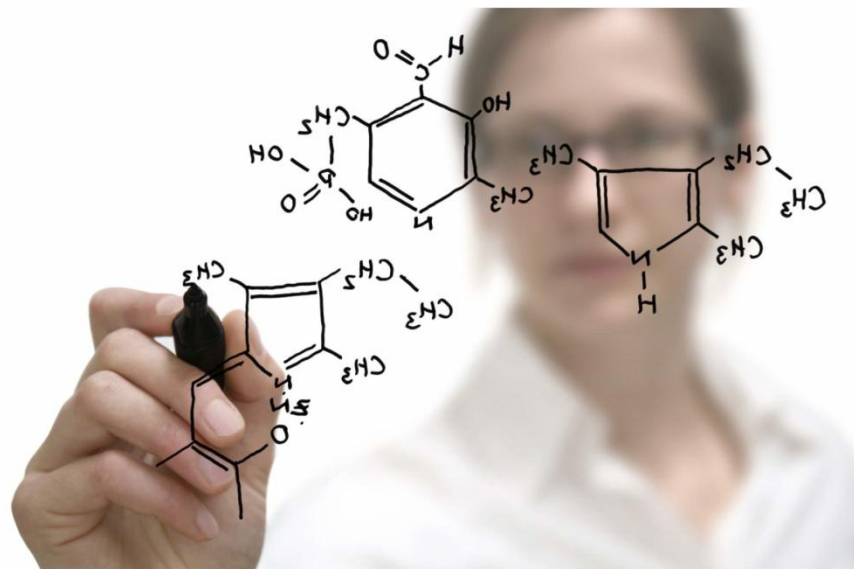


Εργαστήριο Οργανικής ΙΙ 2020-2021

4^ο Διαδιδυμακό φροντιστήριο



Think like a
Proton



and stay
Positive

Αντιδραστήριο Grignard.

1. Τι μέτρα λαμβάνονται για τον αποφυγισμό της υγρασίας

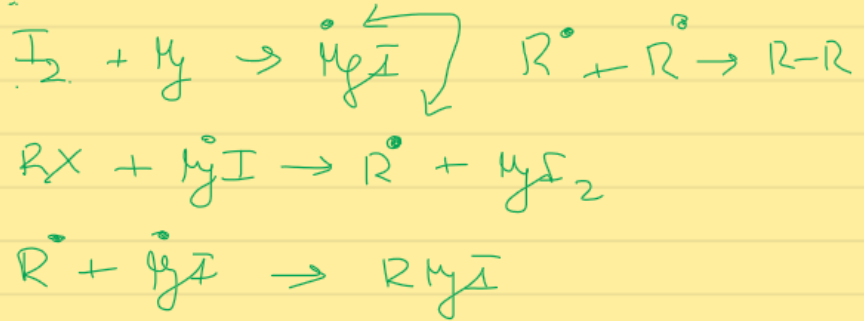
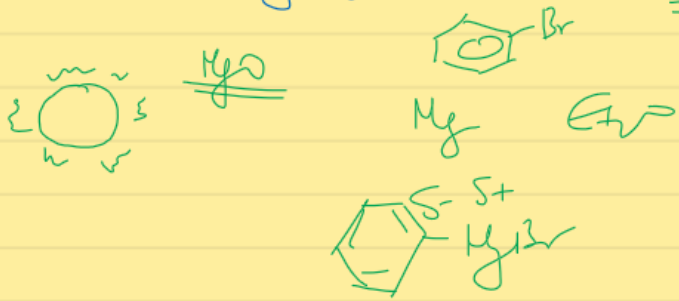
- i) Et_2O είναι τοξικό (αρσενική M_x) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$
- ii) Ζιγκέρτ με συκία
- iii) Νησία CaH_2



2. Για ποιο λόγο η υγρασία πρέπει να αποφευχθεί.

