



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

**ΑΝΟΙΚΤΑ** ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

## ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Ενότητα : Σύνθεση Τριτοταγούς Βουτυλοχλωριδίου**

Διδάσκοντες: Κων/νος Τσιτσιλιάνης, καθηγητής  
Ουρανία Κούλη, Ε.ΔΙ.Π.  
Μαρία Τσάμη, Ε.ΔΙ.Π.

Πολυτεχνική Σχολή  
**Τμήμα Χημικών Μηχανικών**

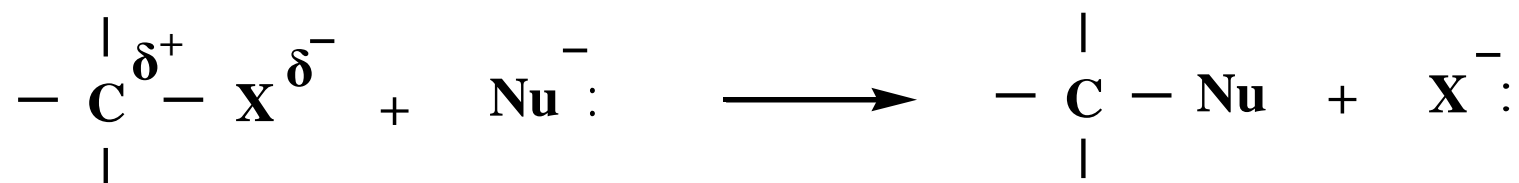
# Σκοπός

Η πραγματοποίηση μιας αντίδρασης πυρηνόφιλης υποκατάστασης σε κεκορεσμένα άτομα του άνθρακα, όπως η αντίδραση σύνθεσης του τριτοταγούς βουτυλοχλωριδίου, καθώς και η εξοικείωση των φοιτητών με :

- την τεχνική του διαχωρισμού δύο φάσεων που δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους με τη βοήθεια της διαχωριστικής χοάνης,
- την τεχνική της απόσταξης, με στόχο απομόνωση του τριτοταγούς βουτυλοχλωριδίου σε καθαρή κατάσταση.

# Σύνθεση τριτ. βουτυλοχλωριδίου

Η σύνθεση του τριτ. βουτυλοχλωριδίου ανήκει στις αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης σε κεκορεσμένα άτομα του άνθρακα ( $S_N1$  και  $S_N2$ ) και περιλαμβάνει την προσβολή μιας πυρηνόφιλης ομάδας σε κεκορεσμένο άτομο C, το οποίο έχει χαρακτηριστική ομάδα που μπορεί να υποκατασταθεί.



(ηλεκτρονιόφιλο)      (πυρηνόφιλο)

➤ τόσο η πυρηνόφιλη ομάδα που θα προσβάλει τον άνθρακα όσο και η αποχωρούσα ομάδα πρέπει να έχουν τον ίδιο γενικό χαρακτήρα.

# S<sub>N</sub>2 αντιδράσεις

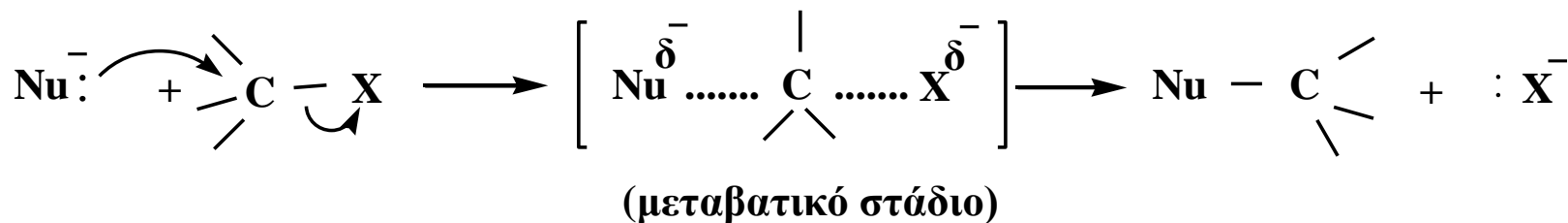
1. Πρόκειται για αντιδράσεις ενός σταδίου :

➤ Η διάσπαση του παλιού δεσμού και ο σχηματισμός ενός νέου δεσμού γύρω από ένα κεκορεσμένο άτομο C γίνεται ταυτόχρονα .

