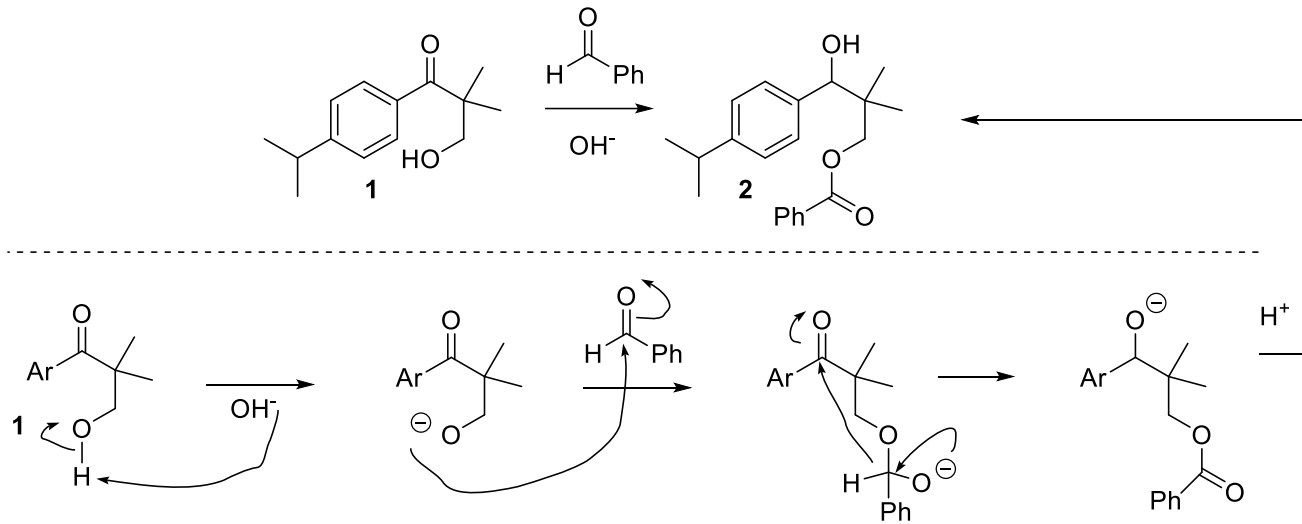


Από την στοιχειομετρία της αντιδράσεως, τα 35,2 mmol άλατος βενζοϊκού καλίου, απαιτούν 35,2 mmol HCl για πλήρη εξουδετέρωση, ενώ δίδουν 35,2 mmol βενζοϊκού οξέος.