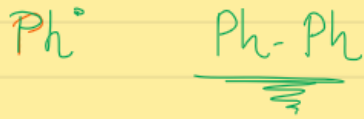
- i) Παράπλευρη αλληλοαντίδραση R-Mg-I $\text{RH} \quad K_a = 10^{-60} \rightarrow \text{R}^-$
- ii) $\text{R-Mg-I} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RH} + \text{Mg(OH)I}$

3. Γιατί το Mg πρέπει να είναι υπέροχο & ποιος ο ρόλος του I_2



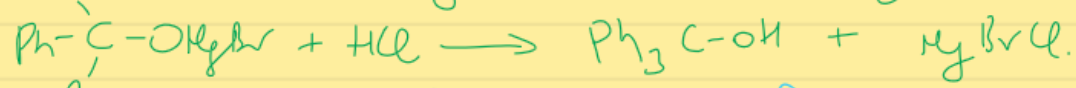
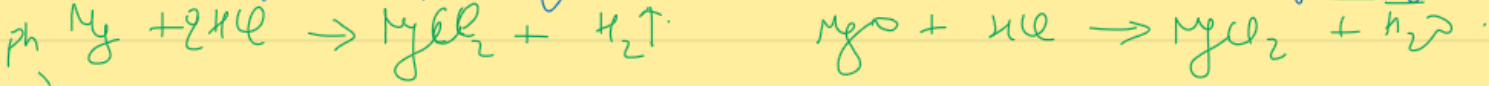
το αρχικό δ/μα ευαισθησίας του Grignard πρέπει να είναι υπέροχο ~ 8 ml.

4. Για την απομάκρυνση του PhBr γίνεται αντι



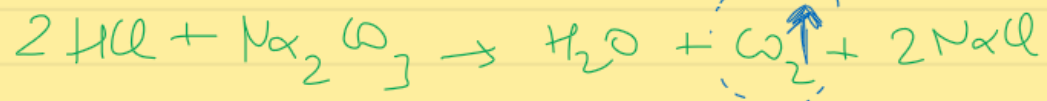
νήτρη
αδύ.

5. Κατά την οξείδωση του αμφοτερίου απομακρύνεται αργά (10%)
σαν σωματίδια όπου περιέχεται και HCl 10% w/v για την

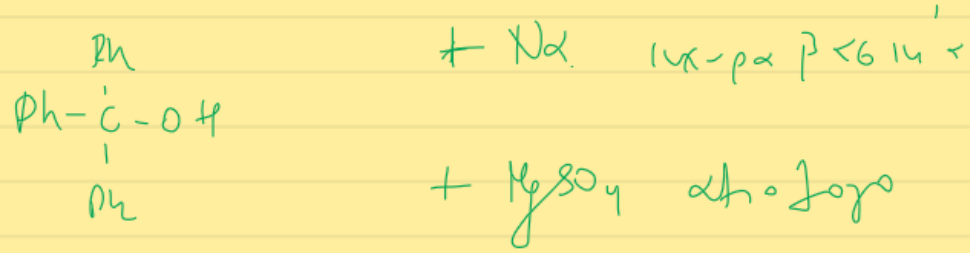


6. Ποιος ο ρόλος της απομάκρυνσης κατά την επεξεργασία του
δ/ω Na_2CO_3 10% w/v

Πως γίνεται, ποια η αντίδραση



7. Για την Σήρανη του αλθίου δ/ω χρησιμοποιείται Na_2SO_4
λόγω της μεγάλης διαλυτότητας του θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί
μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

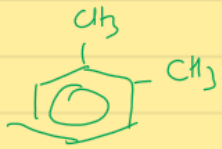


8. Κατά την επεξεργασία γίνονται 2 ανακρυσθλίσεις,

i) με 2 διαλύτες

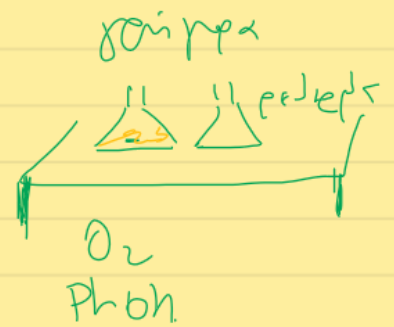
ii) τι παραγόμενα ανακρυσθλίζονται με 2 φορές

iii) Πρέπει να φτάει την διαδιαστική



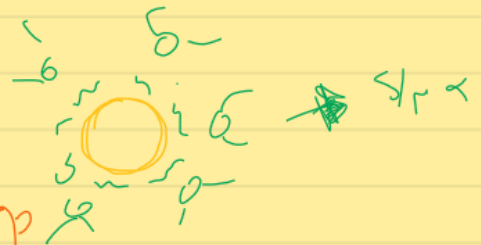
1^η Σύστημα αλφας διαλύτες Ph-Ph, Ph-Br

2^η Αντιόμοιο-επιούσιο 3:1 σχετικά στο ρηθίο $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$



9. Ποιος ο ρόλος του CaH_2 των εχηματισμών του $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$;
 ii) Γιατί χρησιμοποιείται ο Et_2O ;

Ανάλυση Et_2O , THF, συμπυκνωσίου το $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$



τηρ. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
 Χρησιμοποιώ

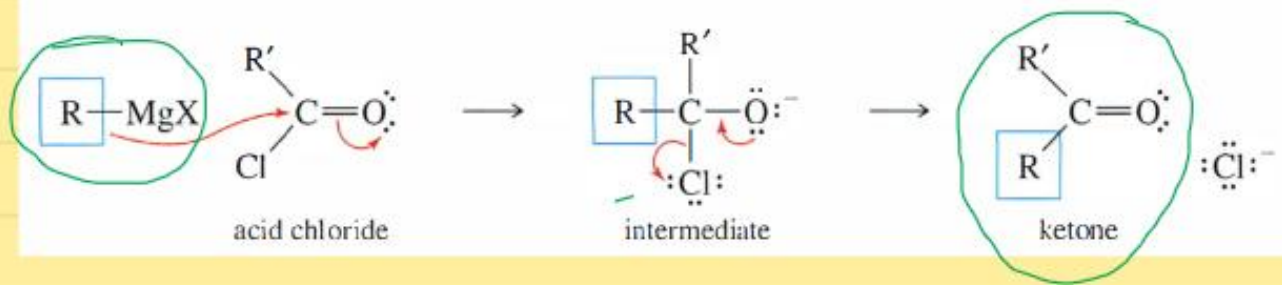
Χαμηλό π. αρ. περί 35°C
 Χρησιμοποιώ Et_2O αμυλ.



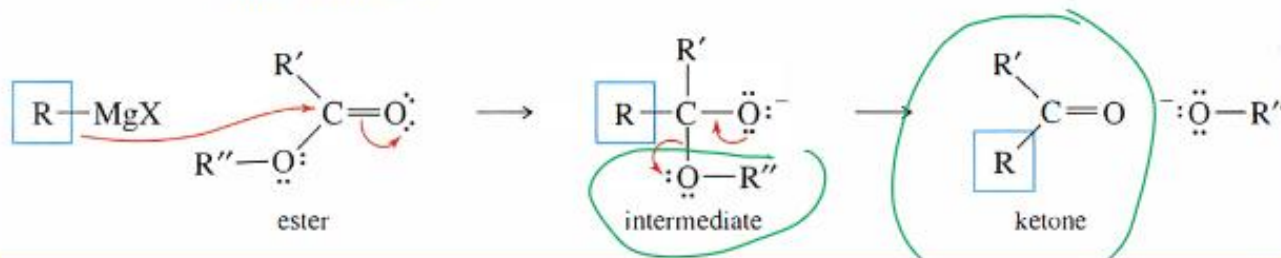
10. Επίσης το Ph-Ph ποια άλλα παραγόμενα ανακρυσθλίζονται ή ως παραγόμενα;

PhCOOH , PhBr, PhOH

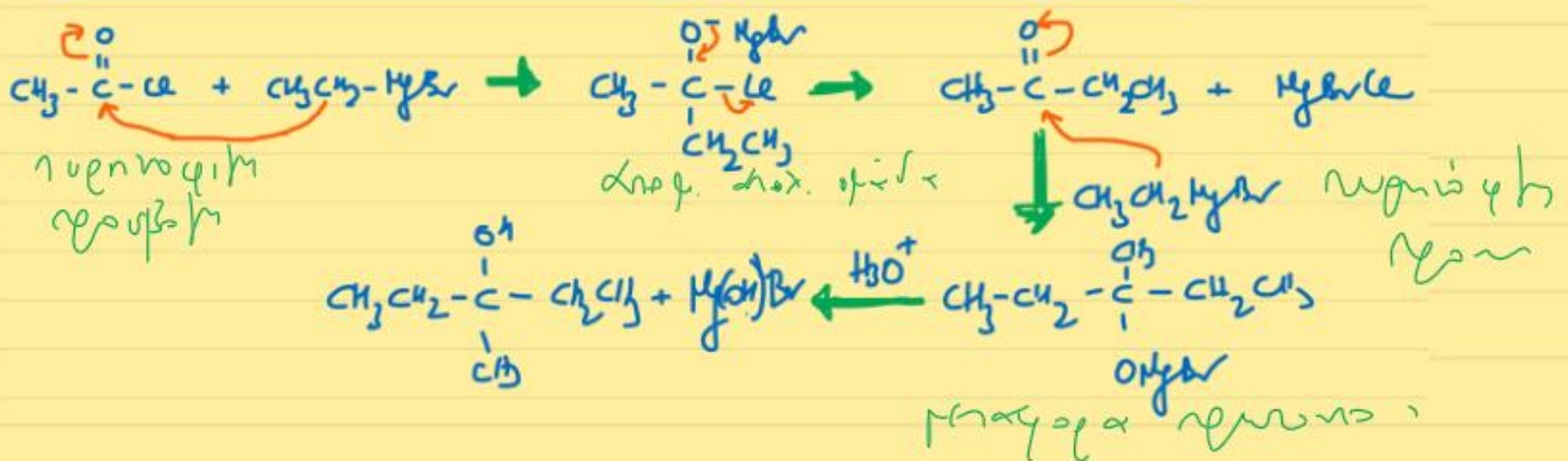
Attack on an acid chloride



Attack on an ester



6. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης του ακέτυλοχλωριδίου με το αιθυλομαγνησιοβρωμίδιο

