



# ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Απλά βέλη:  $\longrightarrow$

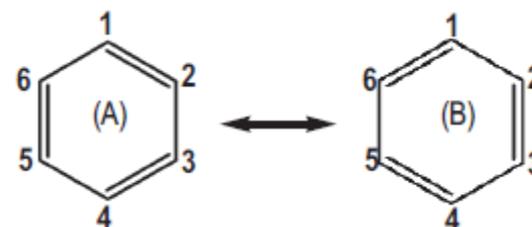
υποδηλώνουν την κατεύθυνση στην οποία εξελίσσεται μία αντίδραση

Διπλά αντίρροπα βέλη  $\rightleftharpoons$

Υποδηλώνουν τη χημική ισορροπία μεταξύ δύο ή περισσότερων ενώσεων

Βέλη με διπλή κεφαλή:  $\longleftrightarrow$

Υποδηλώνουν τη σχέση μεταξύ δομών συντονισμού

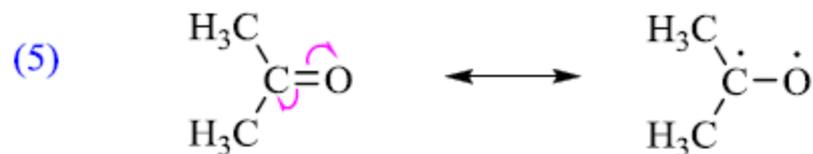
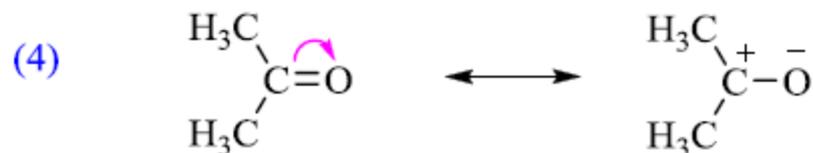


Κυρτά βέλη: 

Υποδηλώνουν μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων και όχι ατόμων. Το ζεύγος ηλεκτρονίων μπορεί να είναι μονήρες ζεύγος ή ζεύγος ομοιοπολικού δεσμού. Το κυρτό βέλος ξεκινά από το άτομο που προσφέρει τα ηλεκτρόνια και καταλήγει στο δέκτη.

Βέλη άγκιστρα: 

Υποδηλώνουν τη μετακίνηση μονήρων ηλεκτρονίων



**Σχήμα 1.1** Είδη βελών σε έναν μηχανισμό.

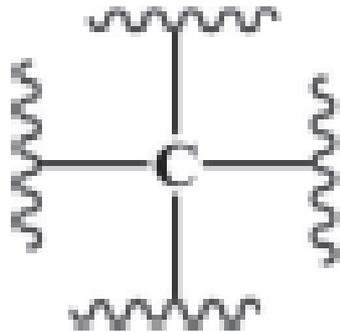
<https://repository.kallipos.gr/handle/11419/1431>

Τίτλος: Μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων

Συγγραφείς: Κουμπής, Αλέξανδρος Φυλακτακίδου, Κωνσταντίνα

- Άνθρακας

Περιέχει τέσσερα δεσμικά ηλεκτρόνια και δημιουργεί σταθερή οκτάδα ηλεκτρονίων με τη δημιουργία δεσμών με τέσσερα άλλα άτομα. Ο άνθρακας μπορεί να δώσει το ζεύγος ηλεκτρονίων δεσμού σε ηλεκτραρνητικότερο άτομο όπως το βρώμιο και να δημιουργήσει καρβοκατιόν. Το καρβοκατιόν είναι επίπεδο με τρία  $sp^2$  τροχιακά να είναι πληρωμένα με ηλεκτρόνια. Το καρβοκατιόν περιέχει και ένα  $p$  τροχιακό μη πληρωμένο με ηλεκτρόνια (κενό τροχιακό).

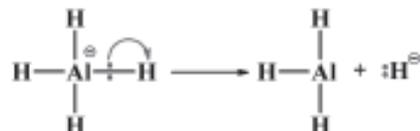


## • Υδρογόνο

Το υδρογόνο έχει ένα ηλεκτρόνιο και μπορεί να δημιουργήσει δεσμό με ένα άλλο άτομο.



Τα ηλεκτρόνια αυτού του δεσμού μπορούν να δοθούν στο υδρογόνο και να δημιουργηθεί το ανιόν του υδριδίου



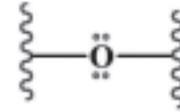
ή

να δοθούν σε άλλο άτομο και να δημιουργηθεί πρωτόνιο



## • Οξυγόνο

Έχει δύο δεσμικά ηλεκτρόνια και δύο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων. Δεσμεύεται συνήθως με δύο άλλα άτομα άνθρακα.



Μπορεί επίσης να δεσμεύεται με ένα άτομο και να βρίσκεται σε ανιοντική κατάσταση.

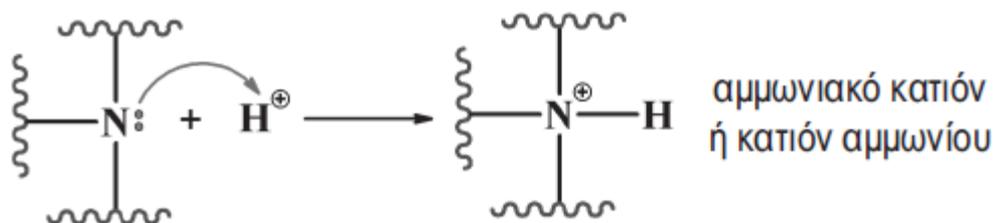


Μπορεί επίσης να δεσμεύεται με τρία άτομα και να βρίσκεται σε κατιοντική κατάσταση.