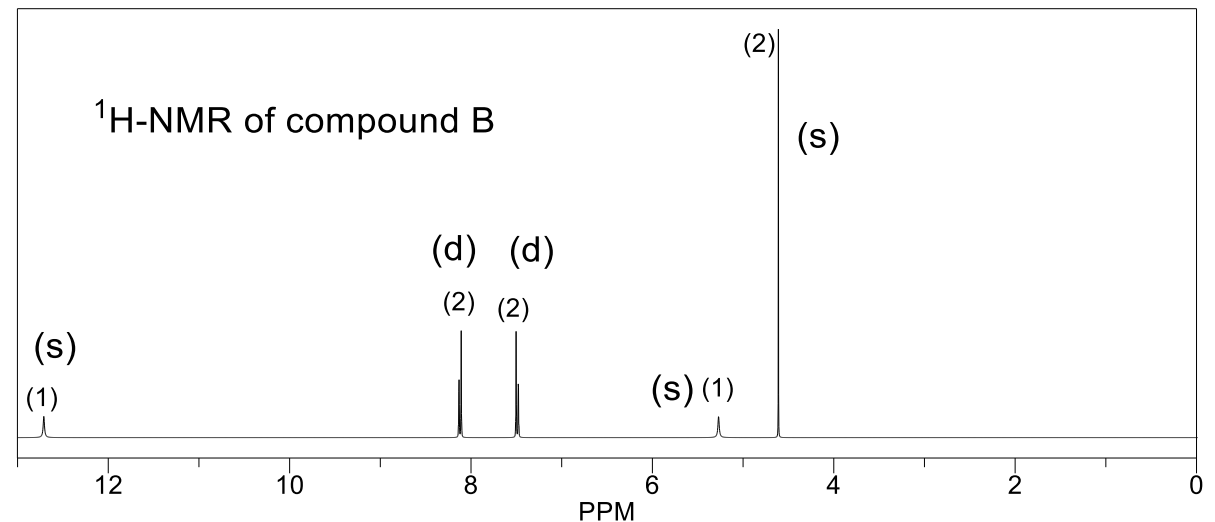
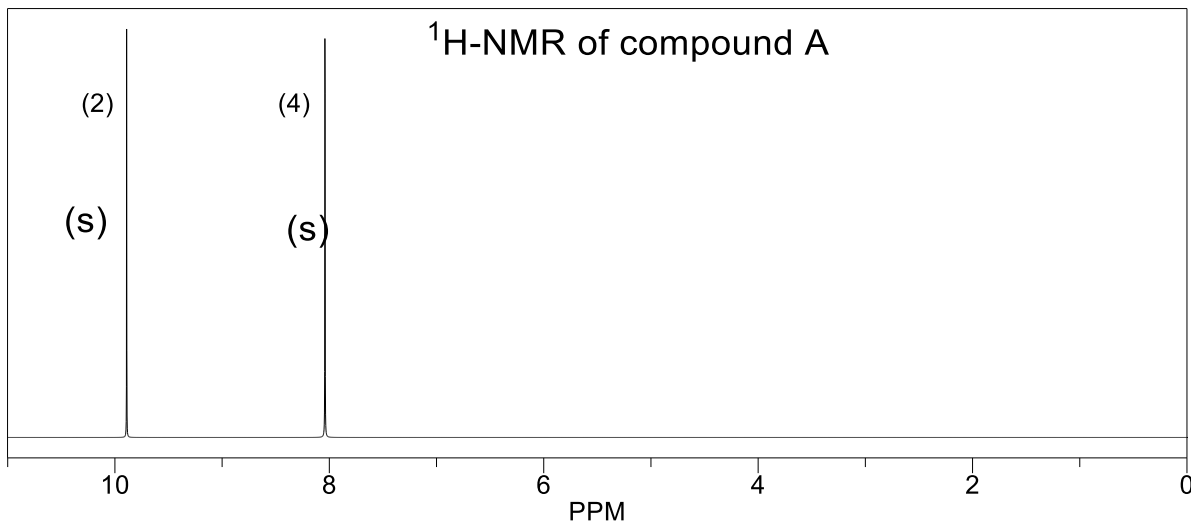
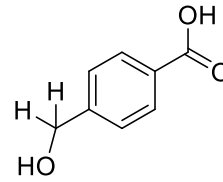
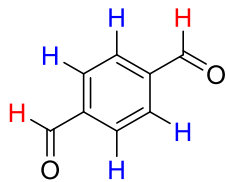
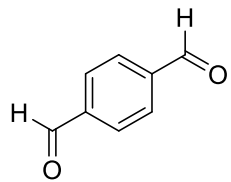
Άρα,  $n_{\text{PhCOOH}} = 35,2 \text{ mmol}$  όμως,  $n_{\text{PhCOOH}} = (m_{\text{PhCOOH}} / M_{\text{PhCOOH}})$  και,  $M_{\text{PhCOOH}} = 122 \text{ gr/mol}$  άρα,  $m_{\text{PhCOOH}} = 35,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 122 \text{ gr/mol} = 4,29 \text{ gr}$ .

Δηλαδή, 4,29 gr PhCOOH θα παραχθούν.

4. Παρουσία βενζαλδεΐδης και NaOH η ένωση 1 μετατρέπεται στην ένωση 2. Προτείνεται έναν μηχανισμό.



5. Κατεργασία της ένωσης A (μοριακός τύπος  $C_8H_6O_2$ ) με πυκνό διάλυμα NaOH έδωσε την ένωση B. Ποιες είναι οι δομές των A και B με βάση τα φάσματα  $^1H$ -NMR (s: singlet, απλή, d: doublet: διπλή); Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης. Πόσα σήματα αναμένεται στο φάσμα  $^{13}C$ -NMR για τις ενώσεις A και B και γιατί;



# ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑ

