

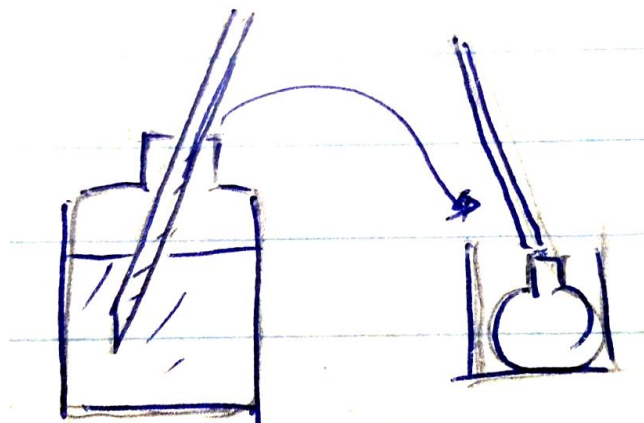
Δομή της παρουσίασης

1. Πειραματική διαδικασία
 - α. Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης
 - β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης
2. Σχήμα αντίδρασης - μηχανισμός
3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση
- παραδείγματα

1. Πειραματική διαδικασία: 1α. Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης

Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml τοποθετείται μαγνητάκι και στην συνέχεια: Ζυγίζονται 0,2 gr παραφορμαλδεΰδης [$(\text{CH}_2\text{O})_v$] και προστίθενται στην σφαιρική.

Κατόπιν πηγαίνετε στην εστία 9 με την σφαιρική μέσα σε ποτήρι ζέσεως και λαμβάνετε 1,2 ml HCOOH , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

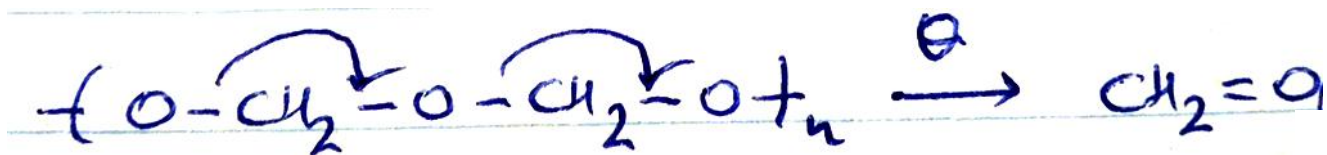


Στη συνέχεια, αφού σκουπισθεί καλά η σφαιρική (εάν τυχόν έχει υγρασία ή βρωμιά), στήνεται η πειραματική διάταξη: Τοποθετούμε ελαιόλουτρο σε θερμαντική πλάκα, στηρίζουμε την σφαιρική στο ύψος του λαιμού και προσαρμόζουμε κάθετο ψυκτήρα.

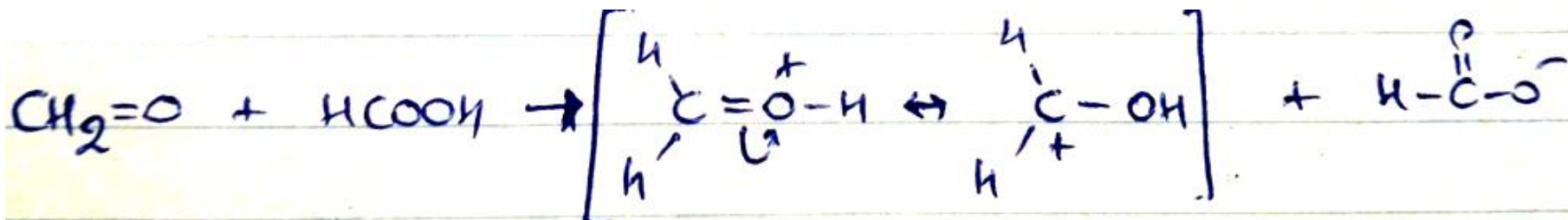
Η θέρμανση τίθεται αρχικά στο 5 και με ήπια ανάδευση.

1. Πειραματική διαδικασία: 1α. Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης

Αφήνουμε το μίγμα της αντίδρασης να θερμαίνεται για 7 λεπτά.
Η θέρμανση γίνεται για να παραχθεί στο μίγμα της αντίδρασης η φορμαλδεΰδη μέσω θερμικής διάσπασης του πολυμερούς, όπως φαίνεται παρακάτω:



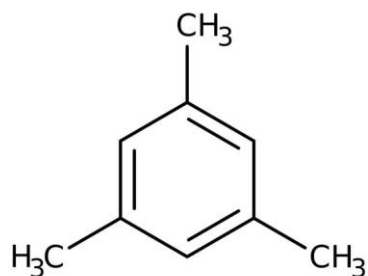
Επίσης η παρουσία του μεθανικού οξέος δημιουργεί το δραστικό ηλεκτρονιόφιλο για την επίτευξη της αντίδρασης που θα ακολουθήσει



1. Πειραματική διαδικασία: 1α. Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης

Στη συνέχεια παραλαμβάνονται με κύλινδρο των 10 ml από τον απαγωγό 9 2,7 ml μεσιτυλένιο, το οποίο προστίθεται στην σφαιρική φιάλη με προσοχή με τη 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 ακετόνη και αδειάζεται στα αρωματικά απόβλητα



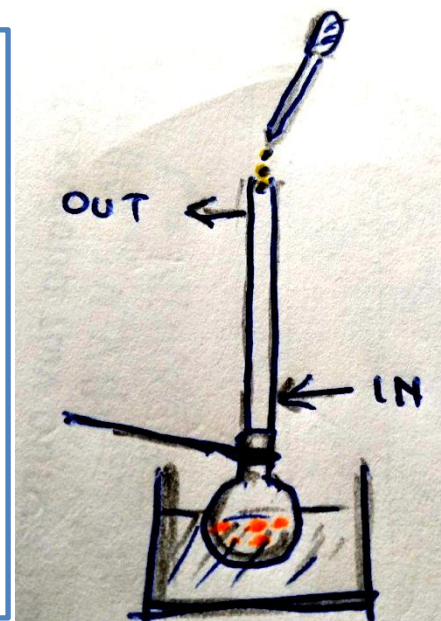
Κατόπιν ρυθμίζουμε την θερμοκρασία στο 3, έχοντας πάντα ήπια ανάδευση για να μην έχουμε απώλειες μεθανάλης.

Θα ακολουθήσει βρασμός για 1,5 hr.

Επιπλέον, πάνω στην θερμαντική πλάκα τοποθετούνται ποτήρια ζέσεως με:

I. 35 ml NaOH 5% w/v και

II. 10 ml νερό να ζεσταίνονται



1. Πειραματική διαδικασία: 1β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης

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.

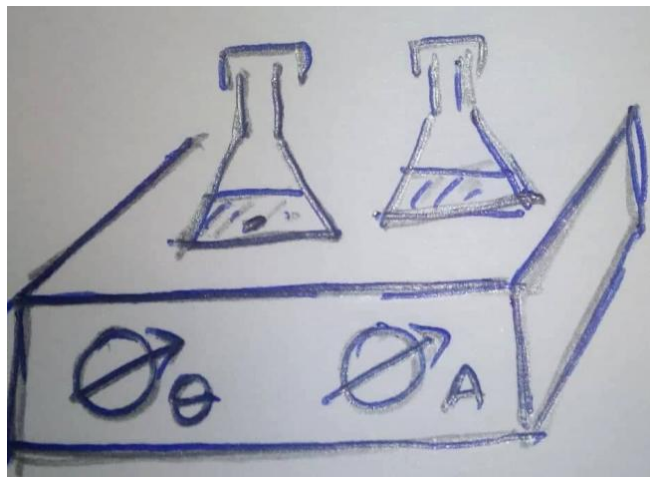
Στη συνέχεια το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε ηρεμία μέχρι περίπου θερμ. δωματίου (~ 10 min). Η ψύξη συνεχίζεται με υδατόλουτρο και παγόλουτρο και ακολουθεί διήθηση υπό κενό.

Γίνονται 2 εκπλύσεις με κρύα 2-προπανόλη και στην συνέχεια το ίζημα μένει υπό υψηλό κενό 10 min για ξήρανση.



1. Πειραματική διαδικασία: 1β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης

ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ



Χρησιμοποιούνται δύο **50άρες κωνικές φιάλες**.

Στην πρώτη προστίθεται το στερεό μαζί με

μαγνητάκι και **5 ml διαλύτη 2-προπανόλη :**

τολουόλιο 3:1

Στη δεύτερη (ρεζέρβα) **5 ml διαλύτη ως ρεζέρβα**

Γρήγορη διαδικασία με προσθήκη ζεστού διαλύτη από τη ρεζέρβα (εφόσον απαιτείται) και με προσοχή να μην πέσει διαλύτης στην θερμαντική πλάκα

ΨΥΞΗ: α) βρεγμένο χαρτί, β) υδατόλουτρο, γ) παγόλουτρο (15°)

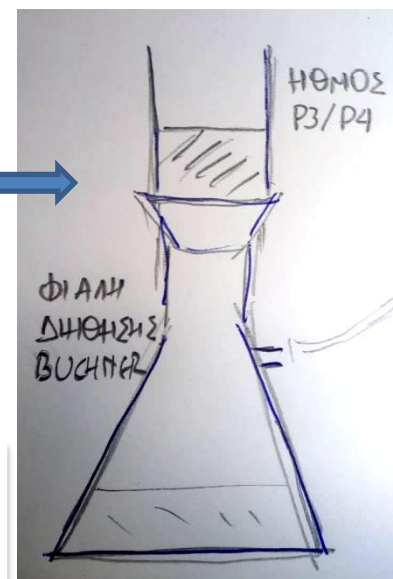
ΔΙΗΘΗΣΗ ξανά υπό κενό

Τρεις εκπλύσεις με κρύα 2-προπανόλη.