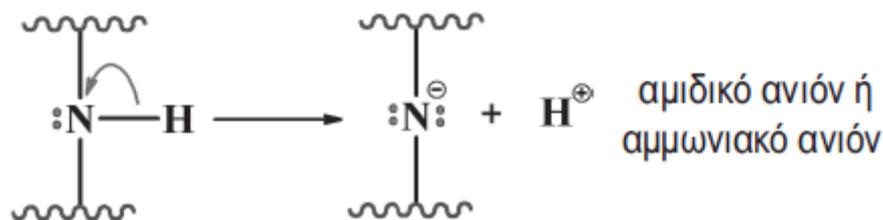


## • Άζωτο

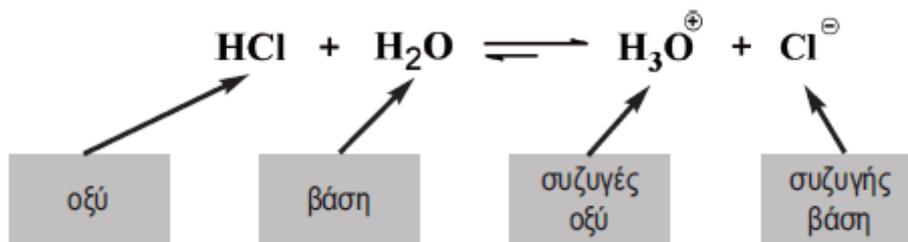
Περιέχει τρία δεσμικά ηλεκτρόνια και ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων. Δεσμεύεται με τρία άτομα. Μπορεί να δημιουργήσει δεσμούς με τέσσερα άτομα παρέχοντας το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του. Στην περίπτωση αυτή φέρει θετικό φορτίο.



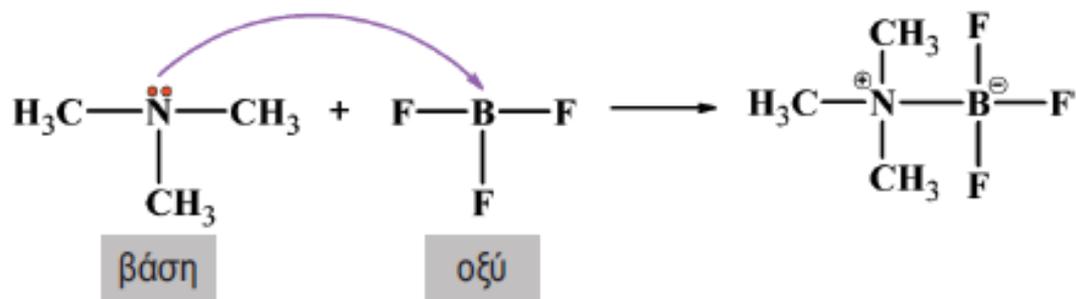
Μπορεί επίσης να δημιουργήσει δεσμό με δύο άτομα. Στην περίπτωση αυτή έχει αρνητικό φορτίο γιατί πραγματοποιείται πρόσληψη ζεύγος ηλεκτρονίων.



# Οξέα και Βάσεις κατά Lewis



- Οξύ είναι το χημικό είδος που **δέχεται ζεύγος ηλεκτρονίων (ηλεκτρονιόφιλο)**
- Βάση είναι το χημικό είδος που **προσφέρει ζεύγος ηλεκτρονίων (πυρηνόφιλο)**

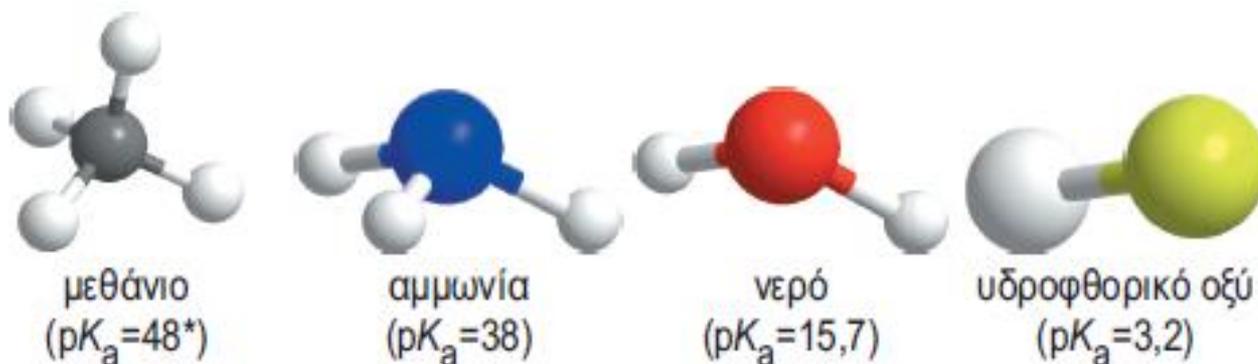


- Η οξύτητα εκφράζεται από τη σταθερά οξύτητας  $K_a$  και τη σχέση  $\text{p}K_a = -\log K_a$

# Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα

## 1. Ηλεκτραρνητικότητα

Όσο ηλεκτραρνητικότερο είναι ένα άτομο, τόσο ισχυρότερα έλκονται τα ηλεκτρόνια από τον πυρήνα του, με συνέπεια να σταθεροποιείται περισσότερο η συζυγής βάση ακόμη και όταν βρίσκεται με τη μορφή ανιόντος.



