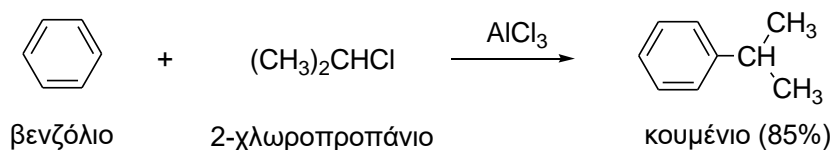


ΠΕΙΡΑΜΑ 3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FRIEDEL – CRAFTS

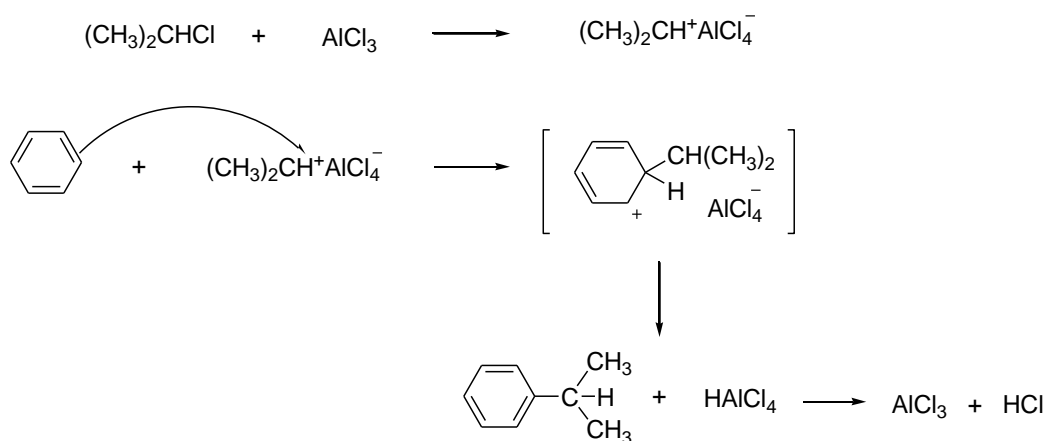
Ο Charles Friedel και ο James Crafts ανέφεραν το 1877 ότι ο βενζολικός δακτύλιος μπορεί να αλκυλωθεί αντιδρώντας με ένα αλκυλοχλωρίδιο παρουσία καταλύτη τριχλωριούχου αργιλίου (AlCl_3), παράδειγμα:



Επτά χρόνια νωρίτερα ο Bayer και οι συνεργάτες του ανέφεραν παρόμοιες αντιδράσεις, που χρησιμοποιούσαν αλδεΐδες σαν αλκυλιωτικά και ισχυρά οξέα σαν καταλύτες.

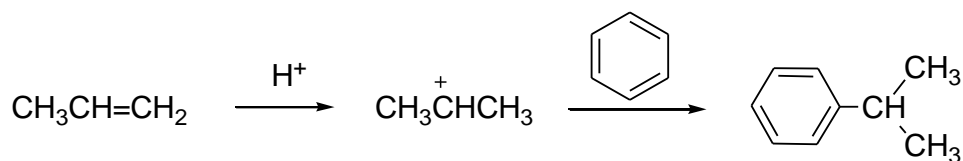
Η αντίδραση Friedel–Crafts είναι αντίδραση αλκυλίωσης αρωματικών δακτυλίων. Περιλαμβάνει ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση, όπου ένας αρωματικός δακτύλιος προσβάλλει ένα καρβοκατιόν. Πολλοί διαφορετικά υποκατεστημένοι αρωματικοί δακτύλιοι δίδουν την αντίδραση και πολλοί διαφορετικοί καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς και διαφορετικές πηγές καρβοκατιόντων.

Το καρβοκατιόν δημιουργείται από αντίδραση ενός αλκυλοχλωριδίου με ένα καταλύτη οξύ κατά Lewis, όπως το AlCl_3 . Πιστεύεται ότι το AlCl_3 δρα βοηθώντας το αλκυλοχλωρίδιο να ιονισθεί. Ολόκληρος ο μηχανισμός Friedel – Crafts για την σύνθεση του κουμενίου δίδεται παρακάτω:



Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από τον αρωματικό δακτύλιο προσβάλλει το καρβοκατιόν, σχηματίζοντας ένα δεσμό C-C και ένα νέο ενδιάμεσο καρβοκατιόν. Απώλεια ενός πρωτονίου δίδει το ουδέτερο αρυλοπροϊόν. Καρβοκατιόντα που δημιουργούνται με διαφορετικό τρόπο, μπορούν επίσης να προσβληθούν από αρωματικούς δακτυλίους και να δώσουν αντίδραση Friedel – Crafts.

