

R. Barlet & C. Dupuy

ΑΣΚΗΣΕΙΣ & ΛΥΜΕΝΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ  
**ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΤΟΜΟΣ



**ΔΟΜΗ** —————  
————— **ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ**

Μετάφραση , Επιμέλεια: Κωνσταντίνος Σκαρβελάκης

Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει τη σφραγίδα του εκδότη

Τίτλος πρωτοτύπου:

R. Barlet & C. Dupuy

*Exercices et problèmes résolus de chimie organique*

*Tome I: Structure et réactivité*

© Copyright, Paris 1993, Dunod

---

R. Barlet & C. Dupuy

(Μετάφραση: Κ. Σκαρβελάκης - Επιμέλεια: Ε. Θεσσαλονικέως)

*Ασκήσεις και Λυμένα Προβλήματα Οργανικής Χημείας*

*Τόμος I: Δομή και Αντιδραστικότητα*

© Copyright, Θεσσαλονίκη 1996, Εκδόσεις Ζήτη

ISBN set 960-431-377-0

ISBN T.A 960-431-378-9

---

Απαγορεύεται η με κάθε τρόπο αντιγραφή ή αναπαραγωγή μέρους  
ή όλου του βιβλίου χωρίς την έγγραφη άδεια του συγγραφέα και του εκδότη.

---



**Φωτοστοιχειοθεσία  
Εκτύπωση**

**Βιβλιοπωλείο**

**Π. ΖΗΤΗ & Σία ΟΕ**

Σόλωνος 79-81

Θεσσαλονίκη 542 48

☎ (031) 825.453, 849.178

☎ Fax (031) 825.453, 849.178

**ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ**

Αρμενοπούλου 27

Θεσσαλονίκη 546 35

☎ (031) 203.720

☎ Fax (031) 211.305

## Πρόλογος ελληνικής έκδοσης

Η οργανική χημεία είναι ένας ευρύς κλάδος της Χημείας που βρίσκεται σε διαρκή εξέλιξη. Η κατανόησή της προϋποθέτει τη συστηματική μελέτη της σε συνδυασμό με τη βαθειά γνώση των θεμελιωδών αρχών που διέπουν την δομή και την αντιδραστικότητα των οργανικών ενώσεων.

Εδώ πιστεύω εντοπίζεται το πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι περισσότεροι σπουδαστές κατά την μελέτη της οργανικής χημείας. Η στείρα απομνημόνευση είναι πρακτικά αδύνατο να τους επιτρέψει την εκμάθηση και εμβάθυνση των αρχών της και ακόμη περισσότερο να τους εμφυσήσει το ενδιαφέρον και την αγάπη για ένα σημαντικό επιστημονικό κλάδο όπου οι καινοτομίες δεν λείπουν.

Ως φοιτητής της Χημείας είχα την ευκαιρία να γνωρίσω τα προβλήματα αυτά κατά τη μελέτη της οργανικής χημείας και να διαπιστώσω τη μεγάλη έλλειψη σε βοηθήματα που θα επέτρεπαν στους σπουδαστές να οργανώσουν και να συστηματοποιήσουν την κατανόησή της καθώς επίσης και να συμπληρώσουν τα πανεπιστημιακά συγγράμματα.

Το βιβλίο αυτό έρχεται να συμπληρώσει αυτή την έλλειψη. Πρόκειται για την μετάφραση του δίτομου έργου των γάλλων συγγραφέων Barlet και Dupuy του γαλλικού εκδοτικού οίκου Dunod το οποίο είναι από τα πληρέστερα βοηθήματα που κυκλοφορούν σήμερα στην Γαλλία στον τομέα της οργανικής χημείας.

Περιλαμβάνει ασκήσεις και προβλήματα υψηλού επιπέδου που προσπαθούν να καλύψουν όσο το δυνατόν πληρέστερα και αναλυτικότερα τις σημαντικότερες πτυχές της οργανικής χημείας. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτού του βοηθήματος είναι η προσπάθεια που καταβάλλεται στη συστηματική και ορθολογική απόδοση των βασικών εννοιών και στην κατανόηση της αντιδραστικότητας των μορίων και των μηχανισμών που την κατευθύνουν, αποφεύγοντας συχνά την κακή εκμάθηση με την απομνημόνευση.

Πολλές ασκήσεις είναι βασισμένες σε εργασίες δημοσιευμένες στην διεθνή βιβλιογραφία δίνοντας έτσι σ' αυτούς που θέλουν να εμβαθύνουν ακόμη περισσότερο μία συμπληρωματική πηγή πληροφόρησης.

Το βοήθημα αυτό προορίζεται για τους φοιτητές που ασχολούνται με τις φυσικές επιστήμες στις οποίες το μάθημα της οργανικής χημείας είναι απαραίτητο για την ολοκλήρωση της επιστημονικής κατάρτισής τους, όπως επίσης και για τους μεταπτυχιακούς σπουδαστές που επιθυμούν μία βαθύτερη κατανόηση της οργανικής χημείας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω στο σημείο αυτό την Δρ. Ε. Θεσσαλονικέως για τις διορθώσεις και τις επιτυχείς παρατηρήσεις για την προσαρμογή του χειμένου στα ελληνικά. Η συνεργασία της ήταν πολύτιμη στην υλοποίηση της έκδοσης αυτής.

Ελπίζουμε ότι η προσπάθεια αυτή θα συμπληρώσει μία μεγάλη έλλειψη στην ελληνική βιβλιογραφία και θα δώσει το έναυσμα και για άλλες παρόμοιες πρωτοβουλίες.

Κώστας Σκαρβελάκης

### *Πρόλογος του καθηγητή Paul Arnaud*

Έχουν ήδη περάσει είκοσι χρόνια από τότε που παρουσίασα την πρώτη έκδοση αυτού του βιβλίου και σήμερα με χαροποιεί ιδιαίτερα το γεγονός να προλογίσω την τρίτη έκδοση.

Η εμπιστοσύνη του κοινού που δημιουργεί την μακροβιότητα ενός βιβλίου δεν αποκτάται χωρίς εμφανή λόγο. Οι σπουδαστές αναγνώρισαν σ' αυτό το σύγγραμμα ένα από αυτά που τους φαίνεται ν' αξίζει τον κόπο μίας προσωπικής επένδυσης για να μπορούν αναμφίβολα να εργάζονται πιο συχνά και πιο εκτεταμένα, έξω από το χώρο μιας βιβλιοθήκης.

Ακούγεται συχνά ότι οι φοιτητές μελετούν λίγο και όχι συστηματικά. Που είναι το λάθος; Στην απουσία μεταξύ των άλλων, μιας εναλλακτικής πρότασης για μία μελέτη πιο εποικοδομητική και ευχάριστη.

Η προσωπική τους εργασία συνίσταται τις περισσότερες φορές στη μελέτη των προσωπικών τους σημειώσεων και των λυμένων ασκήσεων κατά τη διάρκεια των μαθημάτων. Αλλά το ενδιαφέρον που δείχνουν σε κάθε χρήσιμο για τη δουλειά τους εργαλείο δηλώνει ότι ζητούν μία προσωπική δραστηριότητα έξυπνη, ικανή να προσφέρει γνώσεις σε σταθερές βάσεις, ακόμη και αν είναι πιο απαιτητική.