2. Εμφανίζουν κινητική δευτέρας τάξης :

➤ δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση και των δύο αντιδρώντων

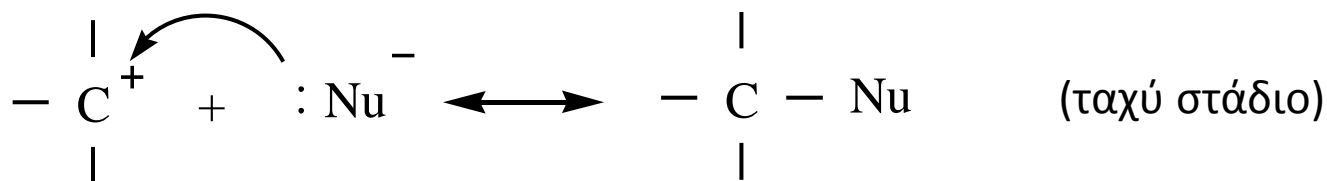
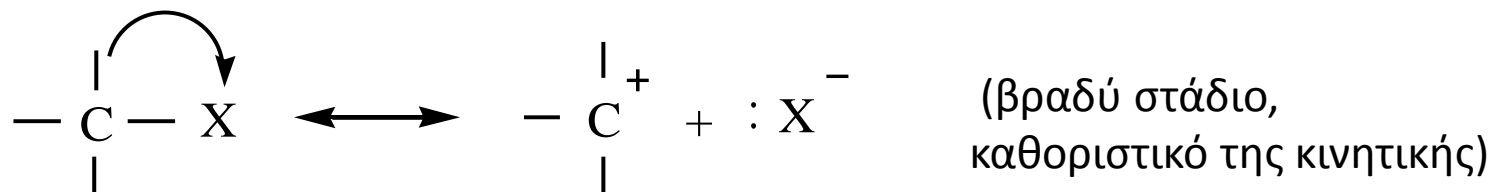
3. Η στερεοχημεία του άνθρακα αναστρέφεται καθώς σχηματίζεται ο νέος δεσμός ( αναστροφή κατά Walden):



# S<sub>N</sub>1 αντιδράσεις

1. Πρόκειται για αντιδράσεις τουλάχιστον δύο σταδίων :

➤ Προηγείται η διάσπαση του παλιού δεσμού και ακολουθεί ο σχηματισμός του νέου



2. Εμφανίζουν κινητική πρώτης τάξης :

➤ Το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης είναι μονομοριακό και η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστηρίου

3. Σχηματίζουν κατά κανόνα ρακεμικό προϊόν

# Παράγοντες που καθορίζουν το είδος της αντίδρασης πυρηνόφιλης υποκατάστασης

- Δομή Υποστρώματος
- Αποχωρούσα ομάδα
- Πυρηνόφιλο
- Διαλύτης

# Δομή Υποστρώματος

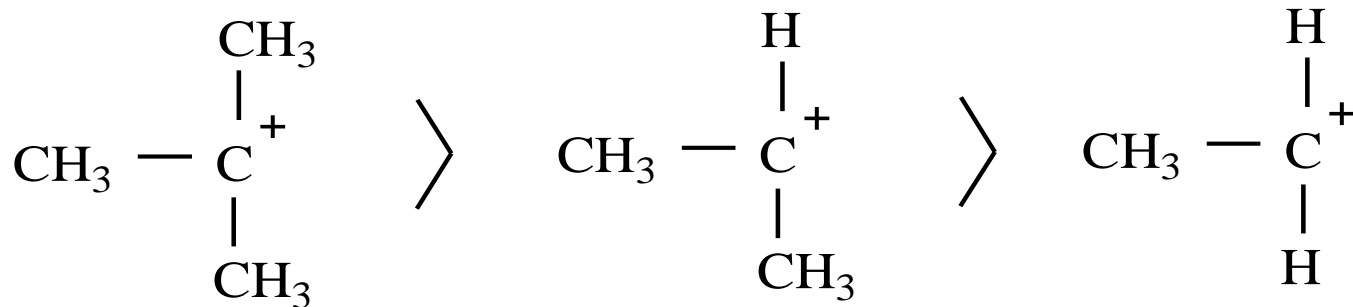
## $S_N1$

➤ Η στεreoχημική παρεμπόδιση ευνοεί τις αντιδράσεις  $S_N1$ .  
Επομένως οι αντιδράσεις  $S_N1$  πραγματοποιούνται ευκολότερα σε τριτοταγή υποστρώματα