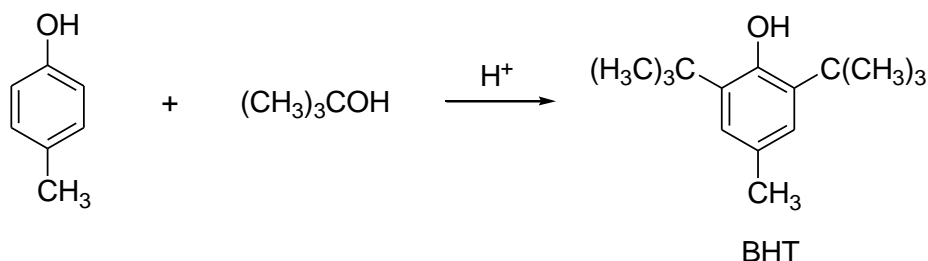
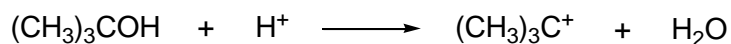
Η σύνθεση του cumene από βενζόλιο και προπένιο με μια όξινα καταλυόμενη Friedel – Crafts αντίδραση γίνεται ως εξής:



Επίσης καρβοκατιόντα που προέρχονται από αφυδάτωση αλκοολών με όξινο καταλύτη μπορούν να αλκυλώσουν αρωματικούς δακτυλίους. Δηλαδή, αρωματικοί δακτύλιοι μπορούν να

ακυλιωθούν αν αντιδράσουν με αλκοόλες παρουσία ισχυρού οξέος. Οι τριτοταγείς αλκοόλες είναι πολύ κατάλληλες.

Το γνωστό συντηρητικό για τρόφιμα BHT (βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο) μπορεί να παρασκευαστεί από ένα μίγμα π-μεθυλοφαινόλης και 2-μέθυλο-2-προπανόλης με ισχυρό οξύ. Το απαραίτητο ενδιάμεσο καρβοκατιόν προέρχεται από:

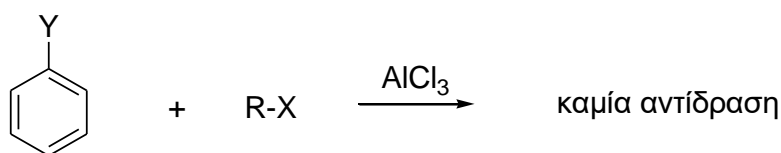


Οι ακυλιώσεις Friedel – Crafts γίνονται μόνο με ακυλαλογονίδια και όχι άρυλο- ή βινυλοαλογονίδια, διότι τα αντίστοιχα καρβοκατιόντα τους είναι ασταθή στις συνθήκες Friedel – Crafts.

Αδρανοποιημένοι αρωματικοί δακτύλιοι δεν δίδουν Friedel – Crafts αντιδράσεις, γιατί:

α) είναι φτωχοί ηλεκτρονιακά, και

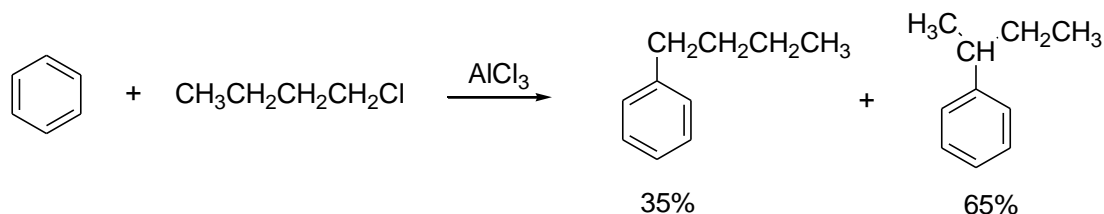
β) το ενδιάμεσο καρβοκατιόν που σχηματίζεται δεν είναι σταθερό.