Η προσπάθεια αυτού του βιβλίου είναι να τους προσφέρει μία λογική αφομοίωση των βασικών εννοιών της οργανικής χημείας. Η συνάφεια και ο ορθολογισμός που αποπνέει, απορρίπτουν την προσπάθεια εκμάθησης "απ' έξω", την οποία οι σπουδαστές δεν εκτιμούν καθόλου, και πετυχαίνει την πραγματική απομνημόνευση, μία απομνημόνευση οργανωμένη και με κάποια αρχή. Η ανανεωμένη έκδοση ενισχύει ακόμη περισσότερο τις παιδαγωγικές αρχές και συμπληρώνει την εικόνα μιας οργανικής χημείας που εξελίσσεται.

Θα ήθελα ακόμη να εκφράσω εδώ την μεγάλη εκτίμησή μου στους συγγραφείς αυτού του βιβλίου. Τους γνωρίζω εδώ και πολλά χρόνια: δίνουν το παράδειγμα των ερευνητών που πετυχαίνουν να βρουν την πιο δημιουργική ισορροπία ανάμεσα στην έρευνα, στη διδασκαλία και στις διάφορες άλλες δραστηριότητες για τις οποίες είναι υπεύθυνοι. Παρά την μεγάλη πίεση χρόνου κατόρθωσαν να συγγράψουν αυτό το βιβλίο και μάλιστα να το ξανασυντάξουν. Ένα παράδειγμα προς μίμηση, διότι οι σπουδαστές έχουν ανάγκη από βιβλία και ιδιαίτερα από καλά βιβλία.

*Paul Arnaud*

## *Απόσπασμα του προλόγου των συγγραφέων*

Το έργο αυτό παρουσιάζεται σε δύο τόμους (τόμος 1: Δομή και αντιδραστικότητα, τόμος 2: Συνθέσεις) και διαδέχεται ένα παλαιότερο που εκδόθηκε το 1968 και επανεκδόθηκε το 1978.

Η νέα μορφή περιλαμβάνει τις κυριότερες ιδέες του παλαιότερου βιβλίου εμπλουτισμένες με τις τελευταίες καινοτομίες κυρίως όσον αφορά τις συνθέσεις και τις retro-συνθέσεις.

Η μετάπλαση αυτή από επιστημολογική και παιδαγωγική άποψη στηρίζεται σε τρεις κύριες ιδέες:

**1)** Η οργανική χημεία, μετά τη σημαντική εξέλιξη στη δεκαετία 1960-70 οφειλόμενη κυρίως στην εισαγωγή των μηχανισμών αντίδρασης, συνέχισε την εξέλιξή της και προκάλεσε μία διπλή κίνηση προς την φυσικοχημεία και την βιολογία. Σήμερα βρίσκεται σε ένα νέο σημείο ισορροπίας όπου η επινόηση λογικών συνεπειών και η πρόβλεψη των αντιδράσεων στηριζόμενη στη δράση της δομής των οργανικών μορίων και στις συνθήκες του αντιδραστικού μέσου που ευνοούν αυτές τις αντιδράσεις, δεν αποκλείουν την ανάγκη απόκτησης και απομνημόνευσης πιο περιγραφικών γνώσεων.

Η διαλεκτική ανάμεσα στη γνώση και στο know-how, ανάμεσα στην απομνημόνευση και στην κατανόηση είναι αναγκαία όσο ποτέ άλλοτε.

Η μοντελοποίηση διαδραματίζει ένα σημαντικό ρόλο σ' αυτόν τον τομέα, όπως και σε κάθε «πειραματική» επιστήμη. Όμως το μοντέλο είναι εδώ χωρίς αμφιβολία κυρίως ερμηνευτικό και λιγότερο προβλεπτικό απ' ό,τι στη φυσική ή σε άλλους τομείς της χημείας.

Συμπερασματικά, η μνήμη πρέπει να συμβιώνει με την λογική, και το πείραμα παραμένει η κύρια πηγή γνώσης σ' ένα τομέα όπου κάθε χρόνο συνθέτονται 200.000 νέα μόρια από τα οποία μερικά είναι μη αναμενόμενα.

Η πραγματικότητα αυτή δεν πρέπει να ξεχνιέται χωρίς βέβαια να παραβλέπεται η χρησιμότητα των ερμηνευτικών σχημάτων προτείνοντας όμως πάντα προβλήματα που στηρίζονται σε πειραματικά δεδομένα και αποφεύγοντας τα θεωρητικά ή δογματικά σχήματα. Μέσα σ' αυτό το πνεύμα, προσπαθήσαμε να αναφέρουμε τις επιστημονικές δημοσιεύσεις (προβλήματα με αστερίσκο) όταν τα προβλήματα ή οι ασκήσεις ήταν βασισμένες στη βιβλιογραφία, γεγονός που επιτρέπει στον αναγνώστη να αντλήσει επιπλέον πληροφορίες και να εντοπίσει καινούργιες προοπτικές.

**2)** Μ' αυτή την οπτική η «λεπτή χημεία», η εκλεκτικότητα και η στρατηγική των συνθέσεων έχουν γίνει θεμελιώδη στοιχεία της οργανικής χημείας και της εκπαίδευσης σε μεταπτυχιακό επίπεδο. Πιστεύουμε ότι είναι αναγκαίο να προσεγγίσουμε αυτά τα στοιχεία ακόμη και σ' ένα βιβλίο που προορίζεται για τον πανεπιστημιακό πτυχιακό κύκλο. Ο δεύτερος τόμος, προσεγγίζει ειδικότερα αυτές τις πλευρές των αντιδραστικών σχημάτων.

**3)** Η οργανική χημεία που γεννήθηκε και συνεχίζει να ζει πάνω στον εργαστηριακό πά-

γχο, σημαδεύεται από τις καταγωγές της (χρήση εμπειρικών ονομάτων, σημασία των πρώτων βιομηχανικών εφαρμογών) και από μια πολυπλοκότητα στην ονοματολογία. Αλλά η στιγμή της συνάφειας και της ακρίβειας έχει φθάσει, όπως δείχνει η προσπάθεια σύμπτωσης ανάμεσα στη γαλλική και αγγλοσαξωνική βιβλιογραφία.

Η καινούργια αυτή εργασία, επιμελημένη και συμπληρωμένη, παρουσιάζει μια συνέχεια με τις προηγούμενες εκδόσεις. Τρία είναι τα κύρια σημεία αυτής της συνέχειας:

- αποφυγή κάθε εγκυκλοπαιδισμού και προσφυγή στις θεμελιώδεις αρχές των διαφόρων αντιδράσεων παρά το γεγονός ότι δεν μπορούμε να ισχυρισθούμε ότι καλύπτουμε το ευρύ πλαίσιο της οργανικής χημείας με ασκήσεις και προβλήματα, όσο πολυάριθμη και αν είναι η επιλογή τους.
- προσπάθεια αναλυτικών και επεξηγηματικών σχημάτων, κυρίως στον τόμο I, κατά τρόπο ώστε να δοθούν με ευκρίνεια τα διάφορα στάδια και η διάρθρωση του συλλογισμού, να αναπτυχθεί μια μεθοδολογία επίλυσης και να επιτραπεί το άνοιγμα προοπτικών και κέντρων ενδιαφέροντος διευκολύνοντας έτσι την αφομοίωση των περιγραφικών εννοιών.
- γενική δομή που διατηρεί μία ίση απόσταση ανάμεσα στους θεμελιώδεις παράγοντες της δομής και της δραστηριότητας (πολικότητα μορίων, στερεοχημεία, προσδιορισμός των δομών με φασματοσκοπικές μεθόδους, κύριοι αντιδραστικοί μηχανισμοί) και στις εφαρμογές που αφορούν στις ιδιότητες των χαρακτηριστικών ομάδων και των στρατηγικών σύνθεσης.