## $S_N2$

➤ Αντίθετα η στεreoχημική παρεμπόδιση δεν ευνοεί την  $S_N2$  (μειώνει την ταχύτητα της αντίδρασης)

Σταθερότητα καρβοκατιόντος :



# Αποχωρούσα ομάδα

## $S_N1$ και $S_N2$

➤ Οι καλές αποχωρούσες ομάδες (σταθερά ανιόντα) αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης και στις δύο περιπτώσεις αντιδράσεων  $S_N$ .

Σταθερά ανιόντα είναι οι ομάδες που σταθεροποιούν καλύτερα το αρνητικό φορτίο τους και επειδή η σταθερότητα ενός ανιόντος συνδέεται με τη βασικότητα, οι καλύτερες αποχωρούσες ομάδες είναι οι ασθενέστερες βάσεις (ανιόντα που προκύπτουν από τα ισχυρότερα οξέα).



# Πυρηνόφιλο

## $S_N1$

➤ Το πυρηνόφιλο δεν επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Η αντίδραση  $S_N1$  πραγματοποιείται μέσω ενός αργού σταδίου καθοριστικού της ταχύτητας, στο οποίο το πυρηνόφιλο που προστίθεται δεν παίζει ρόλο από κινητική άποψη.

## $S_N2$

➤ Τα πιο δραστικά πυρηνόφιλα αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης  $S_N2$ .

# Διαλύτης

## $S_N1$

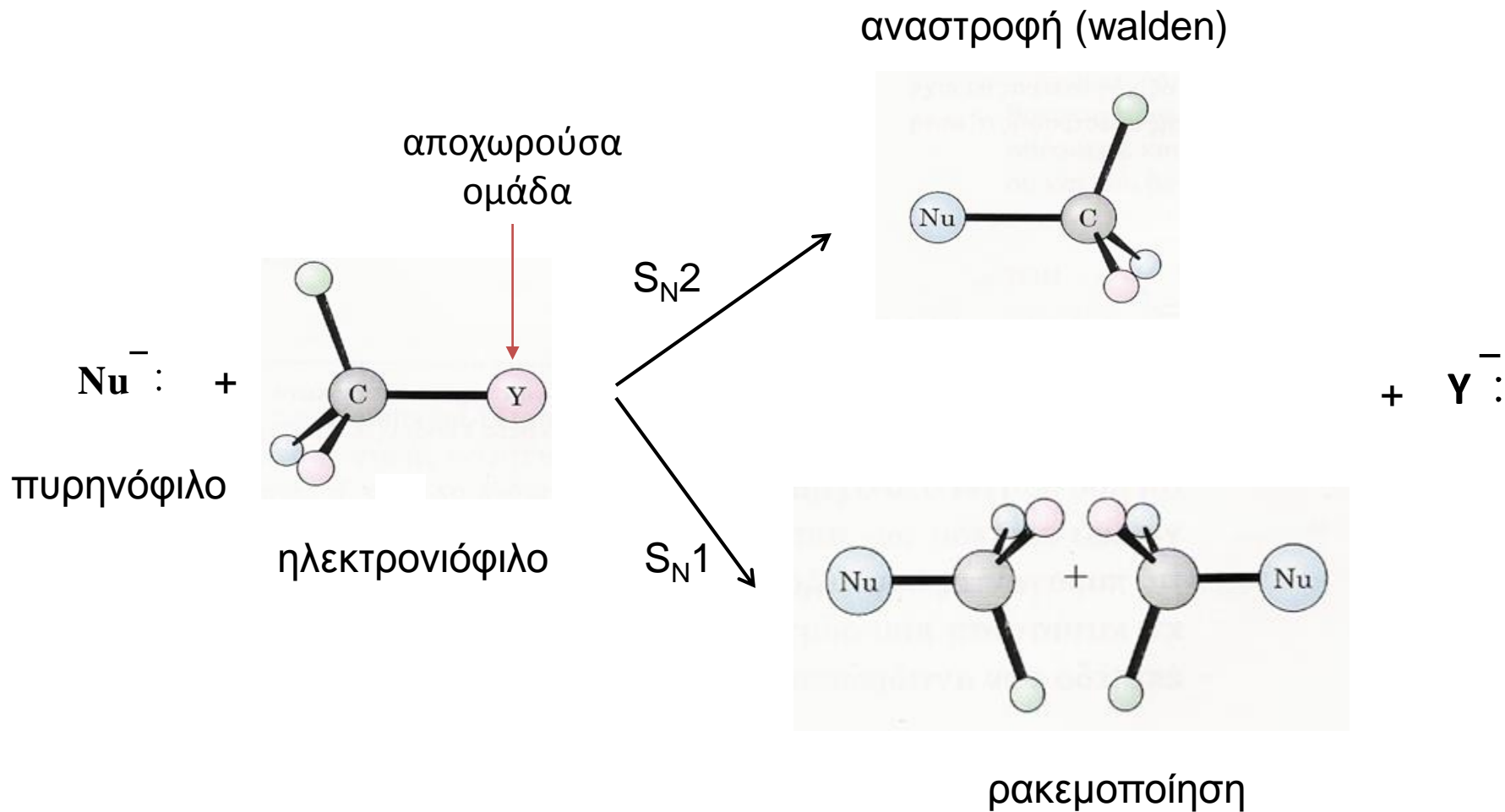
➤ Πολικοί διαλύτες όπως το νερό, σταθεροποιούν το ενδιάμεσο καρβοκατιόν (επιδιαλύτωση) και επομένως αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης.