Όταν Y = -NO₂, -CN, -SO₃H, -CHO, -COCH₃, -COOH, -COOCH₃, -N⁺R₃, (-NH₂, -NHR, -NR₂) σχηματίζουν αντίδραση οξέως βάσεως με όξινο καταλύτη, όπως AlCl₃ και αδρανοποιούνται

Πολλές φορές ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης (διαλύτη, θερμοκρασία κλπ) γίνεται εκλεκτική μετάθεση της ακυλοομάδας.

Παράδειγμα:

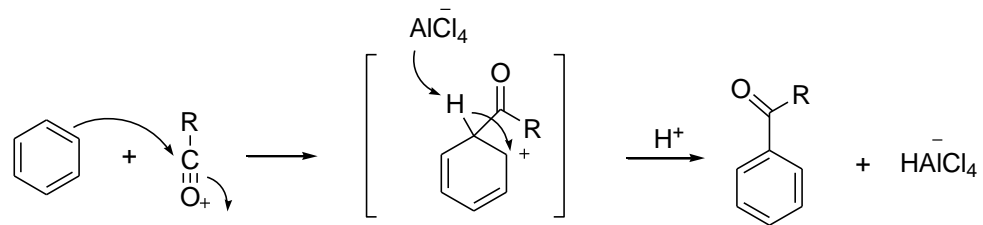
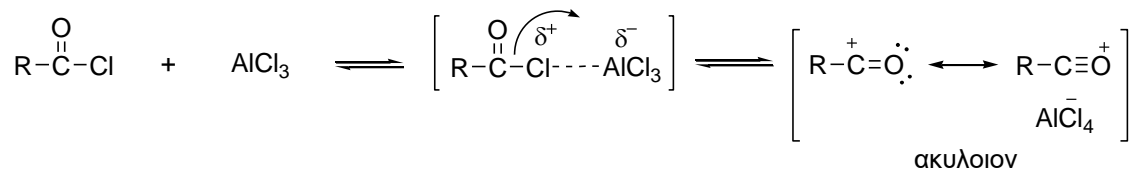


Γενικά αυτές οι μεταθέσεις γίνονται για την μετατροπή ασταθών καρβοκατιόντων σε σταθερότερα και έχουν σαν αποτέλεσμα σχηματισμό προϊόντων Friedel – Crafts.

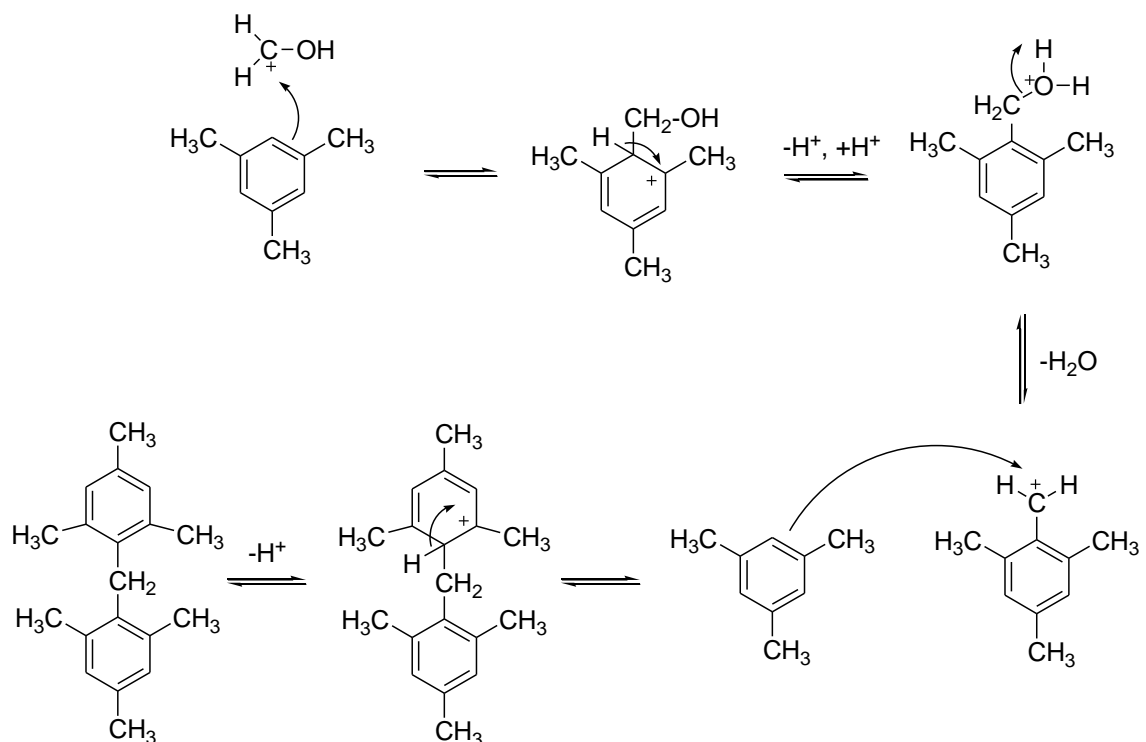
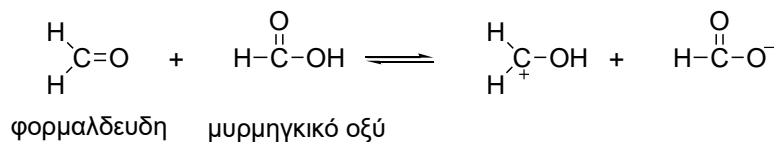
Όταν γίνεται η ακυλίωση, μπορεί να γίνει και η ακυλίωση Friedel – Crafts.