Πιστεύουμε ότι η νέα αυτή έκδοση, που έχει σαν στόχο να δώσει τις βάσεις στους σπουδαστές που σχετίζονται με την χημεία και τις φυσικές επιστήμες, θα μπορέσει να δώσει στους αναγνώστες μία σημερινή ελκυστική εικόνα ενός τομέα που βρίσκεται σε συνεχή εξέλιξη. Ελπίζουμε επίσης ότι το βιβλίο αυτό θα συντελέσει στην αγάπη των σπουδαστών για την οργανική χημεία.

*Roger Barlet και Claude Dupuy.*

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

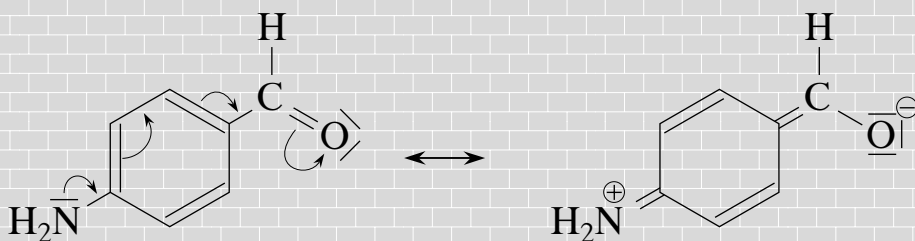
### ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ: Δομή των οργανικών μορίων

Κεφάλαιο 1: – Πολωσιμότητα και εσωτερική ενέργεια .....	3
Κεφάλαιο 2: – Στερεοχημεία .....	15
Κεφάλαιο 3: – Φασματοσκοπικές μέθοδοι .....	47

### ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ: Αντιδραστικότητα των οργανικών μορίων

Κεφάλαιο 4: – Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης .....	91
Κεφάλαιο 5: – Αντιδράσεις απόσπασης .....	117
Κεφάλαιο 6: – Συναγωνισμός $S_N/E$ και μεταθέσεις .....	139
Κεφάλαιο 7: – Ηλεκτρονιόφιλες προσθήκες .....	155
Κεφάλαιο 8: – Ηλεκτρονιόφιλες αρωματικές υποκαταστάσεις .....	169
Κεφάλαιο 9: – Πυρηνόφιλες προσθήκες .....	191
Κεφάλαιο 10: – Περικυκλικές αντιδράσεις .....	231
Κεφάλαιο 11: – Υποκαταστάσεις και προσθήκες ελεύθερων ριζών .....	247

# 1 ΠΟΛΩΣΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ



## 1.1

Οι θερμότητες σχηματισμού του μεθανίου, του αιθανίου και του αιθυλενίου είναι αντίστοιχα 1642, 2797 και 2235 kJ/mol. Να υπολογίσετε τη θεωρητική θερμότητα σχηματισμού του 6,6-διμεθυλο-επταδιένιου 2,4. Η πραγματική θερμότητα σχηματισμού του είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από την υπολογισμένη τιμή και για ποιο λόγο;

Να συγκρίνετε επίσης τις θερμότητες καύσης του 6,6-διμεθυλο-επταδιένιου 2,4 και του 6,6-διμεθυλ-επταδιένιου 1,4.

*Λύση:*

Έστω  $x$ ,  $y$  και  $z$  οι θερμότητες σχηματισμού των δεσμών C–H, C–C, C=C. Η προσθετικότητα των θερμοχημικών ιδιοτήτων επιτρέπει να θεωρήσουμε τις παρακάτω σχέσεις:

$$4x = 1642$$

$$6x + y = 2797$$

$$4x + z = 2235$$

επομένως:

$$x = 410,5$$

$$y = 334$$

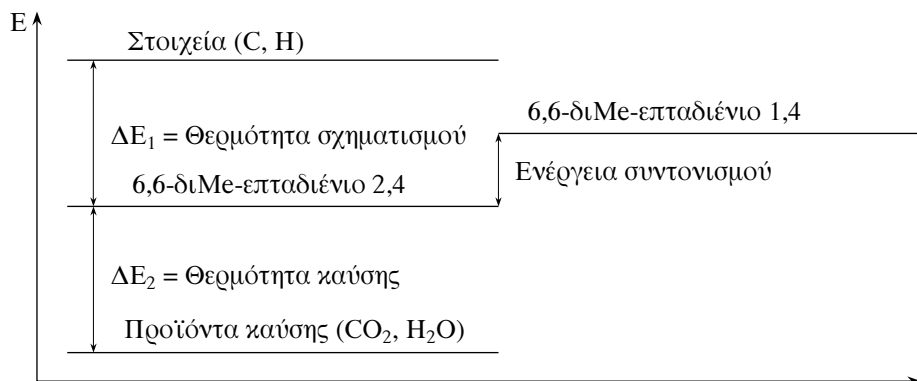
$$z = 593$$

Η θεωρητική θερμότητα σχηματισμού του 6,6-διμεθυλο-2,4-επταδιένιου είναι:

$$16x + 6y + 2z = 9758 \text{ kJ/mol}.$$

Η πραγματική θερμότητα σχηματισμού αυτής της ένωσης είναι υψηλότερη από την παραπάνω υπολογισμένη τιμή λόγω της αύξησης που προκαλεί η ενέργεια συντονισμού που οφείλεται στους δύο συζυγιακούς αιθυλενικούς δεσμούς. Αντίθετα η θερμότητα καύσης είναι μικρότερη από αυτήν του 6,6-διμεθυλο-1,4-επταδιένιου που δεν εμφανίζει το συζυγιακό φαινόμενο, αλλά έχει τον ίδιο αριθμό και την ίδια φύση δεσμών.





## 1.2

**Από τις θερμοότητες υδρογόνωσης του 1-βουτένιου (126,6 kJ/mol) και του κυκλοεξένιου (119,5 kJ/mol):**

- 1) Προσδιορίστε την ενέργεια συντονισμού του βενζόλιου, αν είναι γνωστό ότι η υδρογόνωση του βενζόλιου απελευθερώνει 208 kJ/mol .**
- 2) Η θερμότητα υδρογόνωσης του στυρενίου (βινυλοβενζολίου) είναι 324 kJ/mol. Ποια είναι η ενέργεια συντονισμού; Συγκρίνετέ την με αυτήν του βενζολίου.**
- 3) Με ποια άλλη μέθοδο μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια συντονισμού.**

**Λύση:**

**1)** Το βενζόλιο έχει 3 συζυγιακούς διπλούς δεσμούς που μπορούμε να παραβάλλουμε σε μια πρώτη προσέγγιση με τρεις φορές τον διπλό δεσμό του κυκλοεξένιου.

Η θερμότητα υδρογόνωσης θα πρέπει να είναι τότε:  $3 \times 119,5 = 358,5 \text{ kJ/mol}$ .

Η απόκλιση από την πειραματική τιμή είναι 150,5 kJ/mol και αντιστοιχεί στην ενέργεια συντονισμού.

**2)** Το στυρένιο ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ ) περιέχει ένα βινυλικό δεσμό και τρεις διπλούς δεσμούς στον δακτύλιο. Η θεωρητική θερμότητα υδρογόνωσης θα έπρεπε να είναι:

$$3 \times 119,5 + 126,6 = 485,1 \text{ kJ/mol} .$$

Η απόκλιση από την πραγματική τιμή δίνει την ενέργεια συντονισμού και είναι 161,1 kJ/mol και είναι ελαφρά ανώτερη (κατά 9,4 kJ/mol) από την αντίστοιχη του βενζολίου. Η διακλάδωση του βινυλίου αποτελεί μαζί με τον αρωματικό πυρήνα ένα εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα το οποίο είναι ασθενώς σταθερότερο από το μητρικό (έχει μεγαλύτερη  $E_\Sigma$ ).

**3)** Αυτές οι ενέργειες συντονισμού θα μπορούσαν να υπολογισθούν από τις θερμοότητες καύσης και τις θερμοότητες σχηματισμού των ενώσεων.

## 1.3

Αν είναι γνωστές οι ακόλουθες θερμοότητες υδρογόνωσης:

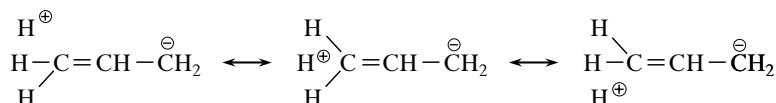
αιθυλένιο	: 137,1 kJ/mol	βουτένιο-2 (Z)	: 119,5 kJ/mol
βουτένιο-1	: 126,6 kJ/mol	ισοβουτένιο	: 118,7 kJ/mol
βουτένιο-2 (E)	: 115,4 kJ/mol	τετραμεθυλαιθυλένιο	: 111,2 kJ/mol
προπυλένιο	: 125,8 kJ/mol		

- 1) Να βρεθεί η σχετική σταθερότητα των διαφόρων ενώσεων, η σχετική σταθερότητα των στερεοϊσομερών Z και E. Είναι εύκολη η μετατροπή της μιας μορφής στην άλλη;
- 2) Πώς μπορεί να ερμηνευθεί η επίδραση των αλκυλίων στη σταθερότητα των αλκενίων;

**Λύση:**

1) Όσο χαμηλότερη είναι η θερμοότητα υδρογόνωσης τόσο σταθερότερη είναι μία ένωση: η εκλυόμενη θερμοότητα υδρογόνωσης ελαττώνεται όταν ο διπλός δεσμός υποκαθίσταται από ένα αυξανόμενο αριθμό ομάδων μεθυλίου. Διαπιστώνουμε ότι το βουτένιο-2 (E) είναι ελαφρώς πιο σταθερό από το βουτένιο-2 (Z). Η διαφορά των θερμοτήτων υδρογόνωσης (4,1 kJ/mol) είναι όμως πολύ πιο μικρή από την απαραίτητη ενέργεια για τη μετάβαση από τη μια στην άλλη μορφή. Έτσι οι εσωτερικές ενέργειες των δύο ενώσεων είναι τελικά παραπλήσιες, αλλά η μετάβαση από τη μια διάταξη στην άλλη, που απαιτεί τη διάσπαση του π-δεσμού, χρειάζεται αυξημένη ενέργεια (125 kJ/mol).

2) Η σταθεροποίηση των αλκυλο-υποκατεστημένων αλκενίων οφείλεται στη λειτουργία του υπερεσζυγιακού φαινομένου (μη δεσμικός συντονισμός) δηλ. μιας ιδιότυπης αλληλεπίδρασης π και σ δεσμών με αποτέλεσμα την ηλεκτρονική μετατόπιση από τα αλκύλια προς το διπλό δεσμό, όπως φαίνεται στο σχήμα:.

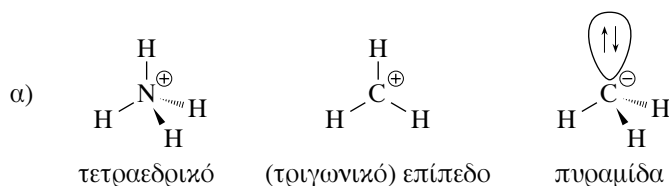


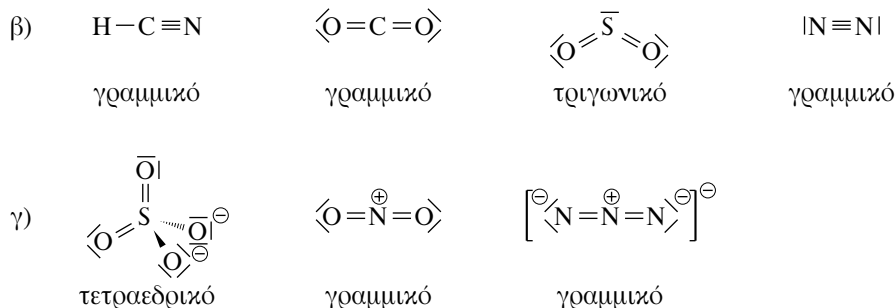
## 1.4

Περιγράψτε τη δομή των παρακάτω ομάδων (χρήση θεωρίας Gillespie):

- α)  $\text{NH}_4^+$        $\text{CH}_3^+$        $\text{CH}_3^-$   
 β)  $\text{HC}\equiv\text{N}$        $\text{CO}_2$        $\text{SO}_2$        $\text{N}_2$   
 γ)  $\text{SO}_4^{2-}$        $\text{NO}_2^+$        $\text{N}_3^-$

**Λύση:**





## 1.5

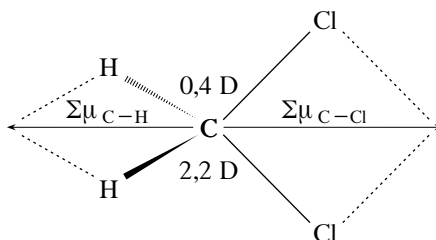
Γνωρίζοντας ότι η διπολική ροπή του δεσμού  $\text{C}-\text{Cl}$  είναι ίση με 2,2 D και αυτή του δεσμού  $\text{C}-\text{H}$  είναι 0,4 D:

α) Υπολογίστε τη διπολική ροπή του διχλωρομεθανίου (μεθυλενοχλωρίδιο).

β) Δικαιολογείστε τη διαφορά ανάμεσα στην πειραματική τιμή αυτής της διπολικής ροπής (1,6 D) και της τιμής της υπολογισμένης, με βάση τη γεωμετρία του μορίου.

Λύση:

α)



$$\mu_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 2 \times 2,2 \times \sin \frac{109,5^\circ}{2} - 2 \times 0,4 \times \sin \frac{109,5^\circ}{2} = 2,1 \text{ D}$$

β) Ο υπολογισμός έγινε με βάση το κανονικό τετραεδρικό μοντέλο του άνθρακα (γωνίες  $109,5^\circ$ ), χωρίς να λάβουμε υπόψη τις παραμορφώσεις από την ηλεκτραρνητικότητα των αλογόνων. Τα αλογόνα, ισχυρά ηλεκτροαρνητικά, απωθούνται με αλληλεπιδράσεις τύπου Coulomb στο χώρο: η γωνία  $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$  είναι κατά συνέπεια αυξημένη, με αποτέλεσμα την ελάττωση του όρου  $\Sigma\mu(\text{C}-\text{Cl})$ , που είναι ο σημαντικότερος στον υπολογισμό της διπολικής ροπής του μορίου.