## $S_N2$

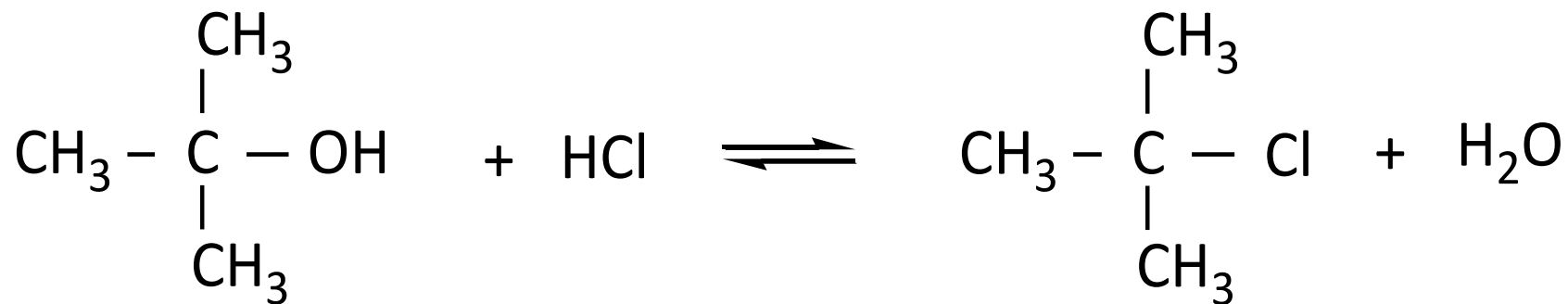
➤ Πολικοί απρωτικοί διαλύτες όπως το ακετονιτρίλιο ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) αυξάνουν την ταχύτητα των αντιδράσεων  $S_N2$ , επειδή αυξάνουν την ενέργεια του πυρηνόφιλου.

➤ Πρωτικοί διαλύτες π.χ. μεθανόλη, αιθανόλη σχηματίζουν με το πυρηνόφιλο δεσμούς H, ελαττώνοντας την ενέργεια του πυρηνόφιλου και επομένως την ταχύτητα των αντιδράσεων  $S_N2$ .