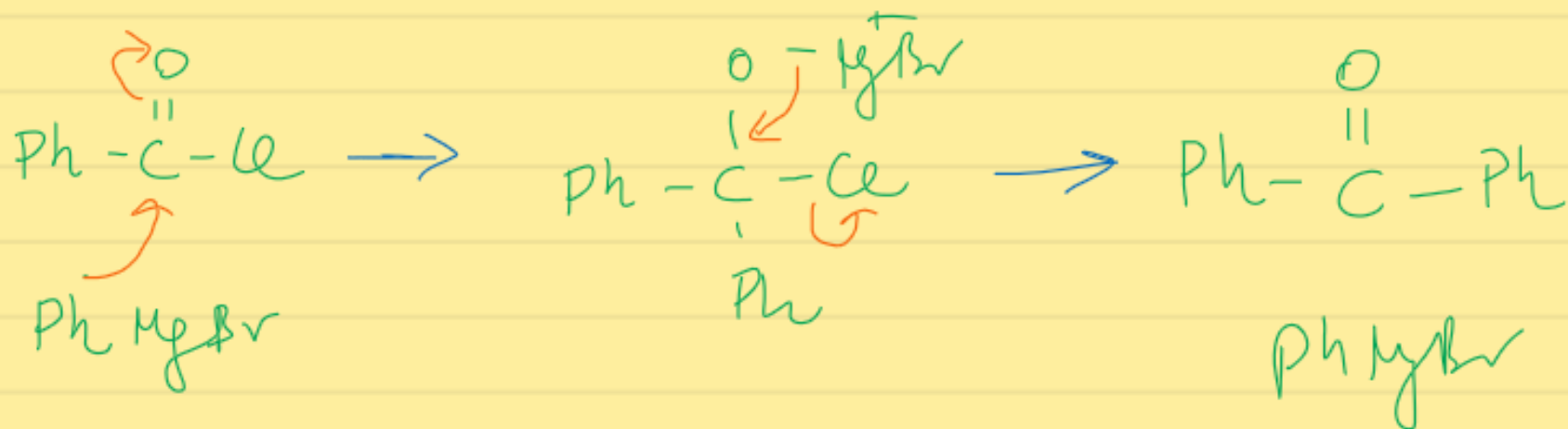


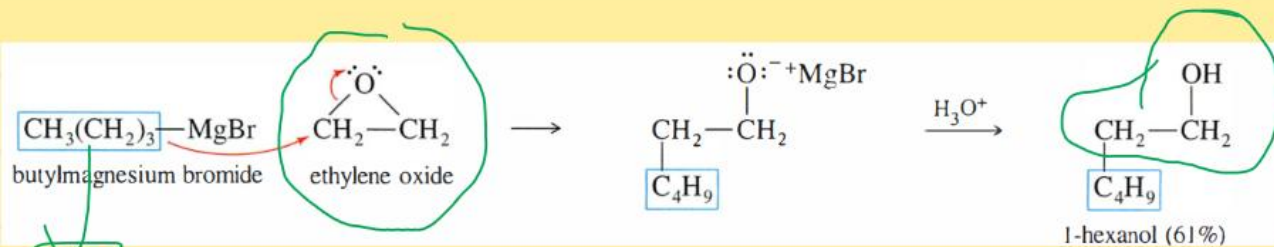
Show how you would add Grignard reagents to acid chlorides or esters to synthesize the following alcohols.

(a) $\text{Ph}_3\text{C}-\text{OH}$

(b) 3-ethyl-2-methyl-3-pentanol

(c) dicyclohexylphenylmethanol

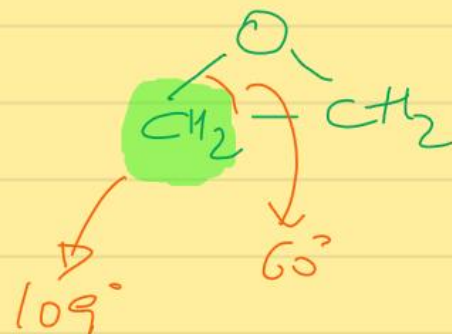
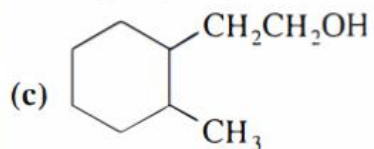