## 1.6

Με τη βοήθεια των  $\text{pK}_a$  στο νερό των παρακάτω οξέων της μορφής  $\text{A}-\text{CH}_2\text{COOH}$ , κατατάξτε κατά φθίνουσα σειρά την επαγωγική δράση των ομάδων A και ερμηνεύσατε τα αποτελέσματα χωρίς να λάβετε υπόψη την διαλυτόλυσή.

<b>a = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>1,83.</b>	<b>b = CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>4,35.</b>
<b>c = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>4,31.</b>	<b>d = O<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>1,68.</b>
<b>e = HO-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>3,83.</b>	<b>f = H<sub>3</sub><sup>+</sup>N-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>2,39.</b>
<b>g = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>4,88.</b>	<b>h = N≡C-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>2,43.</b>
<b>l = HOOC-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>2,83.</b>	<b>j = Cl-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>2,86.</b>
<b>k = <sup>⊖</sup>OOC-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>5,69.</b>	<b>l = H-CH<sub>2</sub>COOH</b>	<b>4,76.</b>

**Αύση:**

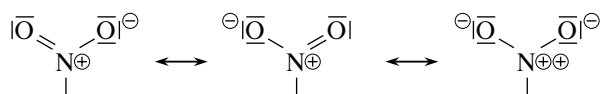
Αν εξετάσουμε ηλεκτροστατικά τις ισορροπίες διάστασης των οξέων διαπιστώνουμε ότι η εισαγωγή ενός υποκαταστάτη δέκτη ηλεκτρονίων προκαλεί ελάττωση του αρνητικού φορτίου του οξυγόνου, οπότε διευκολύνεται η διάσπαση O-H και το υποκατεστημένο ανιόν είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο. Ανάλογα εξηγείται η επίδραση υποκαταστάτη με +I φαινόμενο. Τα οξέα κατά φθίνουσα ισχύ μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:



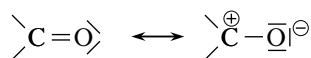
Σε σχέση με το H, οι επόμενες ομάδες είναι δέκτες ηλεκτρονίων κατά φθίνουσα σειρά:



Η ομάδα NO<sub>2</sub> είναι πολύ ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων κάτι που μπορεί σχηματικά να δείχθει με τις οριακές μορφές συντονισμού, όπου το άζωτο φέρει θετικό φορτίο:



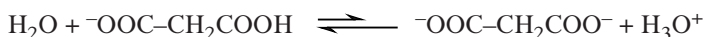
Το άζωτο, άτομο ηλεκτραρνητικό, είναι ακόμη καλύτερος δέκτης ηλεκτρονίων όταν είναι θετικά φορτισμένο. Το χλώριο είναι πιο καλός δέκτης ηλεκτρονίων από το υδροξύλιο, ενώ το άτομο του χλωρίου είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το άτομο του οξυγόνου (το υδρογόνο της ομάδας του υδροξυλίου αντισταθμίζει ένα μέρος της ηλεκτραρνητικότητας του ατόμου του οξυγόνου). Η ομάδα του καρβοξυλίου COOH είναι πιο ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων από το άτομο του χλωρίου επειδή ο άνθρακας "εμφανίζει κλασματικό θετικό φορτίο, όπως φαίνεται από την παρακάτω δομή:



Οι άνθρακες με υβριδισμό sp<sup>2</sup> είναι ηλεκτραρνητικότεροι των Csp<sup>3</sup> δηλαδή δρουν ελαφρώς σαν δέκτες ηλεκτρονίων.

Η ομάδα του μεθυλίου λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων (+I) σε σχέση με το άτομο του υδρογόνου.

Στην περίπτωση της ομάδας COO<sup>-</sup> δεν μπορούμε να βασιστούμε μόνο στην επαγωγική δράση διότι λαμβάνει χώρα η ιονική ισορροπία:



όπου η συζυγής βάση μπορεί να δεχθεί ένα πρωτόνιο σε δύο ισοδύναμες θέσεις με αποτέλεσμα η αντίστροφη αντίδραση να είναι στατιστικά ευνοούμενη. Αυτή η δράση υπερτερεί της επαγωγικής δράσης του COO<sup>-</sup>.

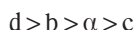
## 1.7

Όπως στην προηγούμενη άσκηση, συγκρίνετε τις τιμές  $pK_a$  των παρακάτω καρβοξυλικών οξέων σύμφωνα με τις επαγωγικές δράσεις τους.



**Λύση:**

Τα οξέα κατά φθίνουσα ισχύ κατατάσσονται σύμφωνα με την παρακάτω σειρά:



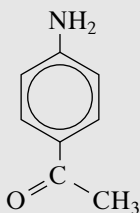
Η ένταση της επαγωγικής δράσης του χλωρίου ( $-I$ ) μεταδίδεται διαμέσου των  $\sigma$  δεσμών της αλυσίδας και μειώνεται εκθετικά με την απομάκρυνση του  $\text{Cl}$  από το κέντρο των αρνητικών φορτίων, όπως διαπιστώνεται από την ελάττωση της οξύτητας του υποκατεστημένου βουτυρικού οξέος.

## 1.8

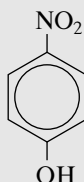
Δώστε τις οριακές δομές συντονισμού των παρακάτω ενώσεων:



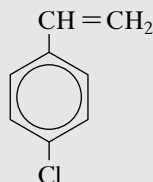
**α**



**β**

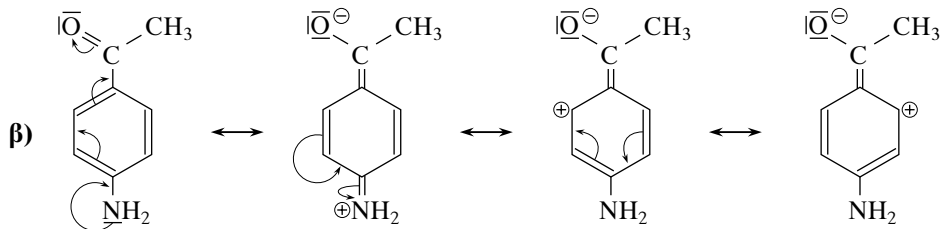
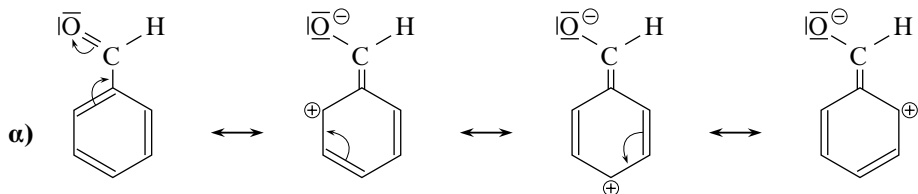