# Συνοπτική παρουσίαση αντιδράσεων $S_N1$ και $S_N2$

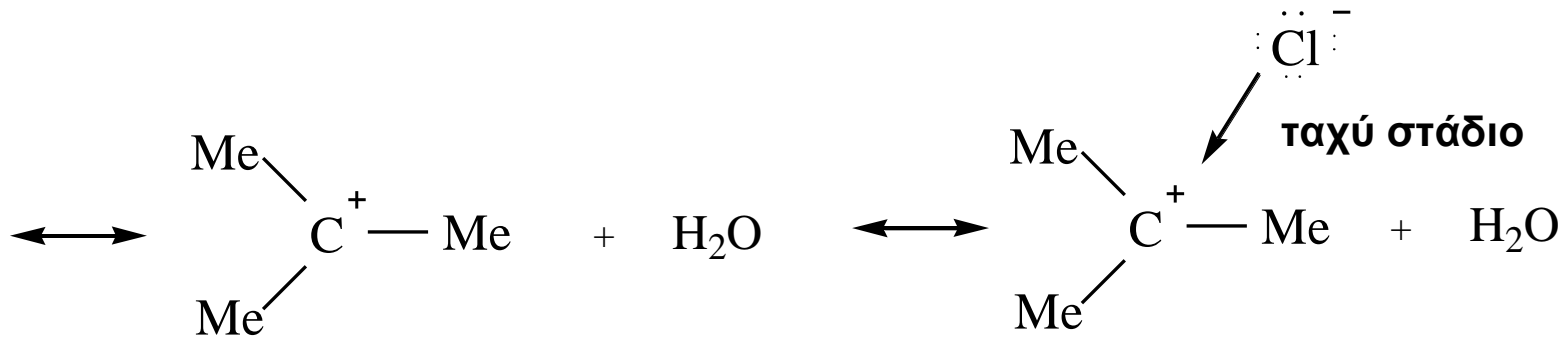
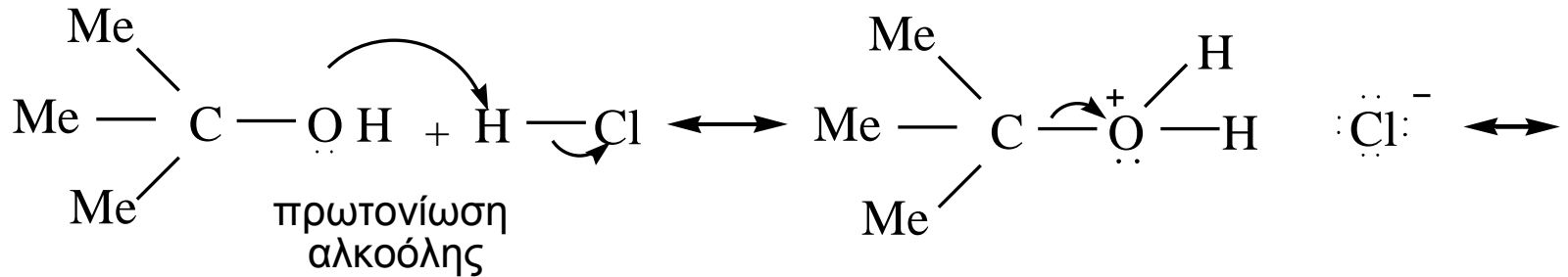


# Αντίδραση σύνθεσης τριτ. βουτυλοχλωριδίου

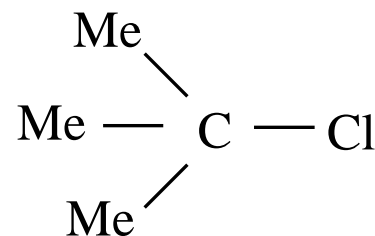


- Η αντίδραση πραγματοποιείται με μηχανισμό  $S_N1$  που ευνοείται από την ύπαρξη τριτοταγούς βουτανόλης.
- ✓ Οι τριτοταγείς αλκοόλες αντιδρούν ταχύτερα από τις δευτεροταγείς και πρωτοταγείς, επειδή σχηματίζουν το σταθερότερο ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