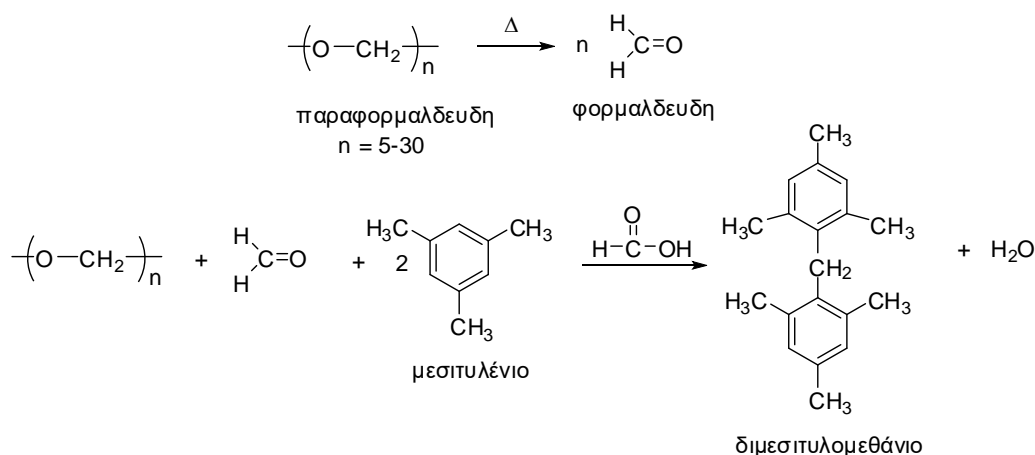
Ο μηχανισμός είναι αντίστοιχος με της ακυλίωσης όπου στη θέση του καρβοκατιόντος δημιουργείται ένα ενδιάμεσο ακυλοϊόν.



Στο πείραμα που θα ακολουθήσει θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση της φορμαλδεΐδης με μεσιτυλένιο παρουσία μυρμηγκικού οξέος. Η αντίδραση αυτή ανακαλύφθηκε από τον Bayer το 1872 και μοιάζει με την αντίδραση παρασκευής DDT.



Σε αντιδράσεις αυτού του τύπου χρησιμοποιείται η παραφορμαλδεΐδη, ένα πολυμερές που αποσυντίθεται αμέσως σε φορμαλδεΐδη.