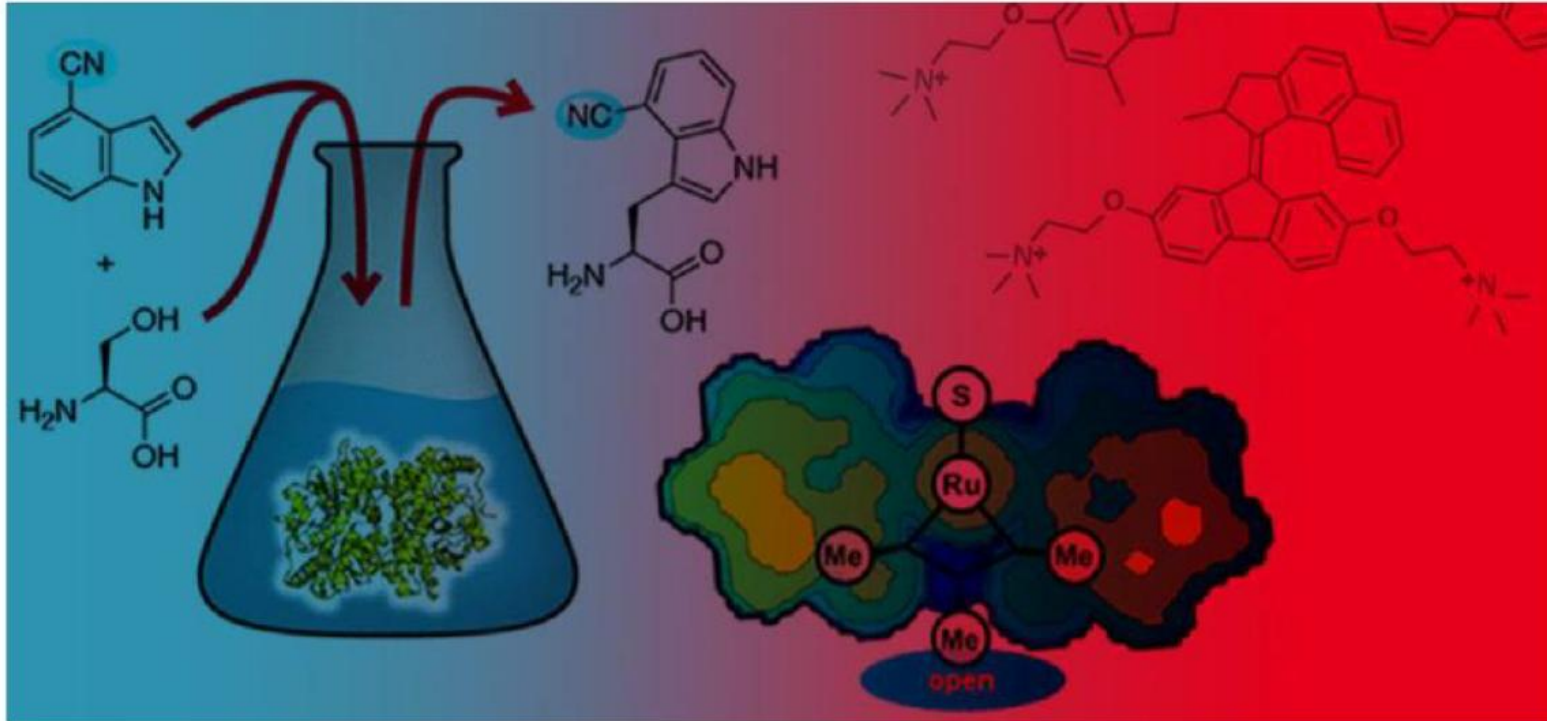
Show how you would synthesize the following alcohols by adding Grignard reagents to ethylene oxide.

(a) 2-phenylethanol

(b) 4-methyl-1-pentanol

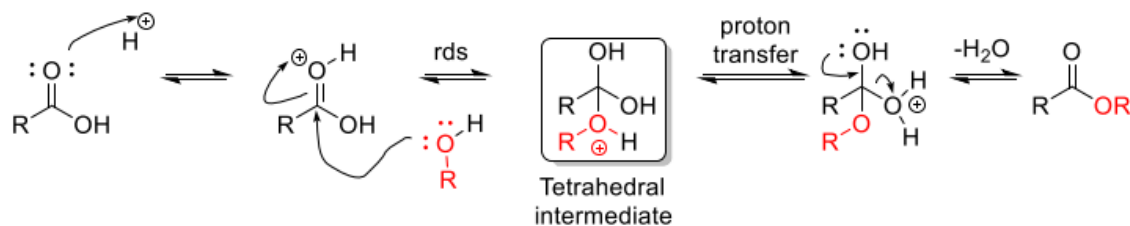


ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 8



ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ

1. A) Ποιος είναι ο ρόλος του H_2SO_4 ?

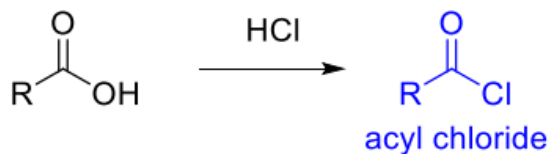


Προστίθεται καταλυτική ποσότητα π. H_2SO_4 ώστε:

1. αρχικά λαμβάνει χώρα πρωτονίωση του καρβονυλικού οξυγόνου. Ως εκ τούτου, αυξάνεται ο ηλεκτρονιόφιλος χαρακτήρας του C και η προσβολή από την πυρηνόφιλη EtOH είναι ταχύτερη.
2. Επίσης, μετατρέπεται η ασθενής αποχωρούσα ομάδα OH^- σε πρωτονιωμένο H_2O το οποίο και αποσπάται ευκολότερα.