# Μηχανισμός αντίδρασης

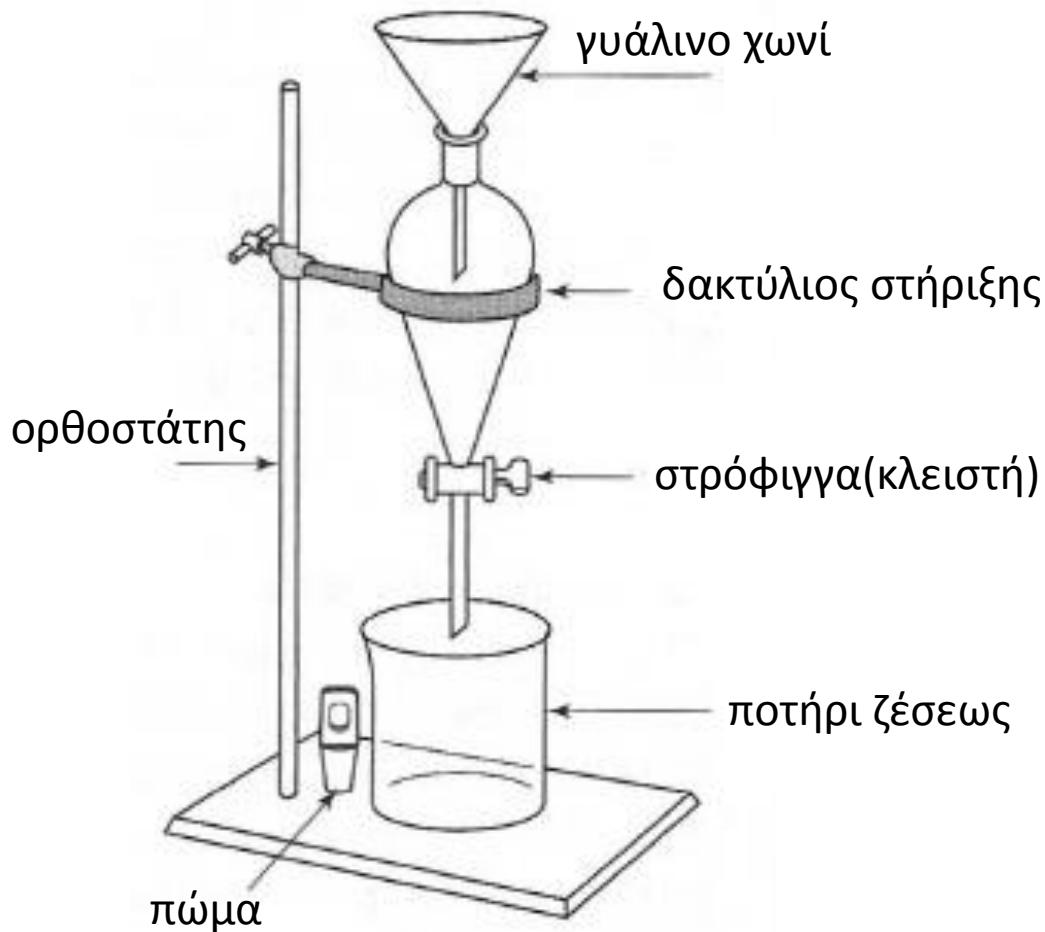


η διάσπαση της πρωτονιωμένης αλκοόλης γίνεται σε ένα **βραδύ στάδιο**, σχηματίζοντας ένα καρβοκατιόν και νερό



# Μέθοδος Σύνθεσης

## Εργαστηριακός εξοπλισμός



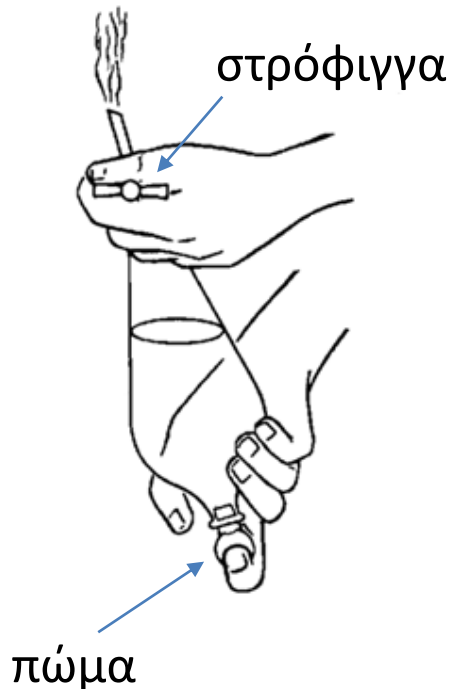
## Απαιτούμενα υλικά

- 10 ml άνυδρη τριτοταγή βουτανόλη
- 35ml πυκνό υδροχλωρικό οξύ
- 20ml δ.μ. 5% κ.ό. όξινο ανθρακικό Na