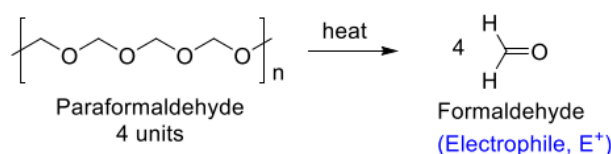
Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης του πειράματος: 4 ώρες

Ένωση	M.B.	Βάρος ή όγκος	mmol	σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
παραλδεΐδη		0,2g			163-165	
μυρμηκικό οξύ	46,03	1,2ml		100-101	8,2-8,4	1,220
μεσιτυλένιο	120,20	2,7ml	20	162-164	-45	0,864

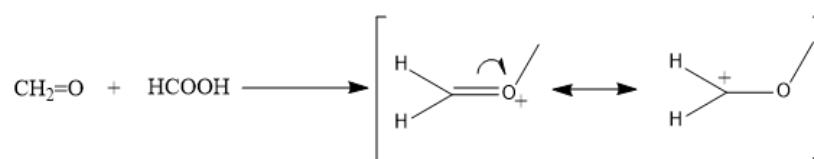
1. Σε σφαιρική φιάλη των 25 mL εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται: 0.2 gr paraformaldehyde (CH₂O)_n και 1,2 mL HCOOH (από εστία 9 με σφαιρική εντός ποτηριού ζέσεως). Το HCOOH είναι πολύ τοξικό!

2. Σκουπίζεται προσεκτικά η σφαιρική εξωτερικά. Προσαρμόζεται ψυκτήρας για βρασμό! Η σφαιρική τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στην με θέρμανση και υπό ήπια ανάδευση

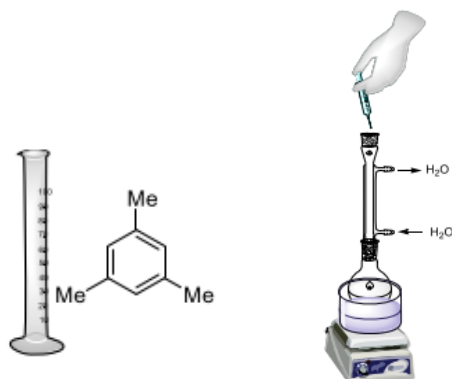
3. Αφήνουμε το μίγμα της αντίδρασης να θερμαίνεται για 7 λεπτά και στην συνέχεια θα προχωρήσουμε στην προσθήκη του επόμενου αντιδραστήριου που είναι το μεσιτυλένιο. Αυτό γίνεται για να παραχθεί στο μίγμα της αντίδρασης η φορμαλδεΐδη με θερμική διάσπαση του πολυμερούς, όπως φαίνεται παρακάτω



η παρουσία του μεθανικού οξέος δημιουργεί το δραστικό ηλεκτρονιόφιλο για την επίτευξη της αντίδρασης που θα ακολουθήσει



4. Στην συνέχεια παραλαμβάνονται με κύλινδρο των 10 ml (από την απαγωγό 9) 2,7 ml μεσιτυλένιο, το οποίο προστίθεται στην σφαιρική φιάλη με προσοχή και την χρήση πιπέτας παστέρ από την κορυφή του ψυκτήρα, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Σημ. Το μεσιτυλένιο είναι αρωματική ένωση και το χειριζόμαστε με προσοχή. Το κυλινδράκι ξεπλένεται με αιετόνη και αδειάζεται στα οργανικά μη χλωριωμένα απόβλητα

5. Κατόπιν ρυθμίζεται η θερμοκρασία στο 3, έχοντας πάντα ήπια ανάδευση για να μην έχουμε απώλειες μεθανάλης. Θα ακολουθήσει βρασμός για 1,5 hr. Παράλληλα πάνω στην θερμομαντική πλάκα τοποθετείται ποτήρι ζέσης με 35 ml NaOH 5% w/v.

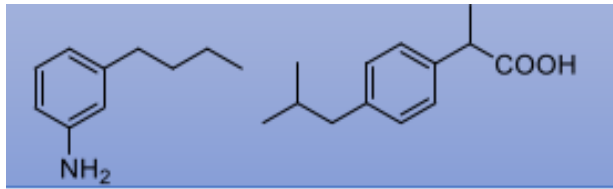
6. Μετά το πέρας της θέρμανσης το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης (με προσοχή) μεταφέρεται θερμό στο ποτήρι ζέσης που περιέχει το NaOH (το κρατάμε από το clamp). Αυτό γίνεται για την εξουδετέρωση της περίσσειας του μεθανικού οξέος αλλά παράλληλα της μεταβολής της πολικότητας του διαλύματος ώστε να πέσει ως ίζημα το προϊόν της αντίδρασης το **διμεσιτυλομεθάνιο**.