\*Τα  $pK_a$  αναφέρονται σε υδατικά διαλύματα εκτός αν δηλώνεται διαφορετικά.

η οξύτητα αυξάνεται

οι συζυγείς βάσεις τους είναι:



η σταθερότητα αυξάνεται

# Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα

## 2. Ενέργειες Δεσμών

Όσο 'κατεβαίνουμε' σε μία ομάδα του Περιοδικού Πίνακα η οξύτητα αυξάνεται

---

Μόρια	$pK_a$	Μόρια	$pK_a$
R-O-H	16	HF	3
R-S-H	10,5	HCl	-7
		HBr	-9
		HI	-10

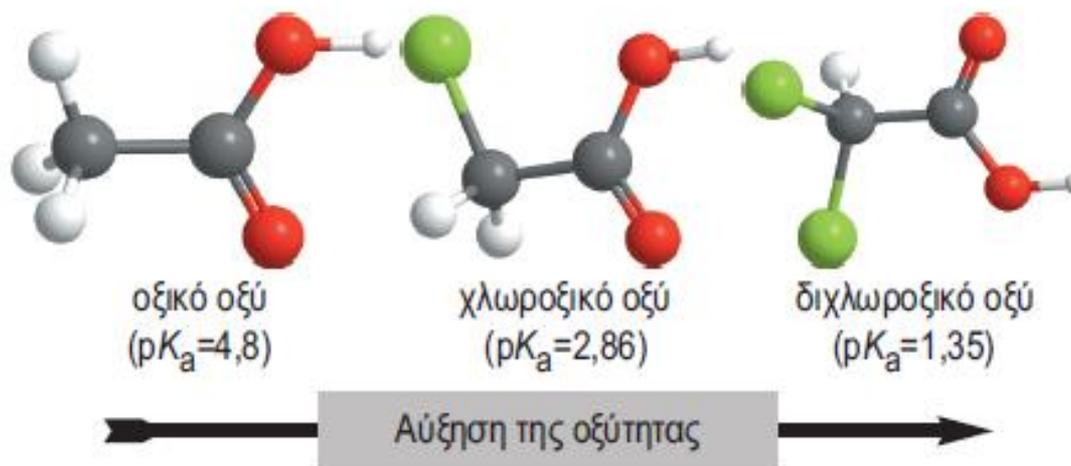
---

# Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα

## 3. Επαγωγικό φαινόμενο (Inductive effect-I)

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που **έλκουν** ηλεκτρόνια, προκαλούν το (-I) επαγωγικό φαινόμενο. Οι υποκαταστάτες αυτοί, όταν υπάρχουν στη γειτονιά μίας όξινης ομάδας σε ένα μόριο, αυξάνουν την οξύτητα της ένωσης.

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που **απωθούν** ηλεκτρόνια, προκαλούν το (+I) επαγωγικό φαινόμενο. Οι υποκαταστάτες αυτοί, όταν υπάρχουν στη γειτονιά μίας όξινης ομάδας σ' ένα μόριο, μειώνουν την οξύτητα της ένωσης.

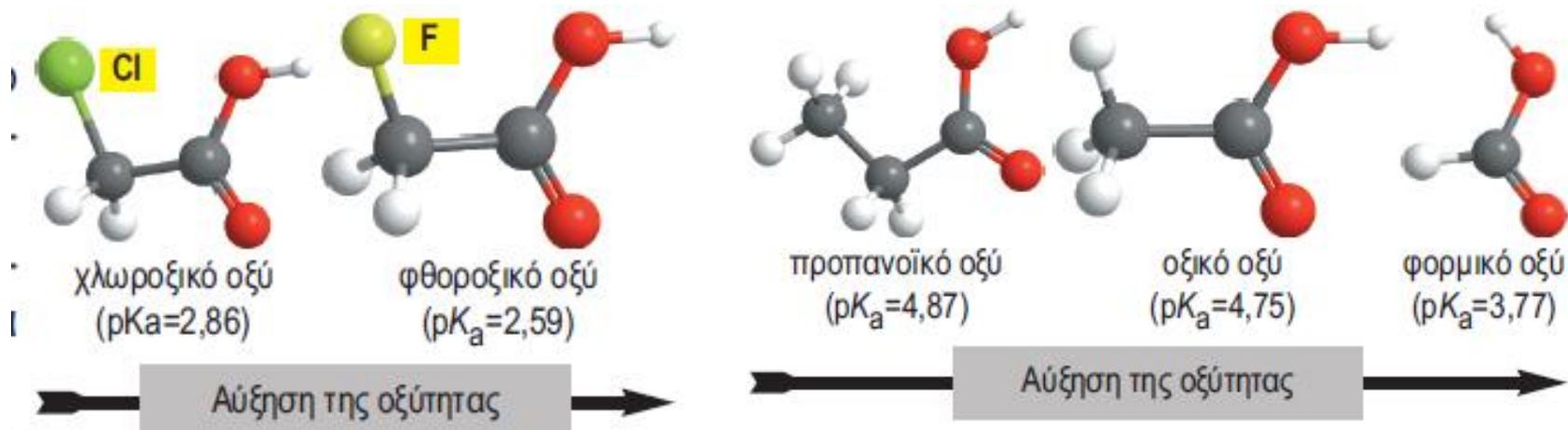


# Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα

## 3. Επαγωγικό φαινόμενο (Inductive effect-I)

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που **έλκουν** ηλεκτρόνια, προκαλούν το (-I) επαγωγικό φαινόμενο. Οι υποκαταστάτες αυτοί, όταν υπάρχουν στη γειτονιά μίας όξνης ομάδας σε ένα μόριο, αυξάνουν την οξύτητα της ένωσης.