# Στάδια μεθόδου

## 1. Προετοιμασία εργαστηριακού εξοπλισμού και προσθήκη αντιδραστηρίων

- Προσθήκη 10ml τριτ. βουτανόλης και 35ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος στη διαχωριστική χοάνη των 250ml.
- ✓ η διαδικασία αυτή γίνεται στον απαγωγό αερίων.

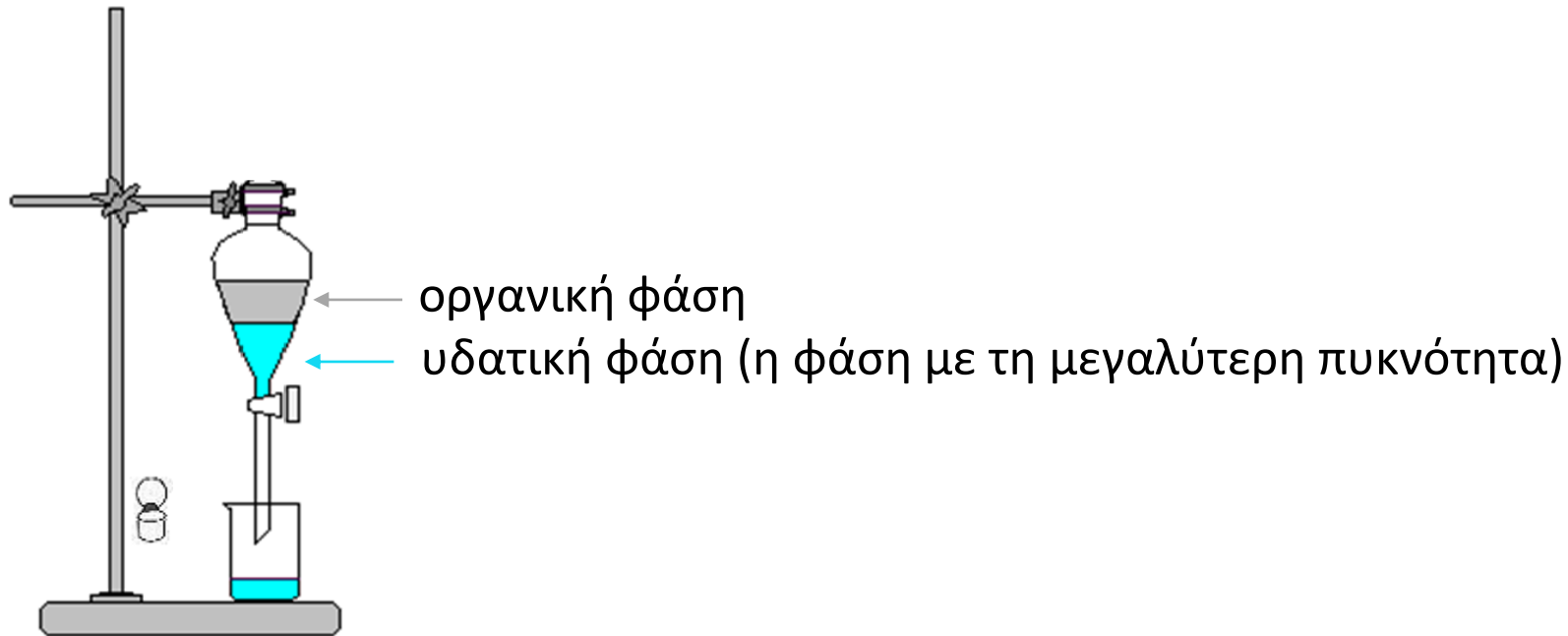


## 2. Εκτόνωση ατμών HCl - αντίδραση

- Πωματισμός της φιάλης, αναστροφή της, ανακίνηση κατά διαστήματα και άνοιγμα της στρόφιγγας προς εκτόνωση των ατμών του π. HCl. Η διαδικασία αυτή κατά την οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση προς σχηματισμό τριτοταγούς βουτυλοχλωριδίου διαρκεί 30 min.