Τα υπολείμματα στην σφαιρική εκπλένονται με 2x3 ml 2-προπανόλης και μεταφέρονται και αυτά στο ποτήρι με το NaOH.

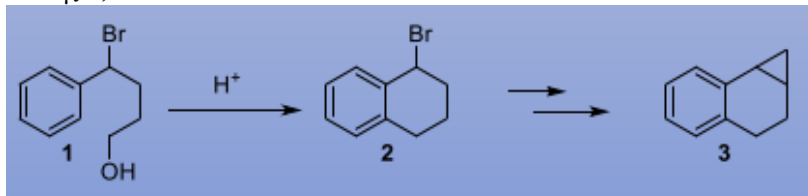


7. Στην συνέχεια το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε ηρεμία μέχρι περίπου θερμ. δωματίου (~ 10 min). Η ψύξη συνεχίζεται με υδατόλουτρο και παγόλουτρο και ακολουθεί διήθηση υπό κενό. Γίνονται 2 εκπλύσεις με κρύα 2-προπανόλη και στην συνέχεια το ίζημα μένει υπό υψηλό κενό 10 min για ξήρανση

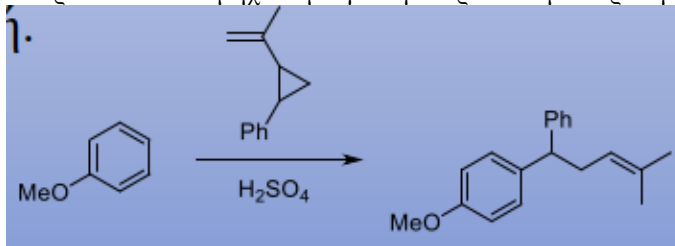




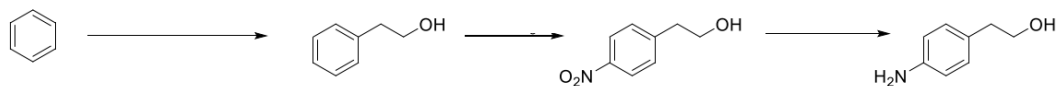
8. Κατεργασία της ένωσης 1 με κάποιο πρωτικό οξύ οδηγεί στην ένωση 2. Προτείνεται έναν μηχανισμό για την μετατροπή αυτή. Τι αντιδραστήρια θα χρησιμοποιήσετε για την σύνθεση της ένωσης 3;



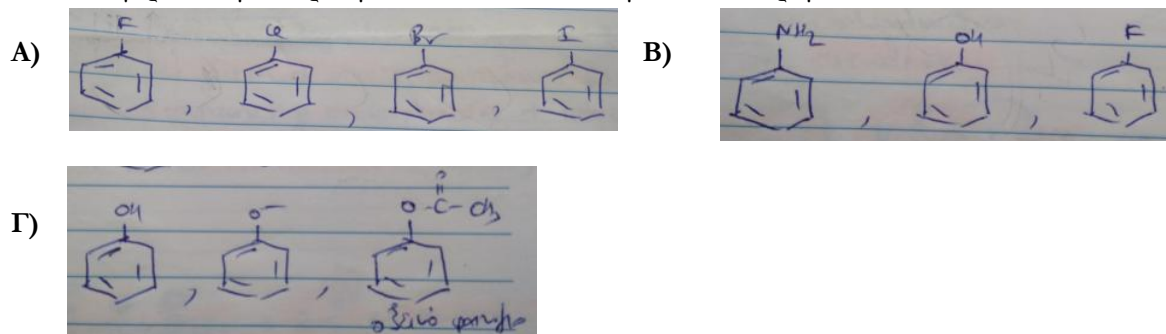
9. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την παρακάτω μετατροπή.