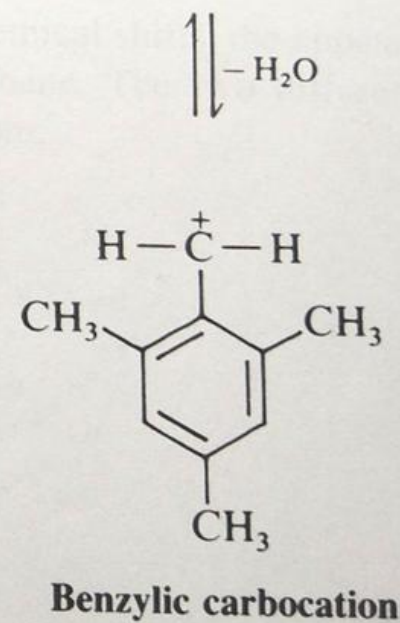
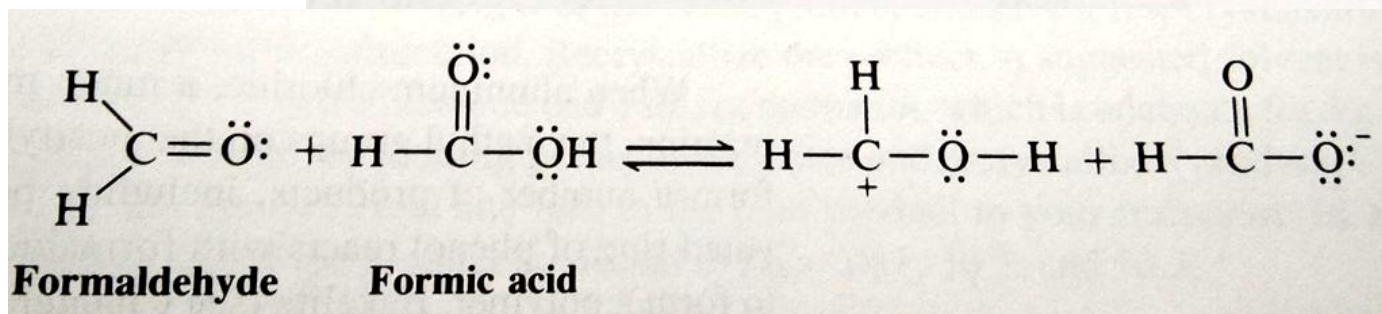
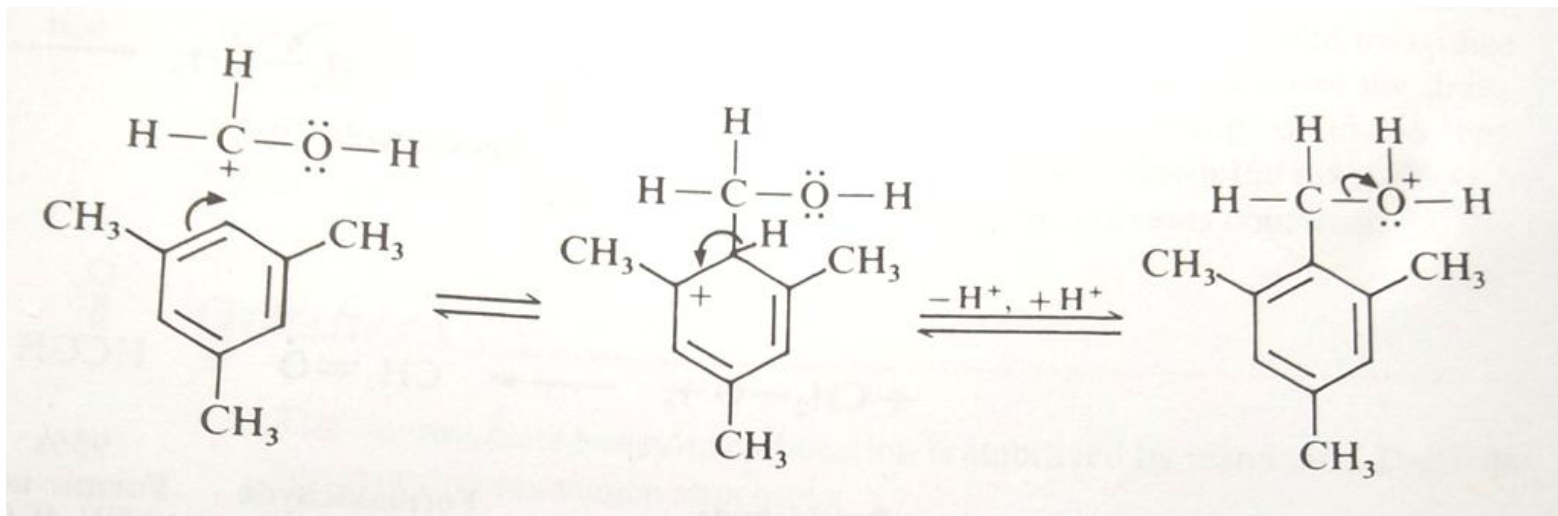
Υπό κενό για 5 min για ξήρανση

ΞΗΡΑΝΣΗ φούρνος έως σταθερό βάρος (<0,05 gr)

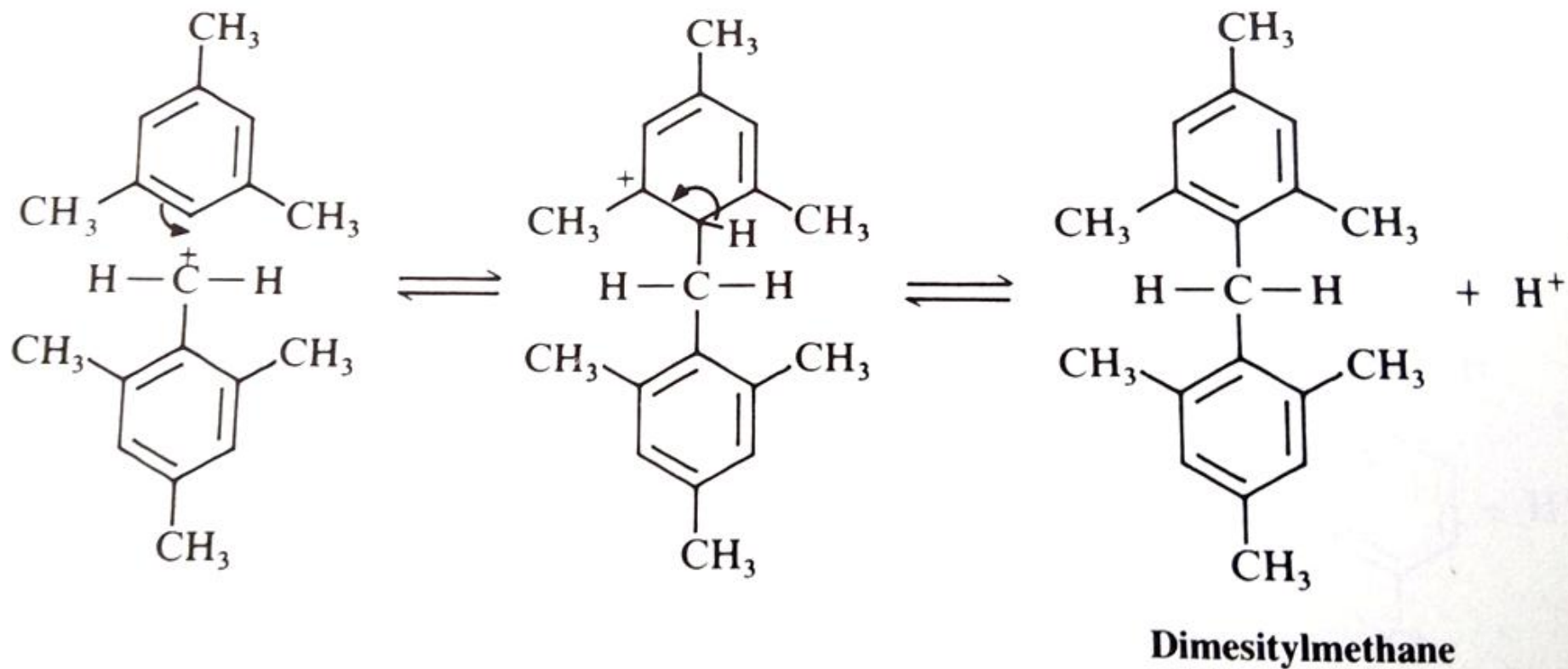
ΠΑΡΑΔΟΣΗ σε φάκελο (Ημερομηνία/ομάδα-υποομάδα/χημική ουσία)