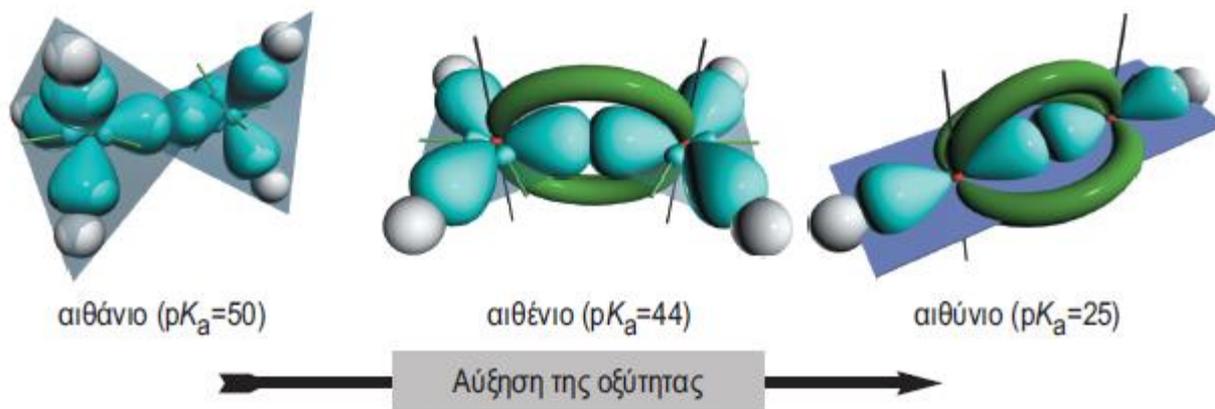
Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που **απωθούν** ηλεκτρόνια, προκαλούν το (+I) επαγωγικό φαινόμενο. Οι υποκαταστάτες αυτοί, όταν υπάρχουν στη γειτονιά μίας όξνης ομάδας σ' ένα μόριο, μειώνουν την οξύτητα της ένωσης.



# Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα

## 4. Υβριδισμός

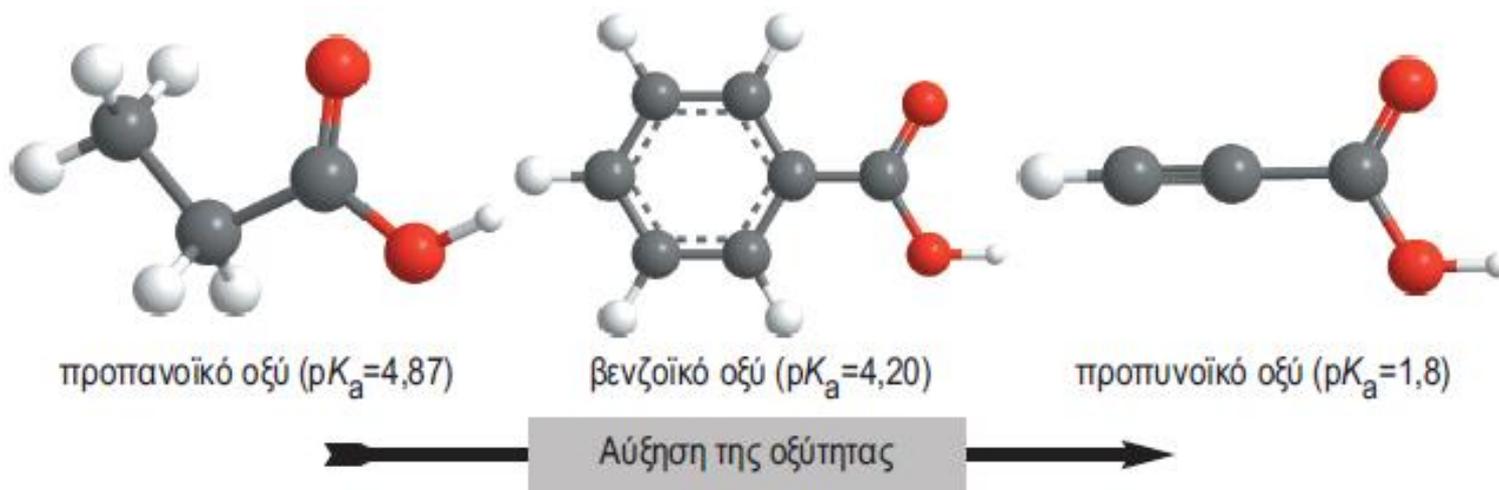
Η υβριδοποίηση του άνθρακα που ενώνεται με το υδρογόνο καθορίζει και την οξύτητά του. Όσο αυξάνεται ο s χαρακτήρας του υβριδοποιημένου τροχιακού του άνθρακα που ενώνεται με το υδρογόνο, υπάρχει αντίστοιχα και αύξηση της οξύτητας της ένωσης. Με όμοιο τρόπο, ο υβριδισμός σε κάποιο άλλο σημείο του μορίου ενδέχεται να επηρεάσει την οξύτητά του. Όσο περισσότερο s χαρακτήρα παρουσιάζει ένα υβριδικό τροχιακό ενός ατόμου τόσο πλησιέστερα προς τον πυρήνα βρίσκονται τα ηλεκτρόνιά του και κατά συνέπεια το άτομο καθίσταται περισσότερο ηλεκτραρνητικό.



# Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα

## 4. Υβριδισμός

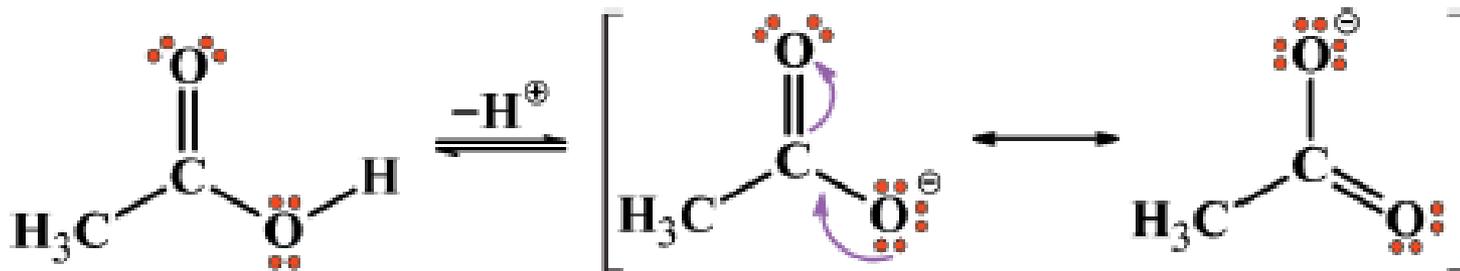
Η υβριδοποίηση του άνθρακα που ενώνεται με το υδρογόνο καθορίζει και την οξύτητά του. Όσο αυξάνεται ο s χαρακτήρας του υβριδοποιημένου τροχιακού του άνθρακα που ενώνεται με το υδρογόνο, υπάρχει αντίστοιχα και αύξηση της οξύτητας της ένωσης. Με όμοιο τρόπο, ο υβριδισμός σε κάποιο άλλο σημείο του μορίου ενδέχεται να επηρεάσει την οξύτητά του. Όσο περισσότερο s χαρακτήρα παρουσιάζει ένα υβριδικό τροχιακό ενός ατόμου τόσο πλησιέστερα προς τον πυρήνα βρίσκονται τα ηλεκτρόνιά του και κατά συνέπεια το άτομο καθίσταται περισσότερο ηλεκτραρνητικό.



# Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα

## 5. Φαινόμενο Συντονισμού

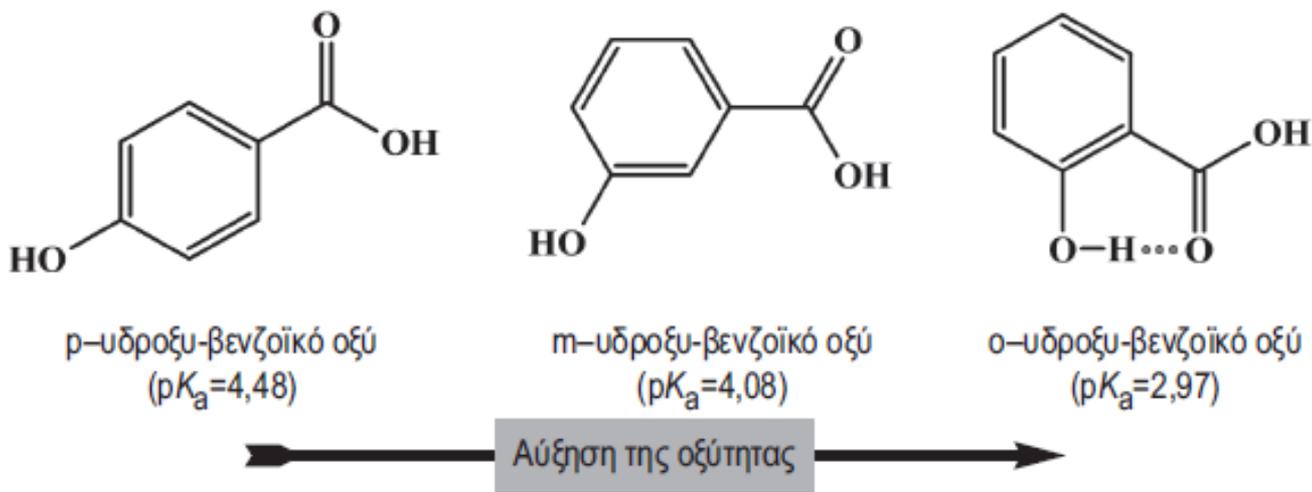
Ο συντονισμός καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη σταθερότητα της σχηματιζόμενης συζυγούς βάσης με αποτέλεσμα να συνεισφέρει στην οξύτητα της ένωσης.