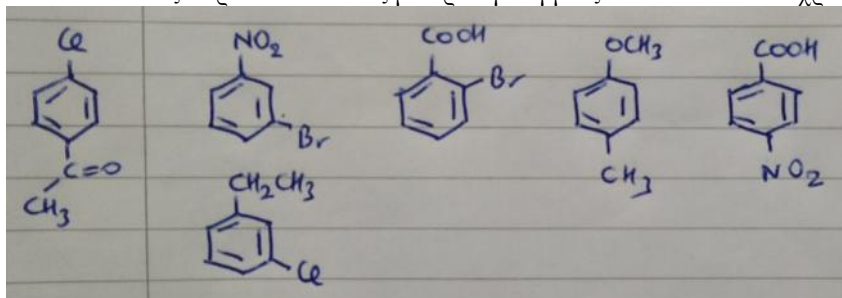
10. Δώστε τα αντιδραστήρια για κάθε βήμα της επόμενης μετατροπής



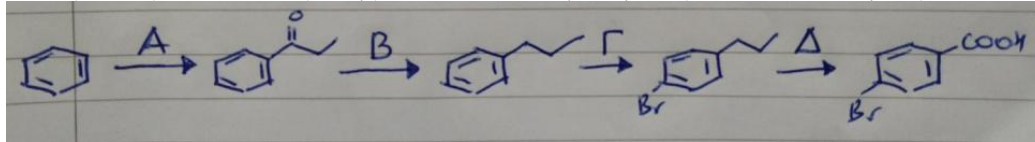
11. Να συγκρίνετε την επίδραση του κάθε υποκαταστάτη πάνω στον αρωματικό δακτύλιο



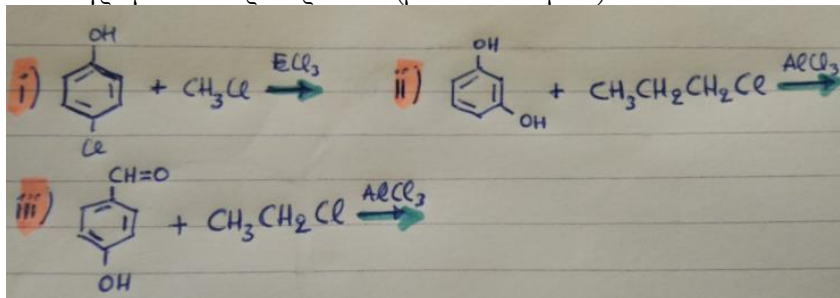
12. Συνθέστε τις παρακάτω ενώσεις με πρώτη ύλη βενζόλιο και ότι άλλο χρειάζεστε



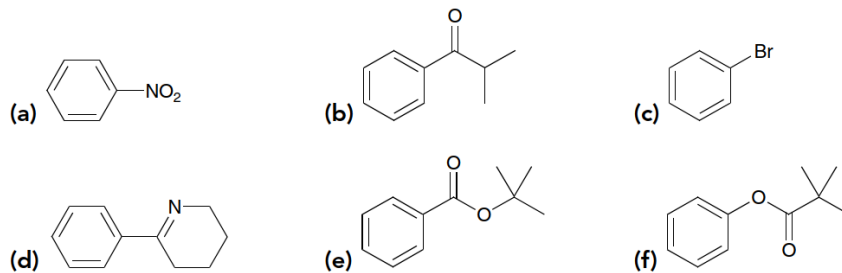
13. Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια Α, Β, Γ και Δ για την παρακάτω συνθετική πορεία



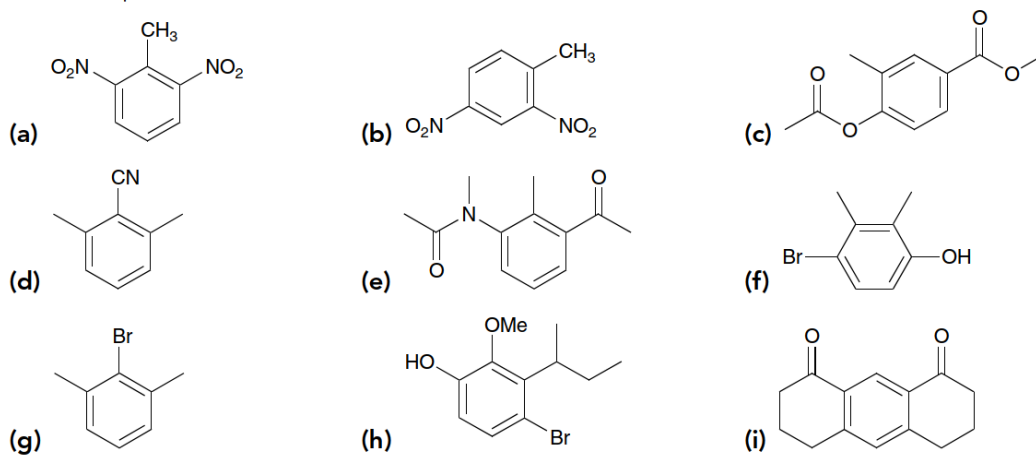
14. Να γραφούν τα κύρια προϊόντα (μονοαλκυλιωμένα)