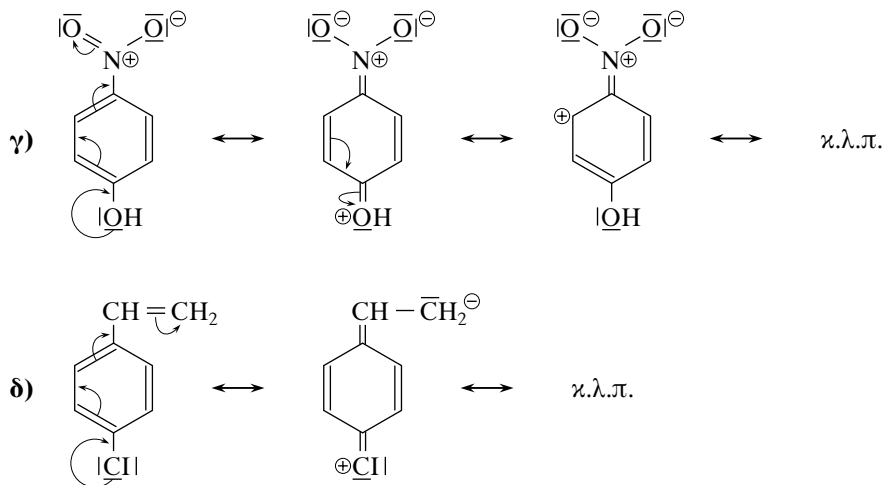
**γ**



**δ**

**Λύση:**





## 1.9

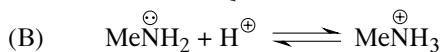
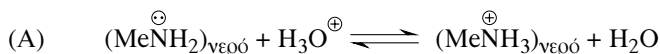
Η βασικότητα των υποκατεστημένων αμινών μεταβάλλεται σε σχέση με τη φύση του οξέος και του αέριου ή υγρού μέσου, κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

- (Α) με  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{Me}_3\text{N} > \text{NH}_3$
- (Β) με  $\text{H}^+$ , αέριο:  $\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$
- (Γ) με  $\text{B}(\text{tBu})_3$  διαλύτης απρωτικός:  $\text{MeNH}_2 > \text{NH}_3 > \text{Me}_2\text{NH} > \text{Me}_3\text{N}$ .

- 1) Σχολιάστε κάθε μία από τις παραπάνω ταξινομήσεις.
- 2) Είναι δυνατόν να δοθεί ένας γενικός νόμος για τη σχετική βασικότητα των αμινών;
- 3) Η ανιλίνη είναι σε αέρια φάση, επίσης μια βάση πιο ισχυρή από την αμμωνία, ενώ στο νερό το  $\text{pK}_a$  του  $\text{PhNH}_3^+$  είναι 4,60 και αυτό του  $\text{NH}_4^+$  είναι 9,24. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με τις παραπάνω κατατάξεις;
- 4) Γιατί το  $\text{pK}_a$  της π-νιτροανιλίνης στο νερό είναι μικρότερο από το  $\text{pK}_a$  της ανιλίνης;

## Λύση:

1) Κάθε μία από τις παραπάνω κατατάξεις της βασικότητας αντιστοιχεί σε κάθε μία από τις παρακάτω ισορροπίες:



Στην αέρια φάση (Β), δε γίνεται επιδιαλύτωση. Έτσι η βασικότητα σχετίζεται άμεσα με την ηλεκτρονική πυκνότητα των ατόμων αζώτου: η ηλεκτροδοτική δράση του μεθυλίου είναι καθοριστική και επομένως η τριμεθυλαμίνη είναι η πιο ισχυρή βάση.

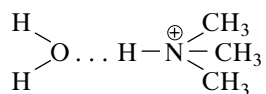
Με ένα οξύ κατά Lewis, όπως το τρι-τρι-βουτυλοβόρανο, η επιδιαλύτωση μπορεί να θε-

ωρηθεί αμελητέα. Στην περίπτωση των  $\text{Me}_3\text{N}^+-\text{B}^-(\text{tBu})_3$  και  $\text{Me}_2\text{NH}^+-\text{B}^-(\text{tBu})_3$  τα στερεοχημικά φαινόμενα είναι έντονα και επηρεάζουν την φορά της ισορροπίας (Γ) προς τα αριστερά με αποτέλεσμα την ασθενή βασικότητα. Στη μεθυλαμίνη το άζωτο εμφανίζει αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα σε σχέση με την αμμωνία και συνεπώς στην περίπτωση (Γ) και τη μεγαλύτερη πυκνότητα.

Για την τάση πρόσληψης  $\text{H}^+$  σε υδατικό περιβάλλον δύο παράγοντες είναι σημαντικοί: η επιδιалύτωση της κάθε μορφής (ελεύθερη βάση και πρωτονιωμένη βάση) και η ηλεκτρονική πυκνότητα του αζώτου.

Στην περίπτωση αυτή οι στερεοχημικές δράσεις μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Η φθίνουσα τάξη βασικότητας  $\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$  αντιστοιχεί στην ηλεκτρονική πυκνότητα του αζώτου, αποτέλεσμα της επαγωγικής δράσης της ομάδας του μεθυλίου (+I). Κατά τη διάρκεια της ισορροπίας (Α) το ιόν  $\text{NH}_4^+$  είναι πιο επιδιалυτωμένο από το μόριο  $\text{NH}_3$  εξαιτίας του θετικού φορτίου του και της δομής του. Στα υποκατεστημένα συστήματα, οι δύο δράσεις –της επιδιалύτωσης και της ηλεκτρονικής πυκνότητας– είναι ανταγωνιστικές, καθώς με την αντικατάσταση του  $-\text{H}$  από  $-\text{CH}_3$  αυξάνει η ηλεκτροδοτική δράση και ελαττώνεται ο βαθμός επιδιалύτωσης. Για τους παραπάνω λόγους η διμεθυλαμίνη είναι η πιο ισχυρή βάση και η αμμωνία η πιο ασθενής.

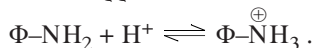
Η ελάττωση της βασικότητας στην τριμεθυλαμίνη μπορεί να αποδοθεί στην ελάττωση της σταθεροποίησης της πρωτονιωμένης μορφής εφόσον μόνο ένα υδρογόνο είναι διαθέσιμο για επιδιалύτωση:



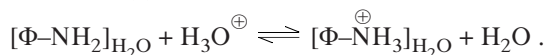
Ακόμη η ύπαρξη των μεθυλίων περιορίζει τον ελεύθερο χώρο του αζώτου για την πρόσληψη του  $\text{H}^+$ . Έτσι τελικά, η τριμεθυλαμίνη στο νερό παραμένει ισχυρότερη βάση από την αμμωνία, αλλά ασθενέστερη από την μεθυλαμίνη.

2) Δεν υπάρχει γενικός νόμος που να συνδέει τη βασικότητα με το είδος της αμίνης (πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής).

3) Στην αέρια φάση υφίσταται η ισορροπία:



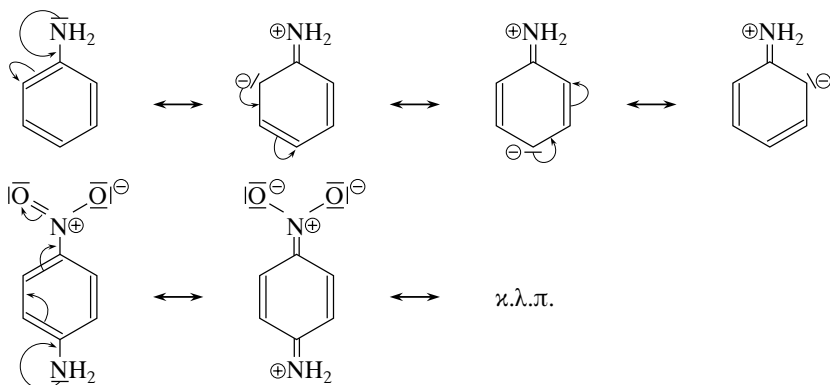
Στην υδατική φάση ισχύει η ισορροπία.