B) Θα ήταν καλή ιδέα να χρησιμοποιήσετε $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ή $\text{HCl}_{(\text{gas})}$ αντί H_2SO_4 ?

Όχι, διότι:



more reactive compared to acids

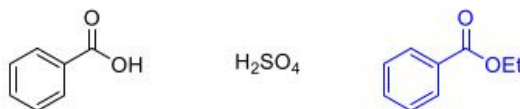


C) Γιατί δεν χρησιμοποιήσατε CH_3OH που είναι φθηνότερη;

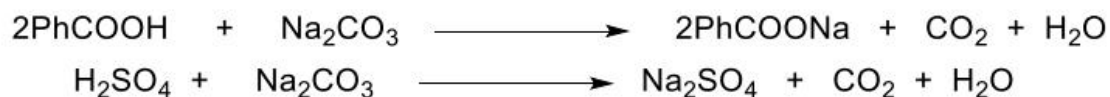
Η CH_3OH είναι πιο τοξική από την αιθανόλη.

D) Γιατί πραγματοποιήσατε εκχύλιση με Na_2CO_3 ? Γιατί δεν επιλέξατε NaOH ?

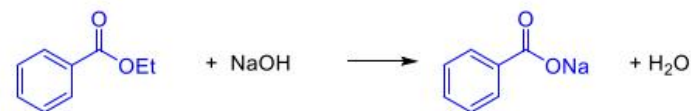
Οργανική φάση:



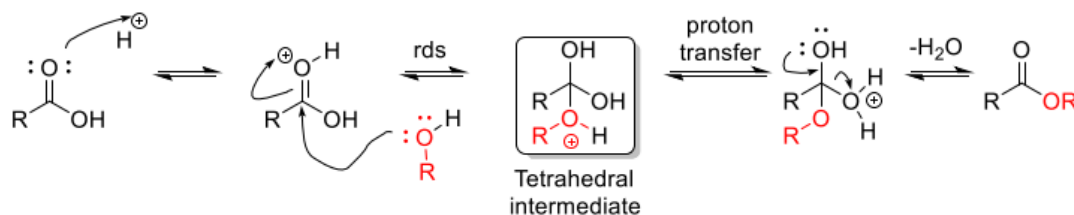
Η εκχύλιση με Na_2CO_3 πραγματοποιείται για την εξουδετέρωση των οξέων.



Αν αντί για Na_2CO_3 χρησιμοποιηθεί NaOH ναί μεν θα εξουδετερωθούν τα οξέα αλλά όμως, θα λάμβανε χώρα βασική υδρόλυση εστέρα, μειώνοντας την απόδοση της αντίδρασης εστεροποίησης.



Ε) Εάν υπό ίδιες συνθήκες αντί για PhCOOH προσθέτατε CF₃COOH η ταχύτητα εστεροποίησης θα άλλαζε; Αιτιολογήστε.



Η αντίδραση εστεροποίησης λαμβάνει χώρα μέσω του μηχανισμού πυρηνόφιλης άκυκλο υποκατάστασης. Το καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο είναι ο σχηματισμός του τετραεδρικού ενδιάμεσου, κατόπιν πυρηνόφιλης προσβολής της αλκοόλης στον καρβονυλικό άνθρακα.