### 3.Απομόνωση τριτ. βουτυλοχλωριδίου

- Το σχηματιζόμενο τριτ. βουτυλοχλωρίδιο δεν διαλύεται στο υδατικό περιβάλλον της αντίδρασης (υδατικό διάλυμα π. HCl 37% κ.ό.). Η διαχωριστική φιάλη τοποθετείται στον δακτύλιο και αφήνεται να επέλθει διαχωρισμός φάσεων.



- ❖ Ακολούθως αφαιρείται το πώμα και οι δύο φάσεις διαχωρίζονται.  
**Η οργανική φάση είναι το τριτ. βουτυλοχλωρίδιο.**



- Η υδατική φάση απομακρύνεται.
- Η οργανική φάση παραμένει στη διαχ. χοάνη και πλένεται με :
  1. 20ml διαλύματος, 5% κ.ό. όξινου ανθρακικού Na για την απομάκρυνση της περίσσειας του HCl σύμφωνα με την αντίδραση :



- Πωματισμός της φιάλης, αναστροφή της, ανακίνηση κατά διαστήματα και άνοιγμα της στρόφιγγας προς εκτόνωση του CO<sub>2</sub>
- 2. 20ml νερό για την απομάκρυνση του NaCl που σχηματίστηκε.

Το σύνολο της υδατικής φάσης από τις παραπάνω πλύσεις απορρίπτεται.

#### 4. Ξήρανση βουτυλοχλωριδίου

- Το βουτυλοχλωρίδιο μεταφέρεται σε φιάλη και ξηραίνεται με προσθήκη άνυδρου  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , το οποίο δεσμεύει την υγρασία και μετατρέπεται σε ένυδρο  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- ✓ το  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  δεν αντιδρά με το βουτυλοχλωρίδιο

#### 5. Διήθηση βουτυλοχλωριδίου

- Το βουτυλοχλωρίδιο διηθείται από πτυχωτό ηθμό για την απομάκρυνση του ξηραντικού υλικού (πλέον ένυδρου  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) το οποίο συγκρατείται στον χάρτινο ηθμό.

## 6. Καθαρισμός τριτοταγούς βουτυλοχλωριδίου

- Αποστάζεται για να καθαριστεί από μη πτητικές προσμίξεις που πιθανόν περιέχει.
- ✓ εφαρμόζεται απλή απόσταξη, λόγω του χαμηλού σημείου ζέσεως του βουτυλοχλωριδίου

## 7. Έλεγχος καθαρότητας

- Μέτρηση του σημείου ζέσεως και σύγκριση με βιβλιογραφία (49-51°C)

## 8. Υπολογισμός αποτελεσμάτων

- Επεξεργασία και γραπτή παρουσίαση αποτελεσμάτων (αποδόσεων, μηχανισμών, παρατηρήσεων)
- Οι τεχνικές διαχωρισμού και καθαρισμού που εφαρμόζονται στην παρασκευή του τριτ. βουτυλοχλωριδίου περιγράφονται αναλυτικότερα στην ενότητα “Μέθοδοι διαχωρισμού και καθαρισμού οργανικών ενώσεων”.

# Βιβλιογραφία

1. Δ. Παπαϊωάννου, Γ. Σταυρόπουλος και Θ. Τσεγενίδης “Εισαγωγή στην Πειραματική Οργανική Χημεία”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα (1996)
2. JOHN Mc MURRY “ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΜΟΣ Ι ”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1998
3. Κ. Τσιτσιλιάνης, Ουρ. Κούλη “Εργαστήριο Οργανικής Χημείας”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα (2014)

**ΤΕΛΟΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ**

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιον Πατρών, Καθηγητής, Κωνσταντίνος Τσιτσιλιάνης . «Εργαστήριο Οργανικής Χημείας». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

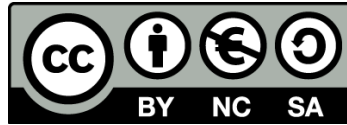
Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2164/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως Μη Εμπορική ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.