Τα πειραματικά δεδομένα συμφωνούν με τα σχόλια της 1ης απάντησης.

Στην αέρια φάση, η βασικότητα σχετίζεται με την ηλεκτρονική πυκνότητα του ατόμου του αζώτου που είναι μεγαλύτερη στην ανιλίνη σε σχέση με την αμμωνία. Στην υδατική φάση αυτή η επιδιалύτωση υπερισχύει της ηλεκτρονικής δράσης: έτσι η ανιλίνη στο νερό είναι σαφώς λιγότερο βασική από την αμμωνία.

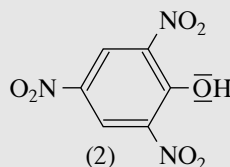
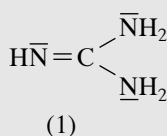
4) Κατά μια πρώτη προσέγγιση θεωρούμε ότι η διαφορά επιδιалύτωσης ανάμεσα στις ελεύθερες ανιλίνες και τις πρωτονιωμένες είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Κατά συνέπεια οδηγούμαστε να συγκρίνουμε την ηλεκτρονική πυκνότητα του αζώτου:



Η παρουσία της νιτροομάδας διευκολύνει την εκτεταμένη μετακίνηση ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται από τις δομές συντονισμού. Το ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου της π-νιτροανιλίνης είναι λιγότερο εντοπισμένο από αυτό της ανιλίνης, με αποτέλεσμα την ελάττωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας (μικρότερο  $pK_a$ ).

### 1.10

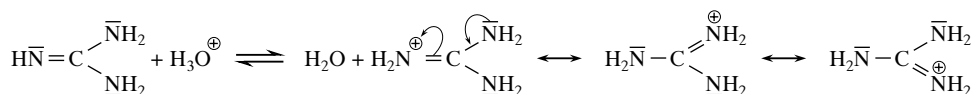
**Η γουανιδίνη (1) και το πικρικό οξύ (2) είναι αντίστοιχα μια βάση και ένα οξύ πολύ ισχυρά στο νερό.**



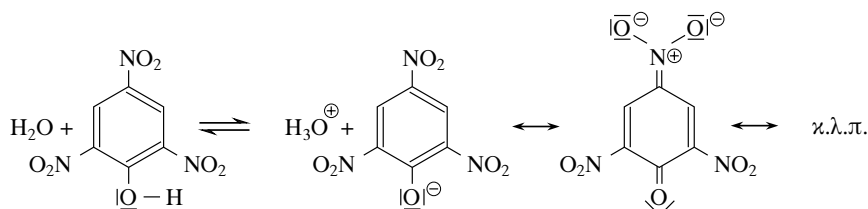
**Προτείνετε μια εξήγηση.**

#### Λύση:

Στην περίπτωση της γουανιδίνης, η πρωτονιωμένη μορφή επιδιαλυτώνεται ισχυρά εξαιτίας της ισοδυναμίας των τριών ατόμων αζώτου:

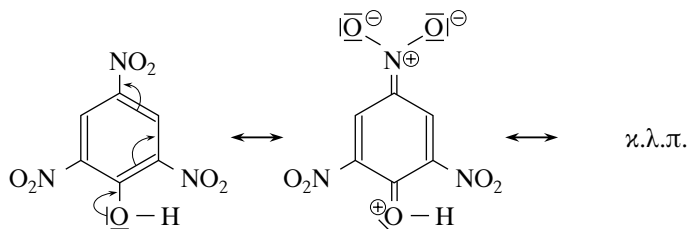


Το πικρικό οξύ είναι ένα φαινολικό παράγωγο ιδιαίτερα όξινο, διότι η συζυγής του βάση είναι θερμοδυναμικά πολύ σταθερή λόγω της διασποράς του αρνητικού φορτίου σε κέντρα δέκτες  $e^-$ , όπως φαίνεται από τις οριακές δομές συντονισμού:



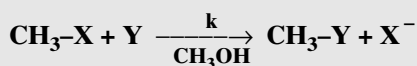


Επιπλέον οι νιτροομάδες ελαττώνουν την ηλεκτρονική πυκνότητα του φαινολικού οξυγόνου και κατά συνέπεια αυξάνουν την πολικότητα του δεσμού O–H κάνοντας πιο εύκολη την απόσπαση H<sup>+</sup>:



### 1.11

Αναλύστε τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα που αφορούν την αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης που ακολουθεί, όπου **X** είναι το ηλεκτρονιόφιλο (TsO όπου Ts = τολουολσουλφονική ή τοσυλική ομάδα και I) και **Y** το πυρηνόφιλο:



**X = TsO ή I**

<b>Y:</b>	<b>PhS<sup>-</sup></b>	<b>I<sup>-</sup></b>	<b>Ph<sub>3</sub>P</b>	<b>S = C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>Et<sub>3</sub>N</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup></b>	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>
λόγος $k_{\text{TsO}}/k_{\text{I}}$ :	0,13	0,13	0,18	0,23	0,72	0,95	2,8	4.6	210

#### Αύση:

Το TsO<sup>-</sup> είναι μια σκληρή βάση σύμφωνα με την αρχή HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) του Pearson (J. Am. Chem. Soc. 1963, **85**, 3533) ενώ το I<sup>-</sup> ανήκει στις μαλακές βάσεις.

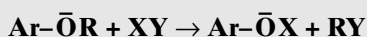
Σκληρά οξέα και βάσεις (θερμοδυναμικοί όροι) προέρχονται από άτομα μικρού ατομικού αριθμού με μικρή επιδεκτικότητα πόλωσης, ενώ τα μαλακά από άτομα μεγάλου α.α. με μεγάλη επιδεκτικότητα πόλωσης.

Οι παραπάνω όροι εφαρμόζονται και σε κινητικά φαινόμενα και ισχύει η αρχή ότι σκληρά πυρηνόφιλα αντιδρούν με σκληρά ηλεκτρονιόφιλα και μαλακά πυρηνόφιλα με μαλακά ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια

Το πυρηνόφιλο PhS<sup>-</sup> είναι μία μαλακή βάση με αποτέλεσμα να υποκαθιστά ευκολότερα το I στο μεθυλοιδίδιο απ' ό,τι το τοσυλο-παράγωγο (σκληρό ηλεκτρονιόφιλο) και επομένως ο λόγος των σταθερών της ταχύτητας αντίδρασης είναι χαμηλότερος από την μονάδα. Το αντίθετο ισχύει όταν το πυρηνόφιλο ανήκει στις σκληρές βάσεις.