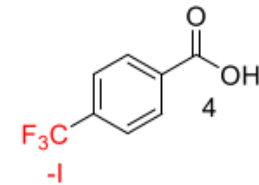
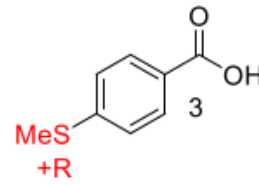
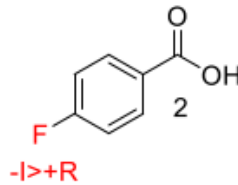
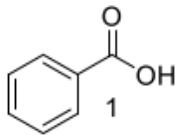
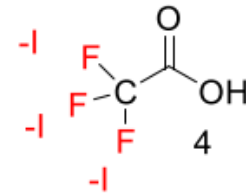
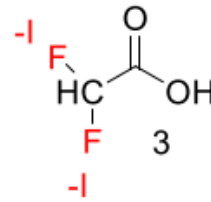
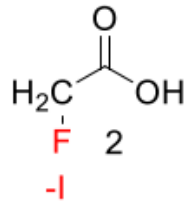
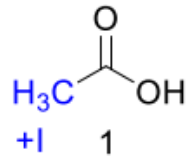
Παράγοντες που ευνοούν την πυρηνόφιλη προσβολή, καθιστούν την αντίδραση ταχύτερη.

Στο CF₃COOH ο άνθρακας του καρβονυλίου έχει αυξημένο ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα καθώς το F έχει -I φαινόμενο (επαγωγικά έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα). Η ομάδα CF₃- είναι ισχυρά ηλεκτρονιοελκτική.

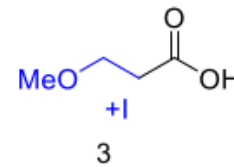
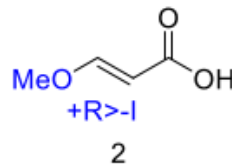
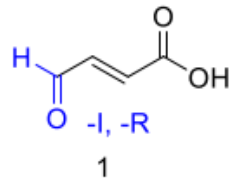
Επιπρόσθετα, στο CF₃COOH υπάρχει ελαττωμένη στερεοχημική παρεμπόδιση συγκριτικά με το PhCOOH.

Άρα λοιπόν, για στερεοχημικούς και ηλεκτρονιακούς λόγους, το τετραεδρικό ενδιάμεσο στο CF₃COOH σχηματίζεται γρηγορότερα αφού ο καρβονυλικός άνθρακας προσβάλλεται γρηγορότερα από την αλκοόλη και άρα η αντίδραση εστεροποίησης είναι ταχύτερη.

2. Κατατάξτε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξημένης ταχύτητας σε αντίδραση εστεροποίησης με διαλύτη CH₃OH παρουσία H₂SO₄. Αιτιολογήστε.



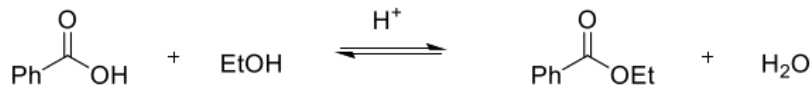
3 < 1 < 2 < 4



2 < 3 < 1

3. Πόσα mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ πρέπει να προστεθούν σε 4 mol PhCOOH παρουσία H_2SO_4 για να παραχθεί εστέρας με απόδοση 90%? Δίνεται ότι $K_c = 4$.

Έστω x τα moles της EtOH .



$$K_c = \frac{[\text{RCO}_2\text{R}]x[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}]x[\text{ROH}]} = \frac{\frac{y}{V}x\frac{y}{V}}{\frac{4-y}{V}x\frac{x-y}{V}} = 4$$

Αρχικά	4 mol	x mol		
Αντ./παραγ.	$-y$ mol	$-y$ mol	$+y$ mol	$+y$ mol
Τελικά	$4-y$	$x-y$	y	y

$$\frac{y^2}{(4-y)(x-y)} = 4$$

Περιπτώσεις!

1. Αν $x > 4$, η απόδοση (90%) προέκυψε από το PhCOOH . $\alpha = 0,9$ άρα, $y/4 = 0,9$ και $y = 3,6$ από K_c προκύπτουν τα moles της EtOH .
2. Αν $x < 4$, η απόδοση (90%) προέκυψε από την EtOH . $\alpha = 0,9$ άρα, $y/x = 0,9$ και $y = 0,9x$ από K_c προκύπτουν τα moles της EtOH .

4. Προτείνεται έναν μηχανισμό για τις παρακάτω μετατροπές.