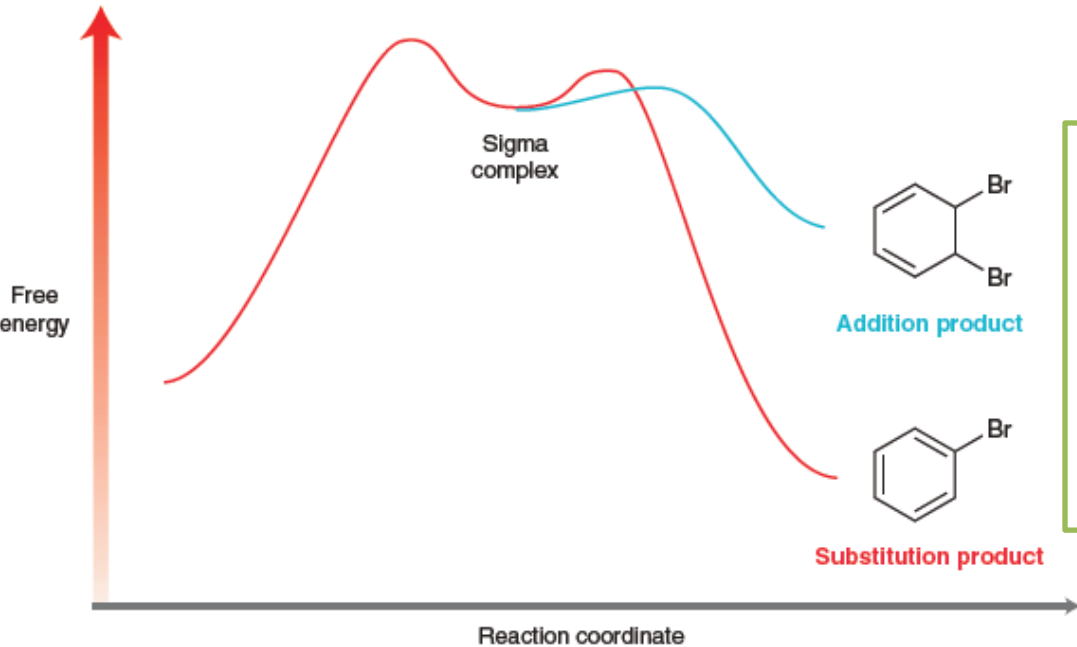
2. Σχήμα αντίδρασης - Μηχανισμός



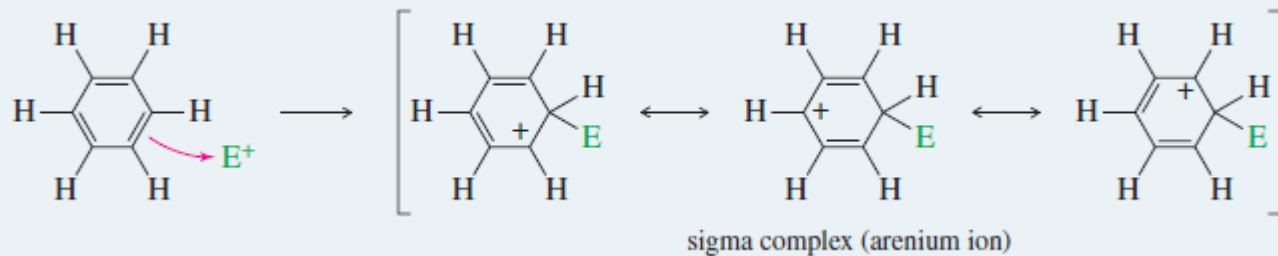
2. Σχήμα αντίδρασης - Μηχανισμός



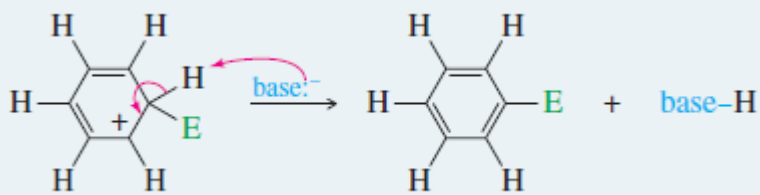
2. Σχήμα αντίδρασης - Μηχανισμός



Δομικά, το ενδιάμεσο μοιάζει με τη **Μεταβατική Κατάσταση (Μ.Κ.)** με αποτέλεσμα όσο σταθεροποιείται, τόσο περισσότερο σταθεροποιείται και η **Μ.Κ.**, άρα η αντίδραση προχωρά πιο γρήγορα



1^ο Βήμα: δημιουργία ενδιαμέσου

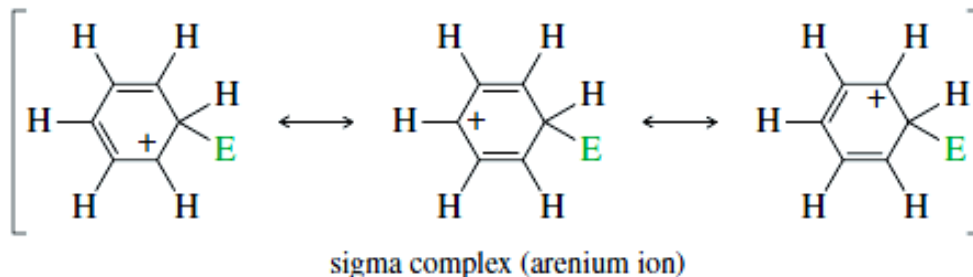


2^ο Βήμα: αποκατάσταση αρωματικότητας
Το B δρα ως βάση και όχι ως πυρηνόφιλο (γεγονός που θα οδηγούσε σε προσθήκη και άρα οριστική απώλεια αρωματικότητας)

2. Σχήμα αντίδρασης μηχανισμός

1^ο βήμα ενδόθερμο: Είναι το καθοριστικό για την αντίδραση

Προκειμένου να ξεπερασθεί η υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται κατά το πρώτο βήμα σε μια αντίδραση ΑΕΥ, το ηλεκτρονιόφιλο πρέπει να είναι **δραστικό**



Σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο που

1. Έχει κάποια σταθεροποίηση λόγω «αλλυλικών» δομών συντονισμού (+)
όμως
2. Αποσταθεροποιείται λόγω απώλειας της αρωματικότητας (-)

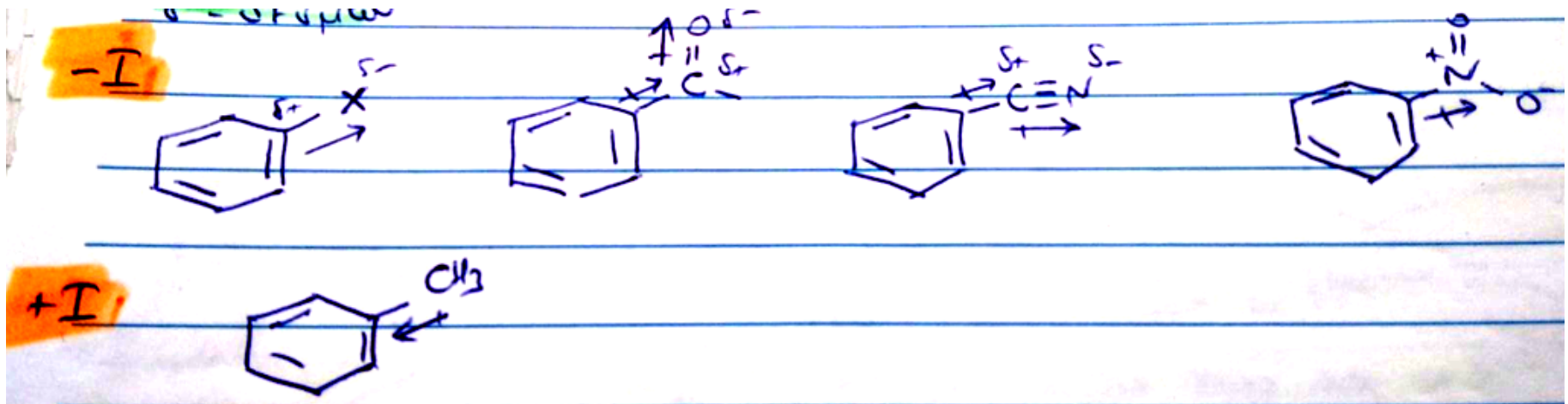
Υποκαταστάτες στον αρωματικό δακτύλιο που **προσφέρουν ηλεκτρόνια μέσω +I ή +R** φαινομένου αυξάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του βενζολικού δακτυλίου άρα και την ικανότητα πυρηνόφιλης προσβολής στο ηλεκτρονιόφιλο.