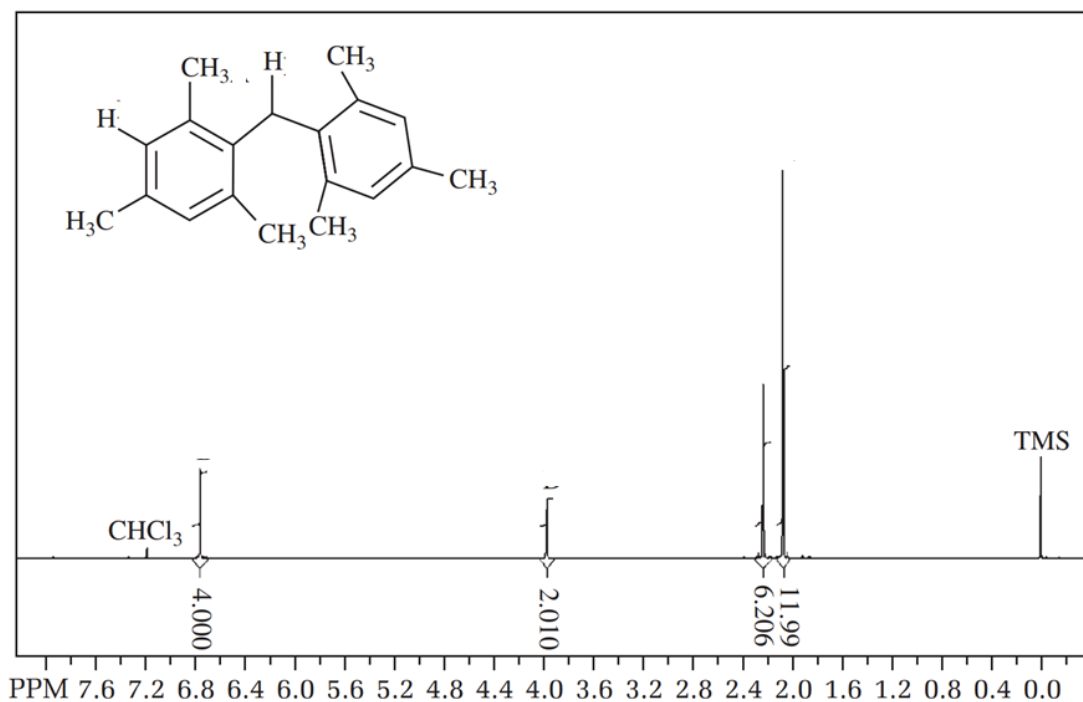
15. Για κάθε μία από τις ακόλουθες ενώσεις να προβλεφθεί εάν ο δακτύλιος είναι ενεργοποιημένος ή μη ενεργοποιημένος σε σχέση με ένα βενζολικό δακτύλιο όσον αφορά την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση όπως επίσης που προβλέπεται να οδηγηθεί κυρίως η υποκατάσταση



16. Για κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις σε ποια θέση του αρωματικού συστήματος πιστεύεται ότι είναι πιθανότερο να συμβεί μια αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση;



17. Σχεδιάστε τη δομή του διμεσιτυλομεθανίου, και αντιστοιγήστε στο φάσμα NMR του όλα τα υδρογόνα που είναι ισοδύναμα. Τα 2 μεθύλια διαφέρουν μεταξύ τους κατά 0,15 ppm



18. Με πρώτη ύλη βενζόλιο και χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε άλλα απαραίτητα αντιδραστήρια της επιλογής σας, σχεδιάστε μια σύνθεση για καθεμία από τις παρακάτω ενώσεις (μερικά από αυτά τα προβλήματα πιθανόν να έχουν περισσότερες από μία εύλογες απαντήσεις).