### 1.12

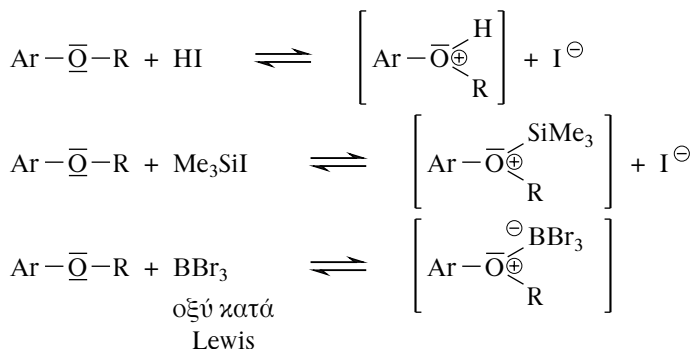
Να εξηγήσετε γιατί στη διάσπαση των αιθέρων σύμφωνα με την αντίδραση:



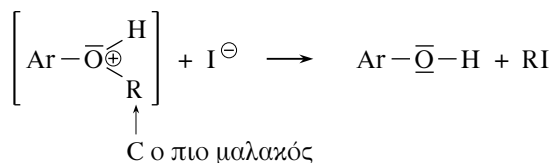
χρησιμοποιούμε HI και όχι HCl, ή Me<sub>3</sub>SiI και όχι Me<sub>3</sub>SiCl, ή BBr<sub>3</sub> και όχι BF<sub>3</sub>.

**Αύση:**

Το αιθερικό οξυγόνο (σκληρή βάση κατά Pearson) «δεσμεύει» το πιο σκληρό οξύ:



Η συζευγμένη βάση του οξέος, η πιο μαλακή, (το  $\text{I}^-$  σε σχέση με το  $\text{Cl}^-$ , το  $\text{Br}^-$  σε σχέση με το  $\text{F}^-$ ) θα προσβάλλει κατά προτίμηση τον πιο «μαλακό» άνθρακα:

**1.13\***

**Η σκληρότητα ελαττώνεται κατά τις σειρές:**

**Οξέα:**  $\text{tBu}^+ > \text{iPr}^+ > \text{Et}^+ > \text{Me}^+$

**Βάσεις:**  $\text{Me}^- > \text{Et}^- > \text{iPr}^- > \text{tBu}^-$

$\text{C}\equiv\text{C}^- > \text{C}=\text{C}^- > \text{C}-\text{C}^- > \text{H}^-$ .

1) Πώς μπορούν να εξηγηθούν αυτές οι κατατάξεις.

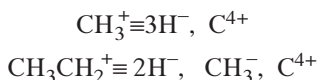
2) Ποια θα είναι η σειρά δραστηριότητας κατά τη διάρρηξη της αντίδρασης υποκατάστασης αλογόνου με λίθιο για τα  $\text{tBuLi}$ ,  $\text{nBuLi}$  και  $\text{MeLi}$ .



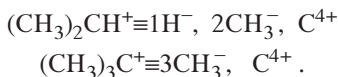
\* [TSE-LOK HO, *Tetrahedron*, **41** (1), 1-86, 1985]

**Αύση:**

1) Έστω η σειρά των οξέων των καρβοκατιόντων. Μπορούμε να φαντασθούμε ότι το κατιόν μεθυλίου αποτελείται από ένα ιόν άνθρακα με φορτίο  $4^+$  ενωμένο με τρία ιόντα  $\text{H}^-$ . Με τον ίδιο τρόπο, το κατιόν αιθυλίου αποτελείται από ένα ιόν άνθρακα με φορτίο  $4^+$  ενωμένο με 2 ιόντα  $\text{H}^-$  και ένα ανιόν μεθυλίου  $\text{CH}_3^-$ . Σχηματικά αυτός ο συλλογισμός μπορεί να δοθεί ως εξής:

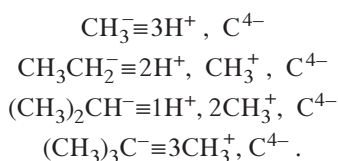


με τον ίδιο τον τρόπο:



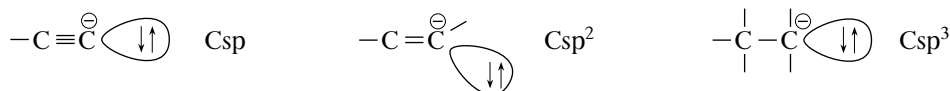
Γνωρίζοντας ότι το ιόν  $\text{H}^-$  είναι πιο μαλακό από ένα καρβανιόν, το γεγονός του συνδυασμού του άνθρακα  $\text{C}^{4+}$  με τα "ανιόντα  $\text{H}^-$ ", μαλακώνει το καρβοκατιόν. Το καρβοκατιόν μεθύλιο είναι λοιπόν το λιγότερο σκληρό.

Για τη σειρά των καρβανιόντων, μπορούμε να υιοθετήσουμε ένα παρόμοιο συλλογισμό:



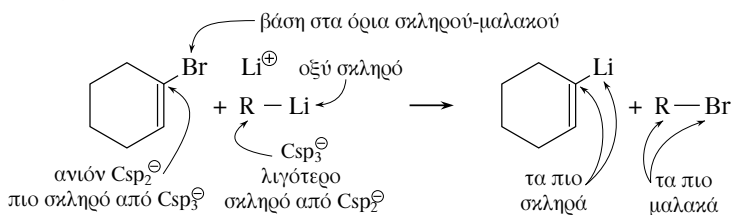
Γνωρίζοντας ότι το πρωτόνιο είναι πιο σκληρό από το καρβοκατιόν, το γεγονός του συνδυασμού του άνθρακα " $\text{C}^{4-}$ " με τα υδρογόνα " $\text{H}^+$ " σκληραίνει το καρβανιόν. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το μεθύλιο-καρβανιόν είναι το πιο σκληρό αυτών των καρβανιόντων.

Στη σειρά  $\text{C} \equiv \text{C}^-$ ,  $\text{C}=\text{C}^-$ ,  $\text{C}-\text{C}^-$ ,  $\text{H}^-$ , το ιόν  $\text{H}^-$  είναι το πιο μαλακό γιατί έχει σφαιρική συμμετρία, οξειδώνεται εύκολα και είναι ασθενώς ηλεκτραρνητικό. Η ταξινόμηση των καρβανιόντων προκύπτει από τον υβριδισμό του άνθρακα που φέρει αρνητικό φορτίο:



Με την αύξηση του s χαρακτήρα του τροχιακού που φέρει το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, αυτά "πλησιάζουν" τον πυρήνα του άνθρακα με αποτέλεσμα μια αυξημένη ηλεκτραρνητικότητα και μια μικρότερη επιδεκτικότητα πόλωσης δηλ. αυξημένη σκληρότητα.

**2)** Ο σκληρός ή μαλακός χαρακτήρας των διαφόρων ατόμων που συμμετέχουν στην αντίδραση δίνεται παρακάτω:



Η αντίδραση οδηγεί στην ένωση από τη μια των πιο σκληρών ατόμων μεταξύ τους και από την άλλη των πιο μαλακών. Η ανθρακική ομάδα η "πιο μαλακή" είναι αυτή που είναι λιγότερο "συνδεδεμένη" με το λίθιο. Η σειρά επομένως αντιδραστικότητας θα είναι:  $\text{tBuLi} > \text{nBuLi} > \text{MeLi}$ , εφόσον το καρβανιόν  $\text{tBu}^-$  είναι η πιο «μαλακή» βάση δηλαδή το  $\text{tBuLi}$  είναι λιγότερο σταθερό.