Επίσης δρουν και στο ενδιάμεσο σταθεροποιώντας το (→ σταθεροποίηση και Μεταβατικής Κατάστασης)

3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα

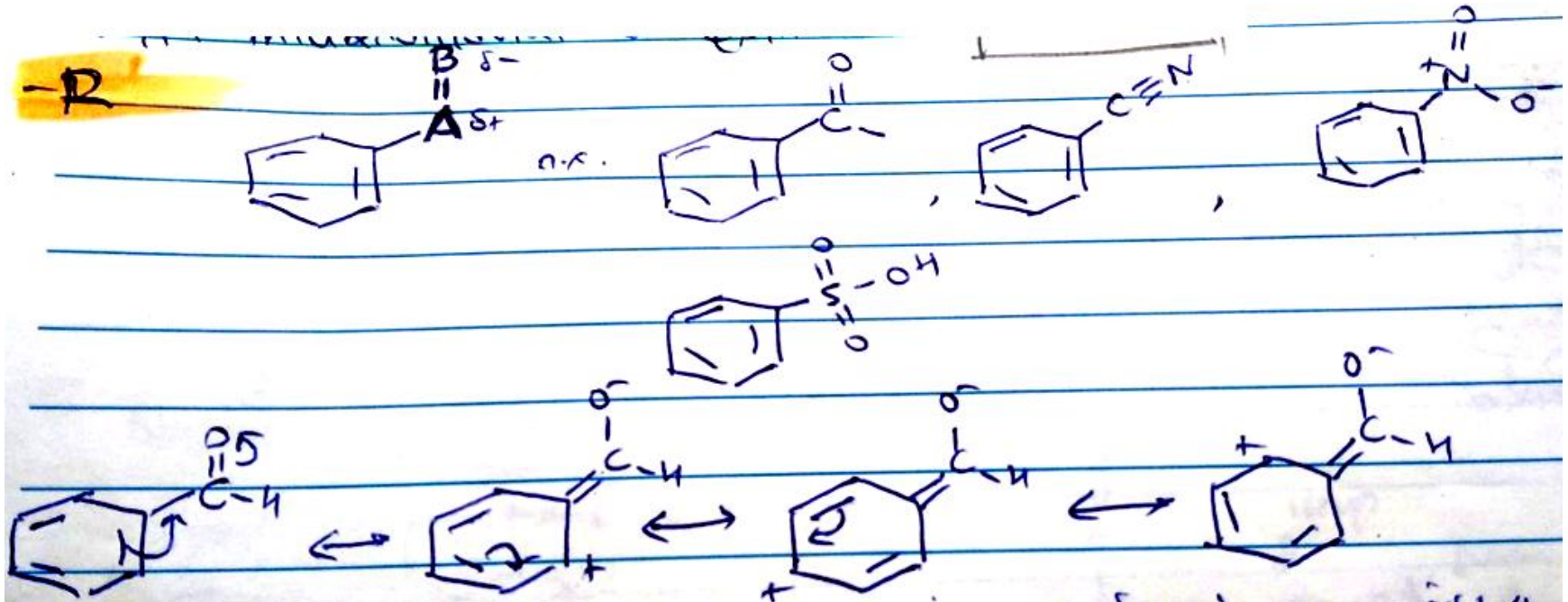
Ηλεκτρονικά φαινόμενα μέσω των οποίων καθορίζεται η επίδραση των υποκαταστατών

Επαγωγικό φαινόμενο (I) : προκαλείται από την διαφορά ηλεκτραρνητικότητας και εκδηλώνεται μέσω των σ-δεσμών. Με την απόσταση φθίνει σημαντικά



3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα

Συζυγιακό φαινόμενο (R) : προκαλείται από την αλληλοεπικάλυψη p-τροχιακών και εκδηλώνεται μέσω π-δεσμών. Το πόσο ισχυρό είναι εξαρτάται από το πόσο καλά επικαλύπτονται τα τροχιακά (μέγεθος)



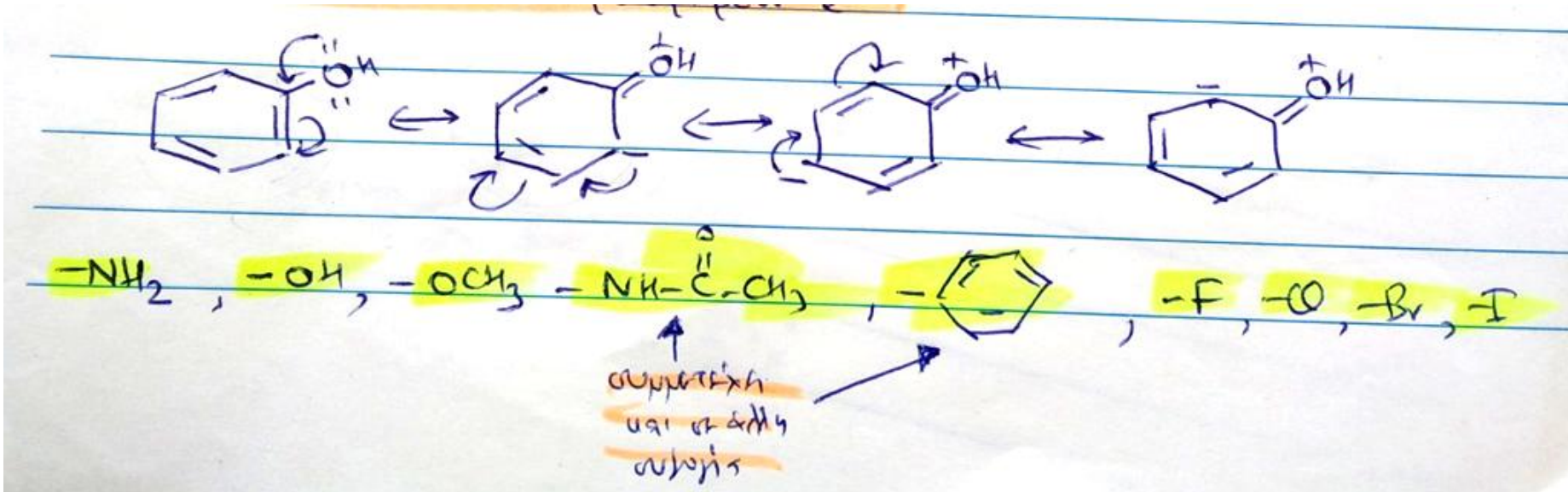
-R υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια

Αφαίρεση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τον αρωματικό δακτύλιο μέσω των π-δεσμών που γίνεται κυρίως στις θέσεις -ο και -p

3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα

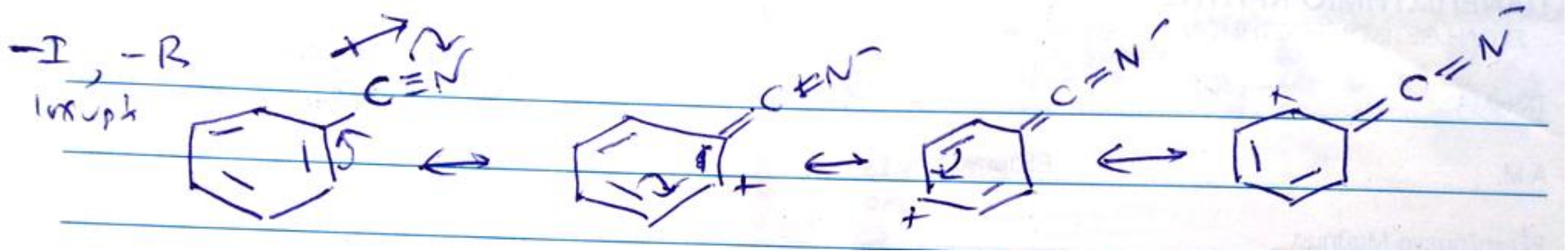
+R υποκαταστάτες που προσφέρουν ηλεκτρόνια

Η αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας προς τον αρωματικό δακτύλιο μέσω των π-δεσμών γίνεται κυρίως στις θέσεις -ο και -p

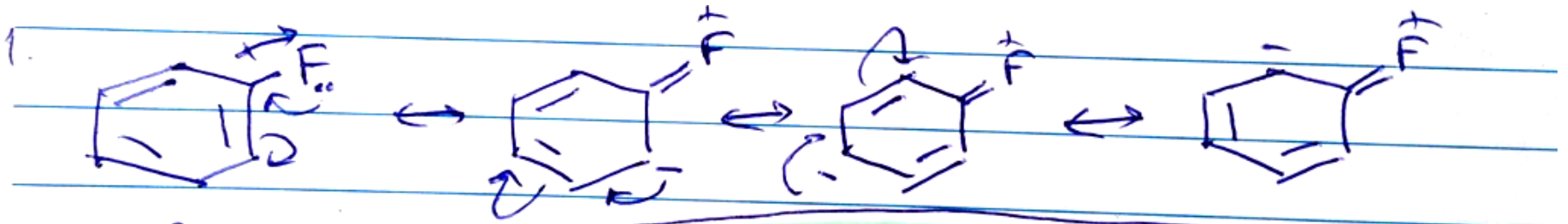


3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα

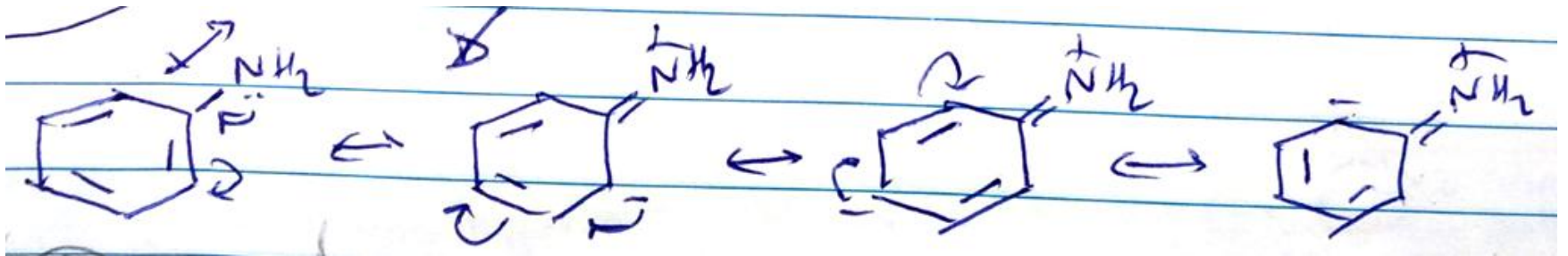
Τα φαινόμενα (I, R) είναι ανεξάρτητα και μπορεί να δρουν συνεργιστικά όπως πχ με το κυάνιο:



Ή ανταγωνιστικά όπως πχ με τα αλογόνα:

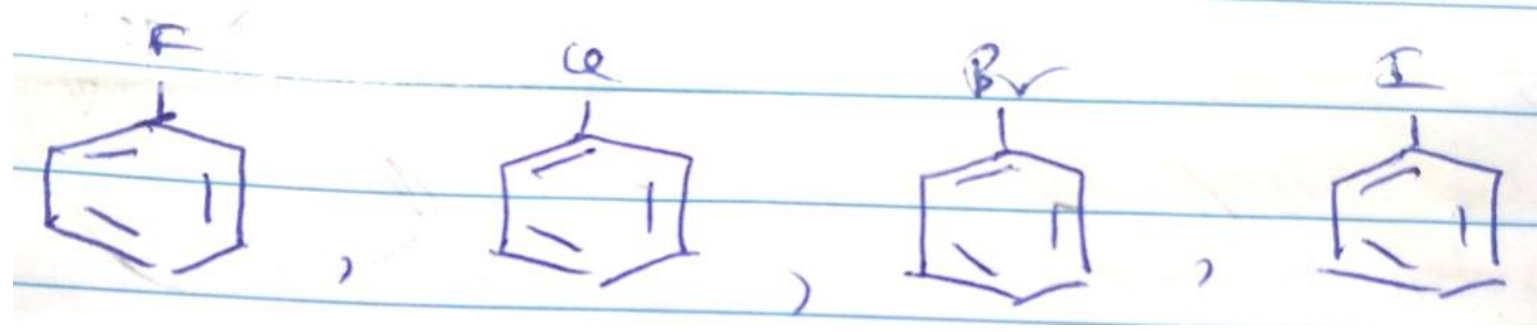


Ή την αμινομάδα:

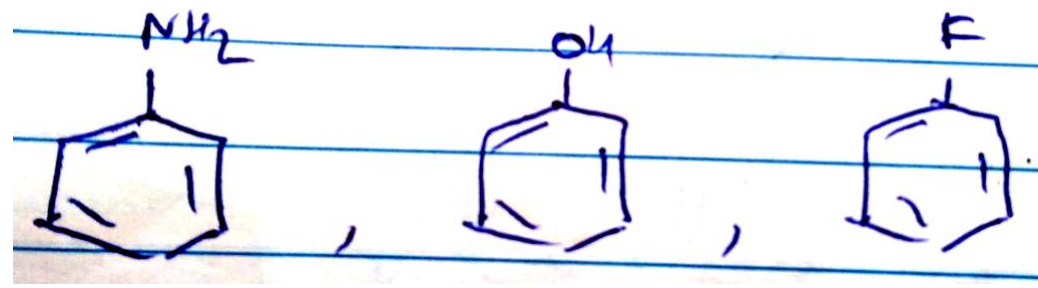


3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα

1

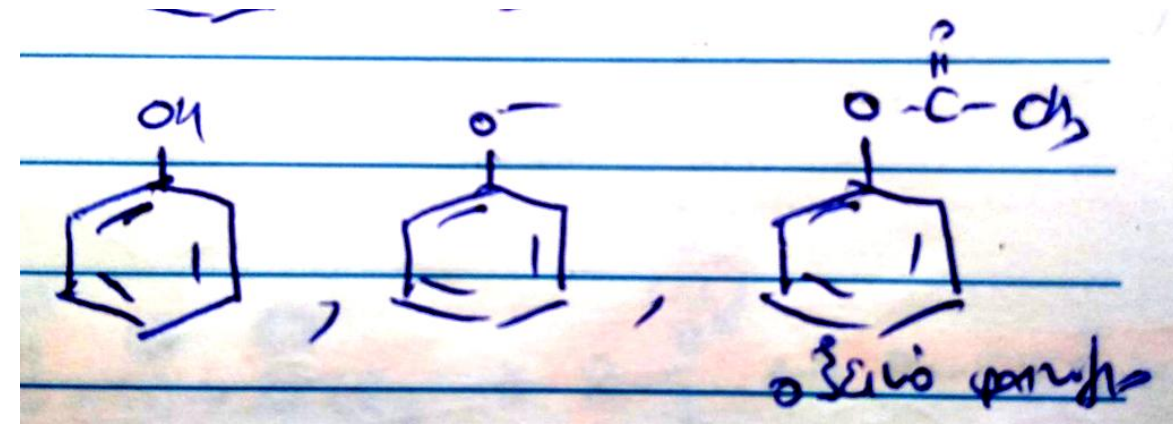


2



Να συγκρίνετε την επίδραση του κάθε υποκαταστάτη πάνω στον αρωματικό δακτύλιο

3

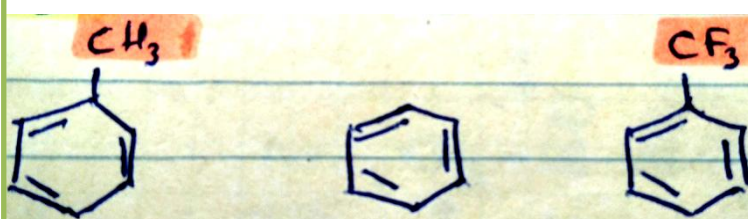


3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα

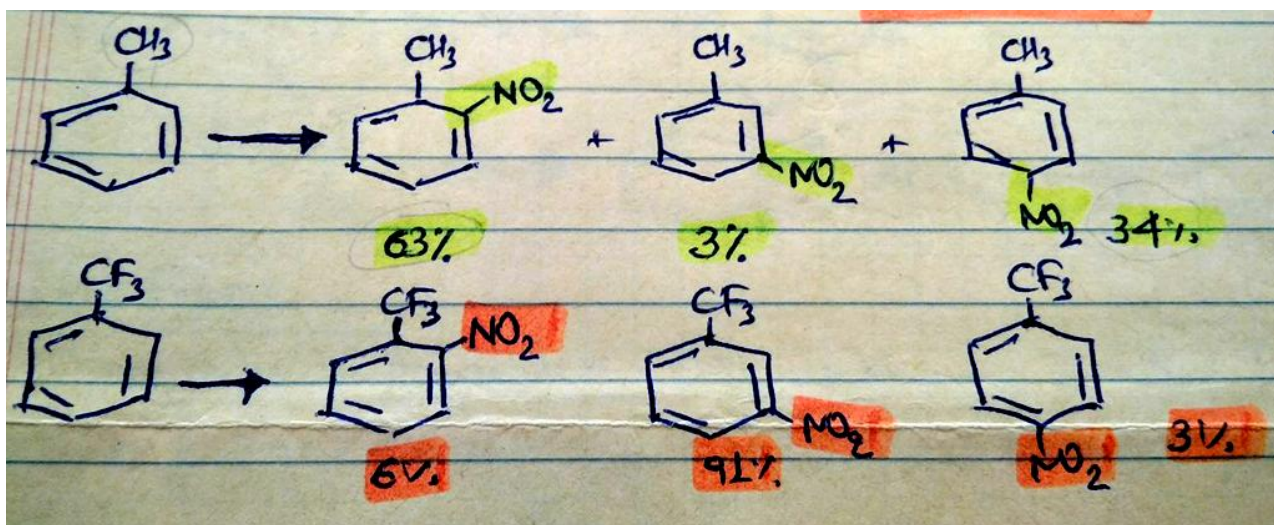
Επίδραση του υποκαταστάτη στην αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση:

1. Στην ταχύτητα της αντίδρασης
2. Στην τοποεκλεκτικότητα (προσανατολισμό θέσης υποκατάστασης)

Τολουόλιο 25 φορές πιο δραστικό στην νίτρωση σε σχέση με το βενζόλιο



Τριφθόρομεθυλο βενζόλιο, 40K φορές λιγότερο δραστικό από το βενζόλιο

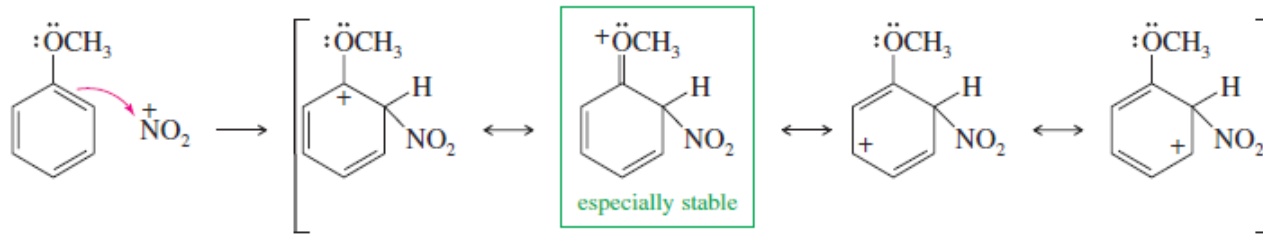


Οδηγεί σε -o, -p υποκατάσταση

Οδηγεί σε -m υποκατάσταση

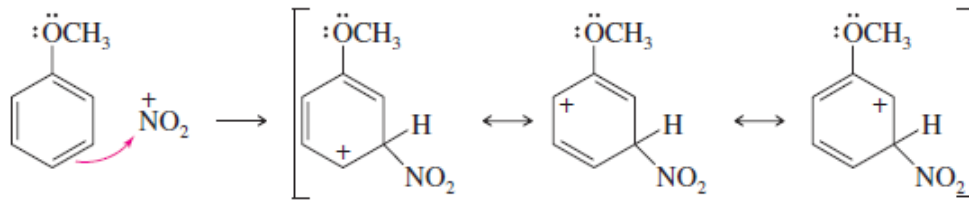
3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα

Ortho attack

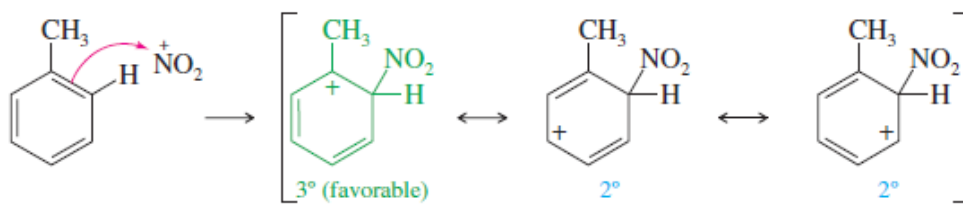


Υποκαταστάτες που ενεργοποιούν οδηγούν σε -o, -p

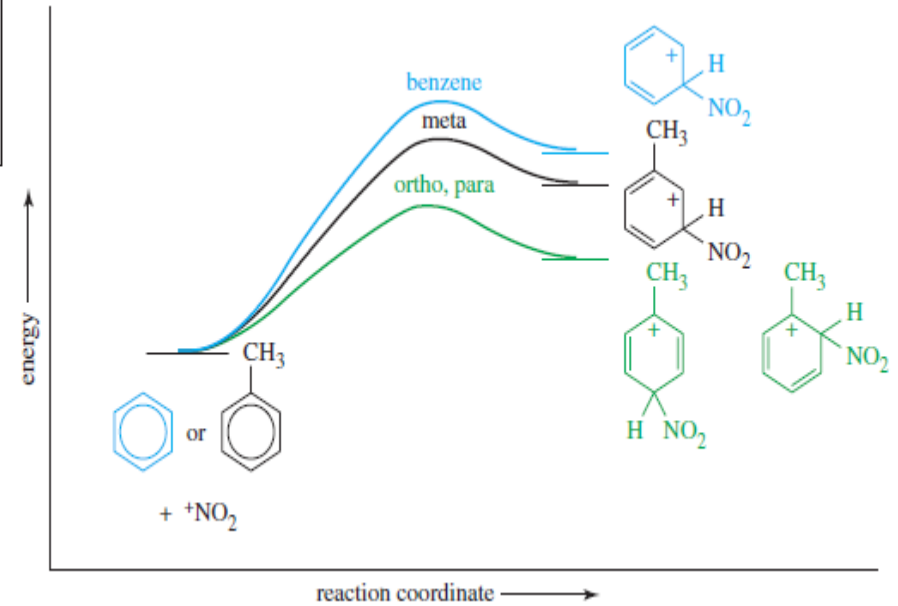
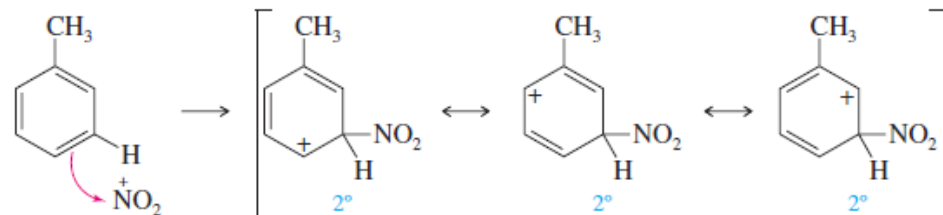
Meta attack



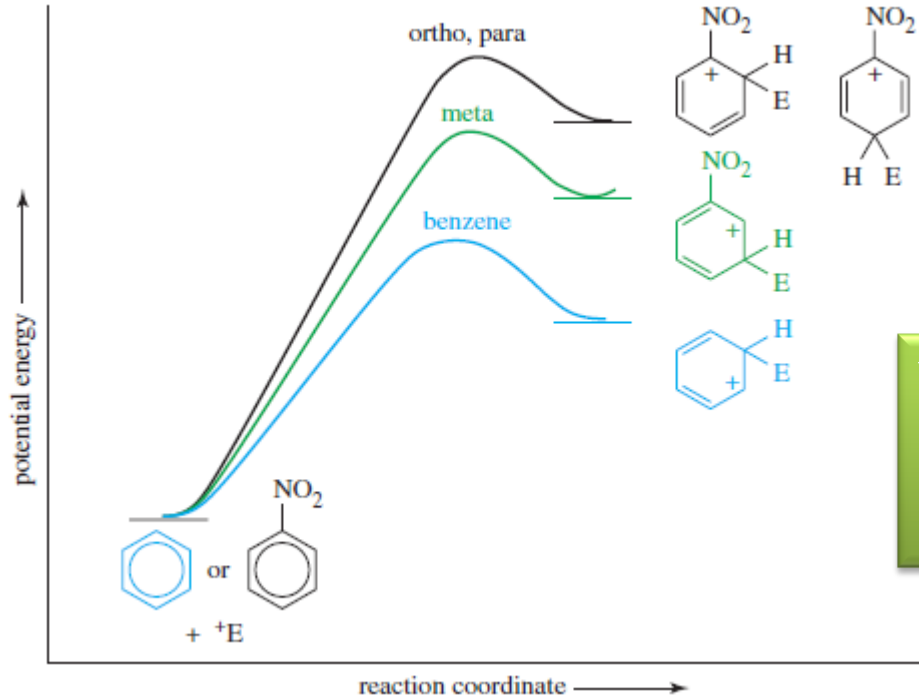
Ortho attack



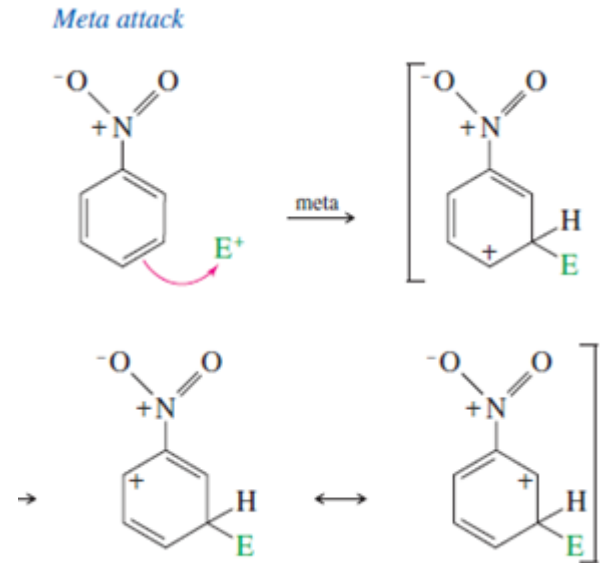
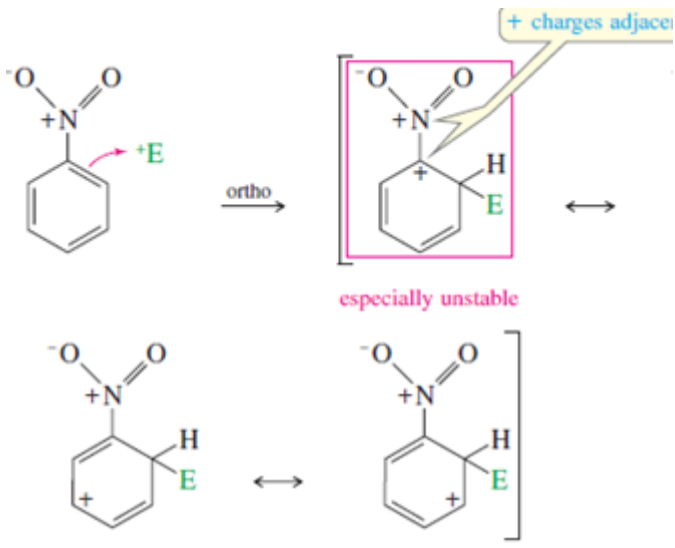
Meta attack