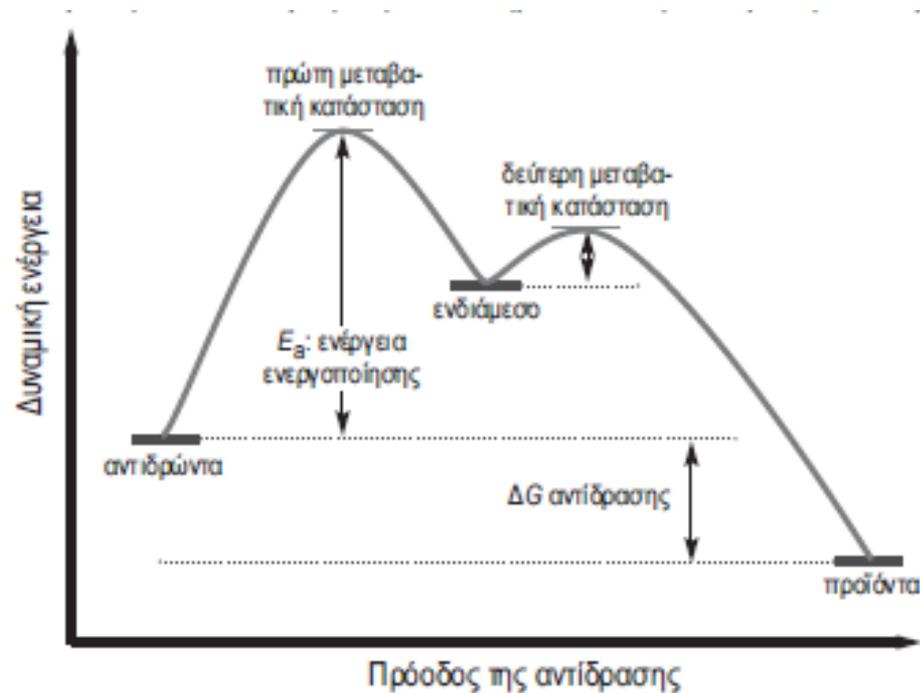
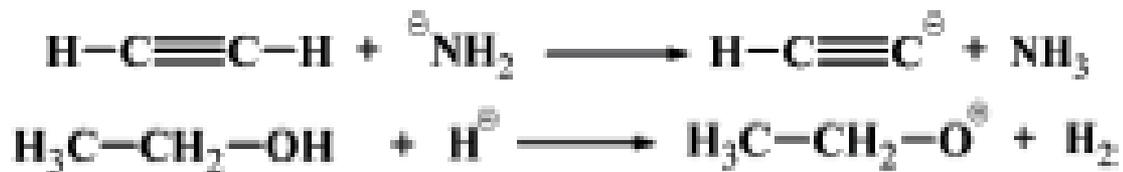
# Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα

## 6. Δεσμός Υδρογόνου

Η δημιουργία ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου οδηγεί στην αύξηση της οξύτητας του μορίου



# Οξοβασικές αντιδράσεις στην Οργανική Χημεία

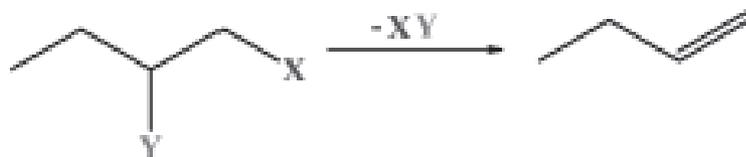


# Ταξινόμηση Οργανικών Αντιδράσεων

## 1. Αντιδράσεις υποκατάστασης



## 2. Αντιδράσεις απόσπασης



## 3. Αντιδράσεις προσθήκης

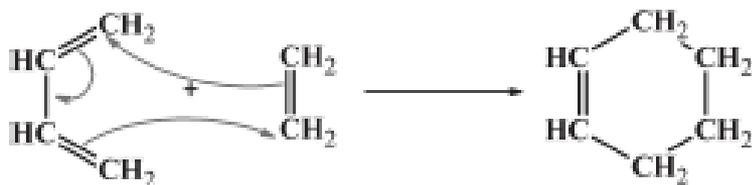


## 4. Αντιδράσεις μετάθεσης

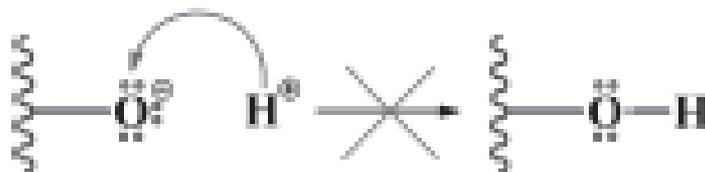


# Ταξινόμηση Οργανικών Αντιδράσεων

## 5. Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης



Οι χημικές αντιδράσεις μπορεί γενικά να διακριθούν σε **ιοντικές** και **ελευθέρων ριζών**. Στις πρώτες η δημιουργία και σχάση δεσμών γίνεται με **ροή ζεύγους ηλεκτρονίων**, ενώ στις δεύτερες με **ροή μονήρους ηλεκτρονίου**.



	*Πηγές ζεύγους ηλεκτρονίων μπορεί να είναι:		*Αποδέκτες ζεύγους ηλεκτρονίων μπορεί να είναι:
α)	μη δεσμικά ηλεκτρόνια στα ετεροάτομα των ακόλουθων δομών:	α)	χημικά είδη με κενά τροχιακά
	$X^{\ominus}$ , $RO^{\ominus}$ , $R_2O$ , $NR_3$ , $NR_2^{\ominus}$ , $RCOO^{\ominus}$ , $RCOOR'$ , $RCOR'$ , $R(CO)NR'_2$ , $R_2S$ , $RS^{\ominus}$ , $CN^{\ominus}$ , $N_3^{\ominus}$ , $R_3P$ , $R_2Se$ και $RSe^{\ominus}$		ο καρβοκατόνια, ο οξεία κατά Lewis που περιέχουν Al και B, ο αντιδραστήρια στοιχείων μετάπτωσης (Hg, Cd, Zn)
β)	ηλεκτρονικά πλούσιες ενώσεις ή σ δεσμοί με τάση	β)	όξινα υδρογόνα
	οργανομεταλλικές ενώσεις: $RMgX$ , $RLi$ , $R_2CuLi$ και $R_2Zn$		ο ανόργανα οξεία, ο καρβοξυλικά οξεία, ο νερό, ο αλκοόλες, ο αμίνες και ο αλκίνα με τριπλό δεσμό στον C1.
	υδρίδια: $LiAlH_4$ , $NaBH_4$ , $NaH$ και $BH_3$	γ)	άτομα σε ασθενείς απλούς δεσμούς
	ο κυκλοπροπύλο, ο κυκλοβουτύλο		ο υπεροξειδία ( $ROOR'$ ), ο μοριακά αλογόνα ( $X_2$ ), ο υποαλογονώδη οξεία ( $HOX$ ) και ο διθειλίδια ( $RSSR'$ )
γ)	π δεσμοί	δ)	άνθρακες σε πολωμένους σ δεσμούς
	ο αλκένια, ο διένια, ο αλκύνια, ο αλλένια και ο αρένια		ο αλκυλαλογονίδια, ο τασυλικά αλκίλια, ο πρωτονιωμένες αλκοόλες ( $ROH_2^{\oplus}$ ) και ο πρωτονιωμένες αμίνες ( $RNH_3^{\oplus}$ )
δ)	ηλεκτρονικά πλούσιοι π δεσμοί	ε)	άνθρακες σε πολωμένους πολλαπλούς δεσμούς
	ο ενόλες, ο εναμίνες, ο ενολικά, ο ανιλίνες και ο φαινόλες		ο $R_2C=O$ , ο νιτρίλια, ο α,β-ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις, ο ακυλαλογονίδια, ο ανυδρίτες, ο εστέρες και ο αμίδια