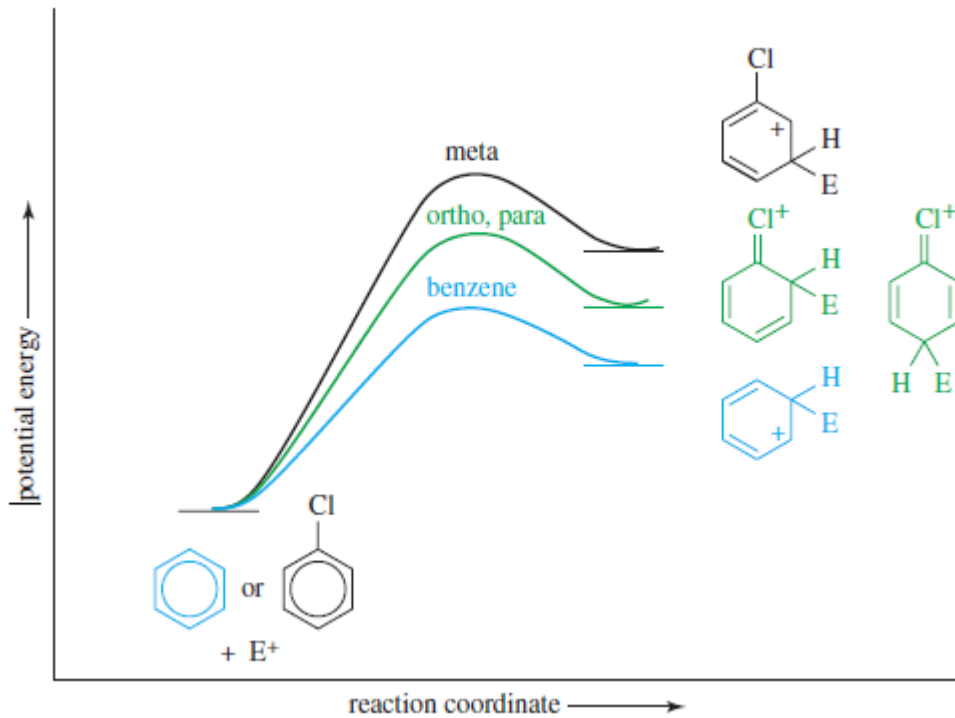
3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα



Υποκαταστάτες που απενεργοποιούν οδηγούν σε -m

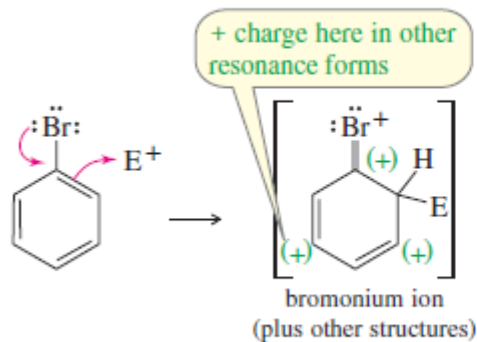


3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα

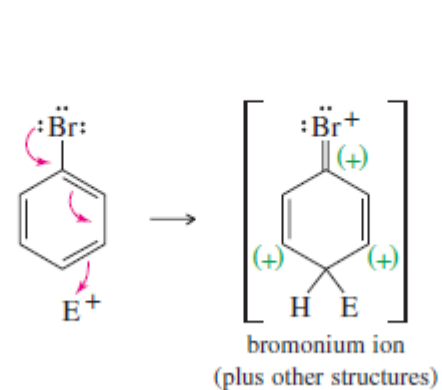


Τα αλογόνα απενεργοποιούν αλλά οδηγούν σε -o, -p

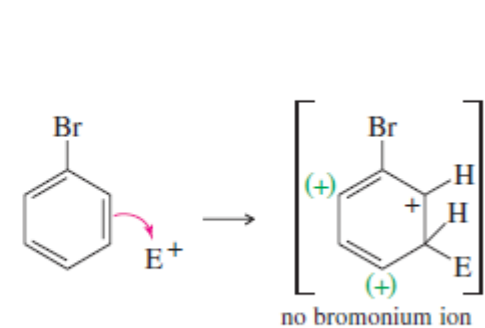
Ortho attack



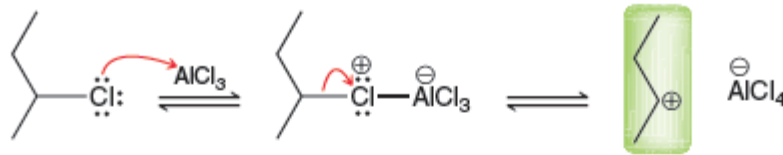
Para attack



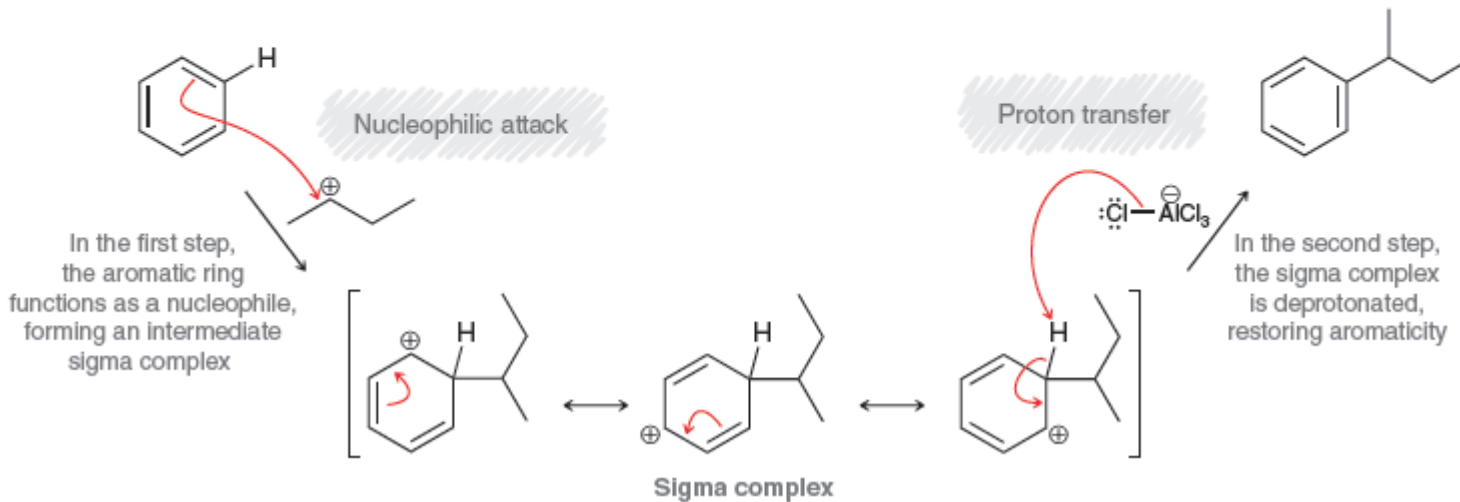
Meta attack



3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα

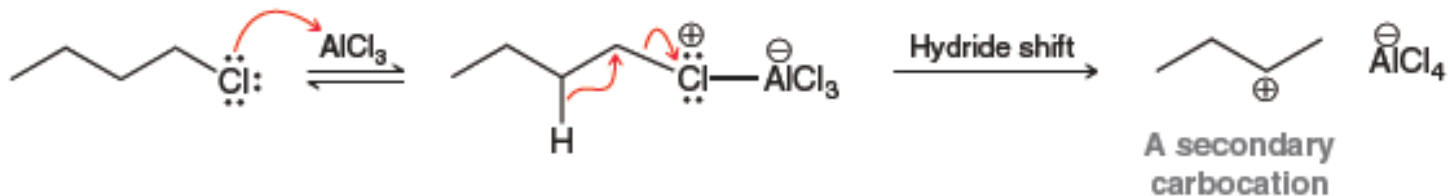


Friedel-Crafts Αλκυλίωση

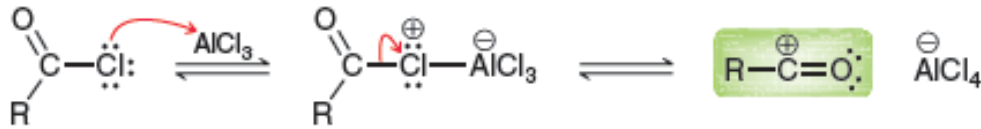


Περιορισμοί/Μειονεκτήματα:

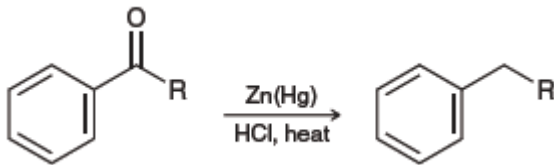
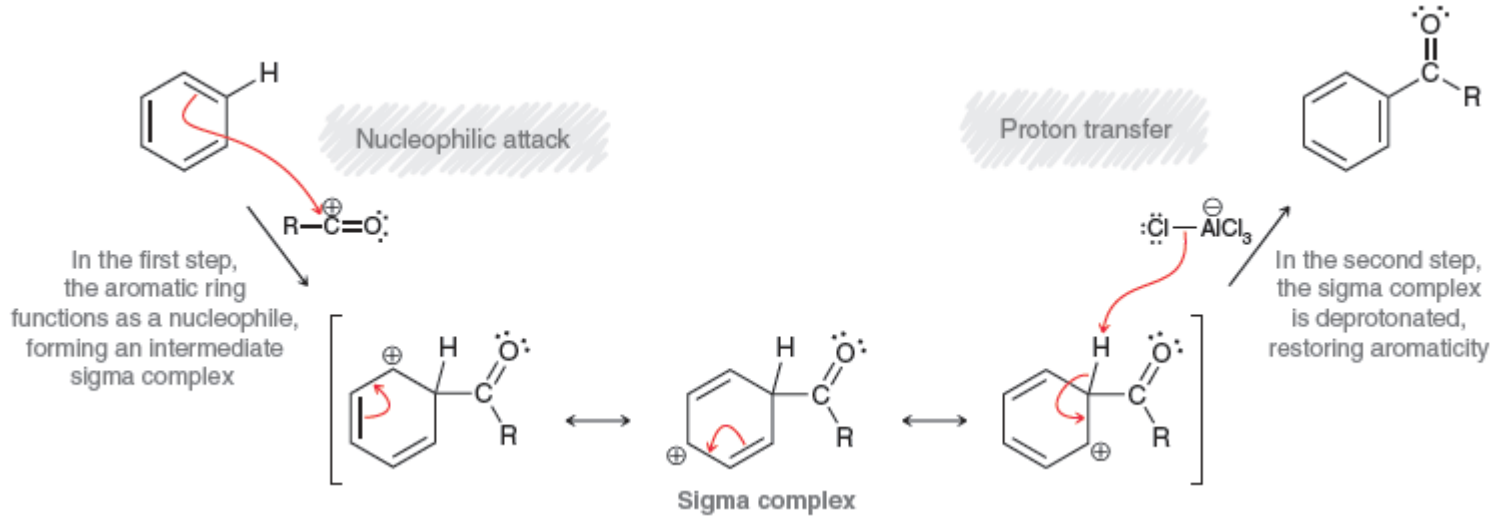
1. Μόνο αλκυλαλογονίδια, όχι άρυλο- ή βίνυλο-, καθώς τα κατιόντα τους δεν είναι σταθερά
2. Δεν γίνεται σε απενεργοποιημένους δακτυλίους
3. Παρατηρείται πολυαλκυλίωση
4. Παρατηρούνται συχνά μεταθέσεις



3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα



Friedel-crafts Ακυλίωση



Αναγωγή Clemensen

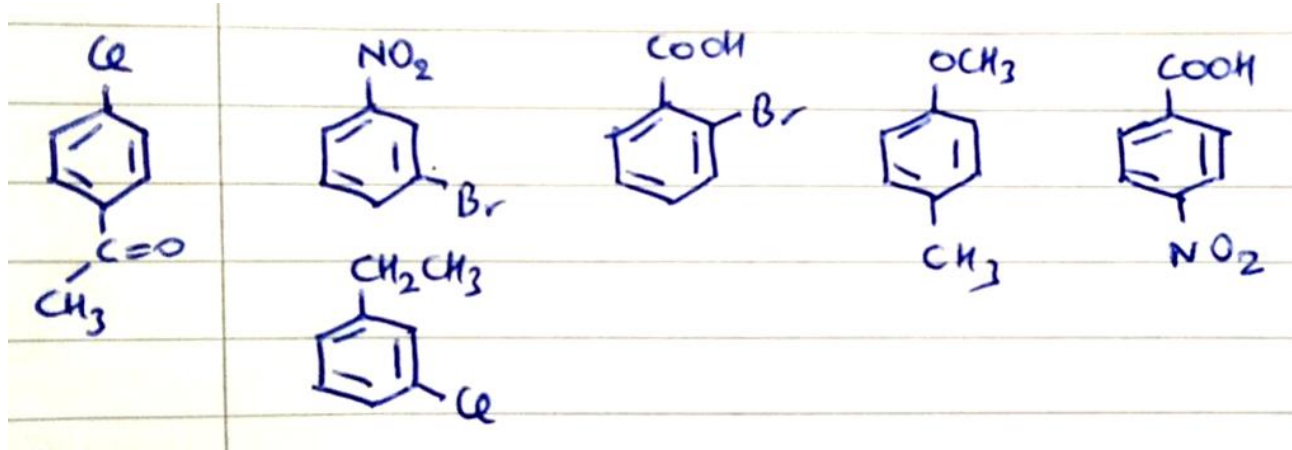
Πλεονεκτήματα:

1. Όχι μεταθέσεις
2. Λιγότερο δραστικό προϊόν, όχι πολυ-υποκατάσταση

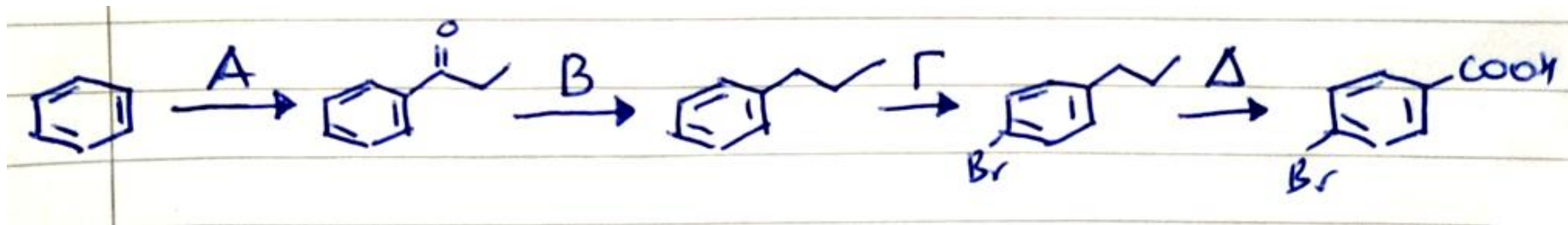
3. Γενικά για την αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - παραδείγματα

EXTRA ασκήσεις

Συνθέστε τις παρακάτω ενώσεις με πρώτη ύλη βενζόλιο και ό,τι άλλο χρειάζεστε



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

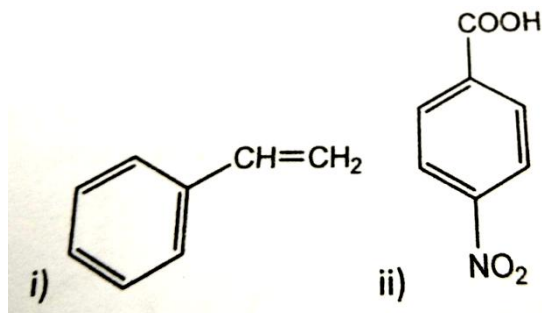


4. Ασκήσεις για αναφορά

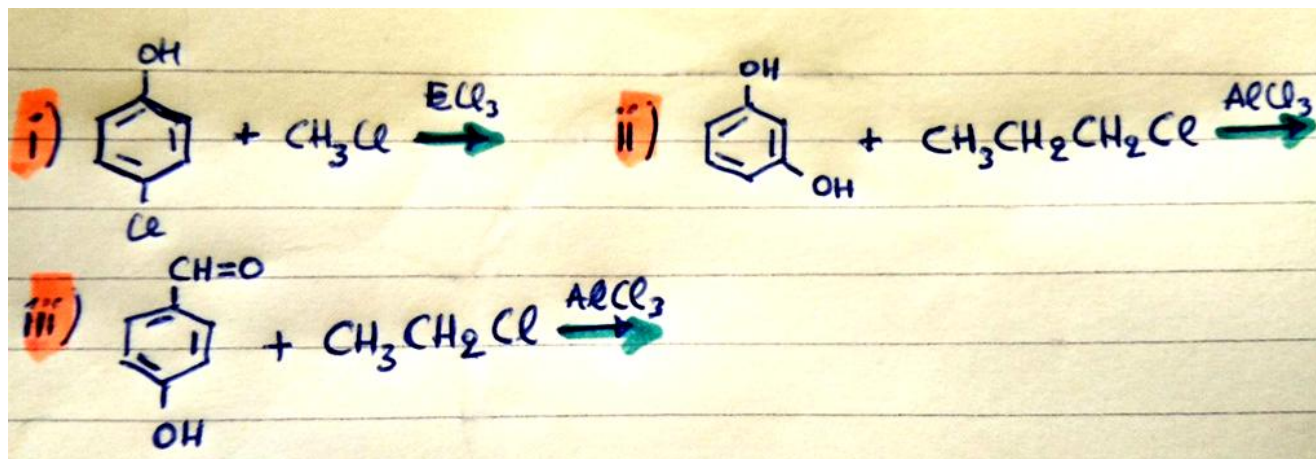
1. Ταξινομήστε τις παρακάτω αρωματικές ενώσεις κατά σειρά δραστικότητας για Friedel-Crafts αλκυλίωση. Ποιες ενώσεις είναι αδρανείς παρουσία του $AlCl_3$;

α) Βρώμοβενζόλιο, β) Τολουόλιο, γ) Φαινόλη, δ) p-ξυλόλιο, ε) Νιτροβενζόλιο, στ) Φαινυλαμίνη

2. Με αρχική ένωση το βενζόλιο και ό,τι άλλα αντιδραστήρια θέλετε, συνθέστε τις παρακάτω ενώσεις:



3. Να γραφούν τα κύρια προϊόντα (μονοαλκυλιωμένα)



Βιβλιογραφία

Σχήματα, διαγράμματα ή εικόνες έχουν χρησιμοποιηθεί από τα παρακάτω συγγράμματα για καθαρά εκπαιδευτικούς σκοπούς

1. Organic Chemistry, L . G . WADE , JR 8th Edition Pearson 2013
2. Organic Chemistry, David Klein, 2nd Edition Wiley 2015
3. Organic Chemistry, Janice Gorzynski Smith, 3rd Edition Mc Graw Hill