\* όπου R μπορεί να είναι H, αλκυλομάδα, αρυλομάδα

## Πυρηνόφιλα

Πλούσια σε ηλεκτρόνια, αντιδρώντα που προσβάλουν ομάδες με έλλειψη ηλεκτρονίων, περιέχουν αρνητικό φορτίο ή ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων.

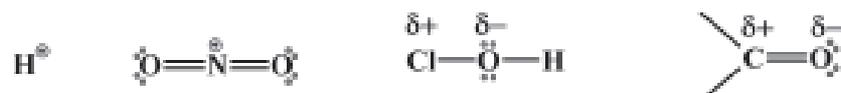
Παραδείγματα:



Ενώσεις που περιέχουν πολλαπλούς δεσμούς π.χ. αλκένια, αλκύνια, αρωματικές ενώσεις μπορούν να δρουν ως πυρηνόφιλα αντιδραστήρια.

## Ηλεκτρονιόφιλα

Τα ηλεκτρονιόφιλα παρουσιάζουν έλλειψη ηλεκτρονίων. Περιέχουν θετικό φορτίο ή πολώνονται και μπορούν να αναπτύξουν ηλεκτρονιόφιλα κέντρα. Αποτελούν αντιδρώντα που προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια κατά την αντίδραση. Παραδείγματα:

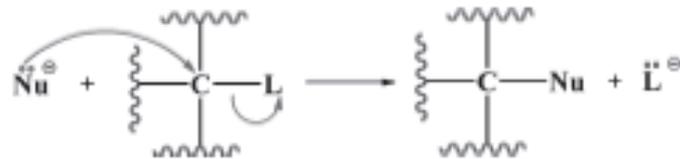


Πολλές αντιδράσεις εμπλέκουν τόσο πυρηνόφιλα όσο και ηλεκτρονιόφιλα αντιδρώντα. Αυτές μπορούν να ταξινομηθούν ως πυρηνόφιλες αν η κύρια μεταβολή στο υπόστρωμα εμπλέκει προσβολή σε πυρηνόφιλο, ή ηλεκτρονιόφιλες αν η κύρια μεταβολή στο υπόστρωμα εμπλέκει ηλεκτρονιόφιλο.



## Αποχωρούσα Ομάδα

Οι αποχωρούσες ομάδες είναι ιόντα ή ουδέτερες ομάδες που αποχωρούν από το αντιδρών ως μέρος της ακολουθίας του μηχανισμού. Συχνά, η αποχώρηση είναι επακόλουθο της πυρηνόφιλης προσβολής ηλεκτρονιόφιλου στο τμήμα του μορίου που φέρει την κατάλληλη αποχωρούσα ομάδα.

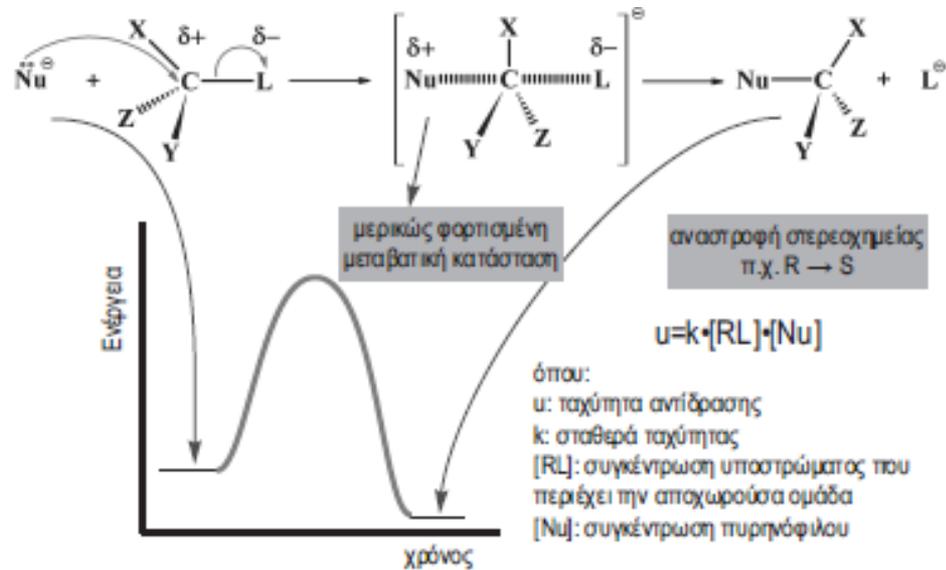


Συνοδότης  
αποχώρησης

$\text{TsO}^\ominus, \text{NH}_3, \text{I}^\ominus, \text{H}_2\text{O}, \text{Br}^\ominus, \text{Cl}^\ominus$
$\text{F}^\ominus, \text{OH}^\ominus, \text{NH}_2^\ominus, \text{RO}^\ominus$
R, H

# ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΗΣΗΣ

## Μηχανισμός S<sub>N</sub>2



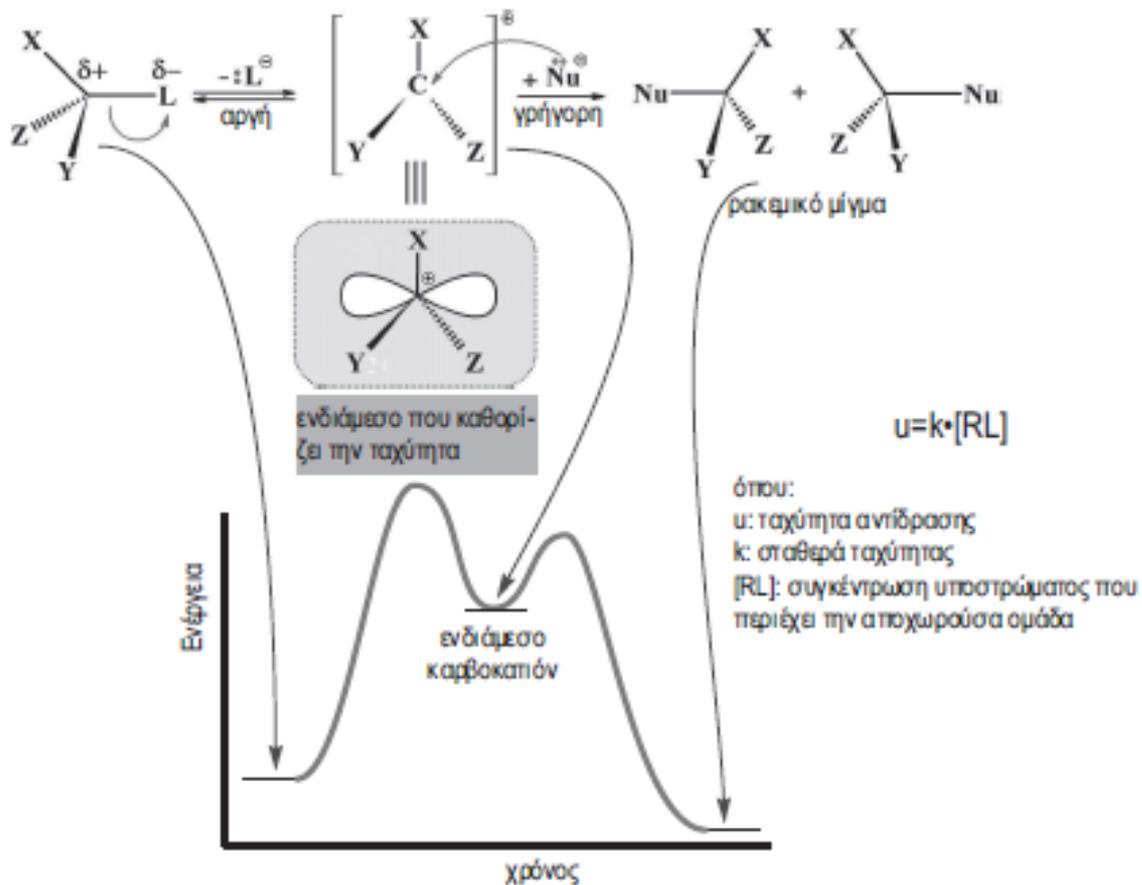
Σχήμα 12.1: Μηχανισμός S<sub>N</sub>2

Η αντίδραση S<sub>N</sub>2 εξαρτάται από

- ♦ το υπόστρωμα,
- ♦ το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο,
- ♦ το διαλύτη,
- ♦ τη φύση της αποχωρούσας ομάδας και
- ♦ τη φύση του υποκαταστατών που συνδέονται με δεσμό στο άτομο που προσβάλλεται από το πυρηνόφιλο.

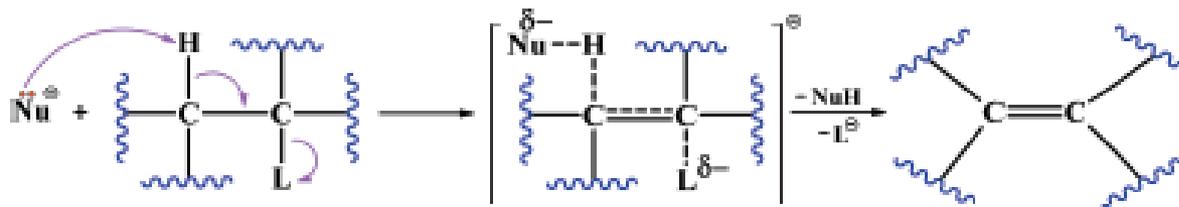
# ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΗΣΗΣ

## Μηχανισμός SN1



## ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ

### Μηχανισμός διμοριακής απόσπασης E2



### Μηχανισμός E1

