



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Αειφορικής
Γεωργίας
Γεωπονική Σχολή

Αναλυτική & Οργανική Χημεία

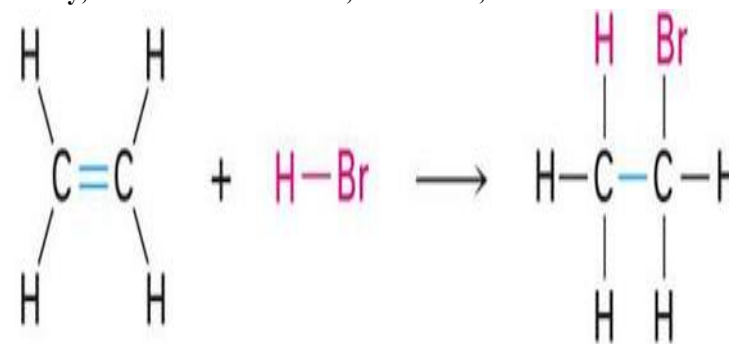
2^η Ενότητα

Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων, Μηχανισμοί

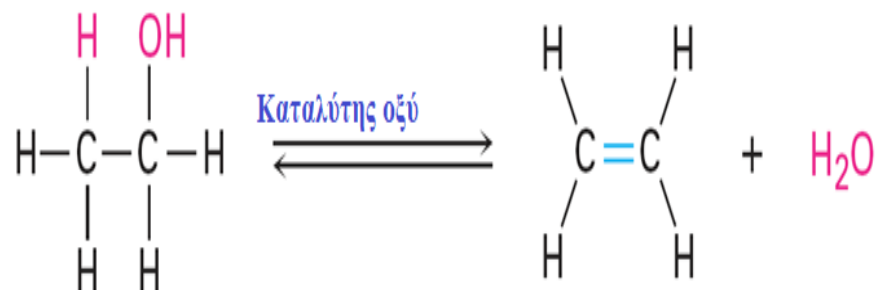
Γαλάνη Απ. Αγγελική, Χημικός PhD
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό, (Ε.ΔΙ.Π.)

Κατηγορίες Οργανικών Αντιδράσεων

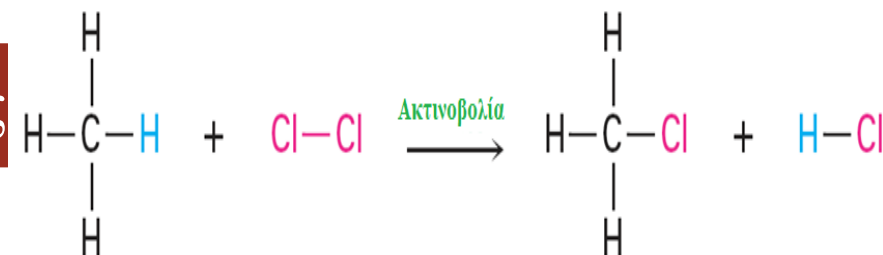
Προσθήκης



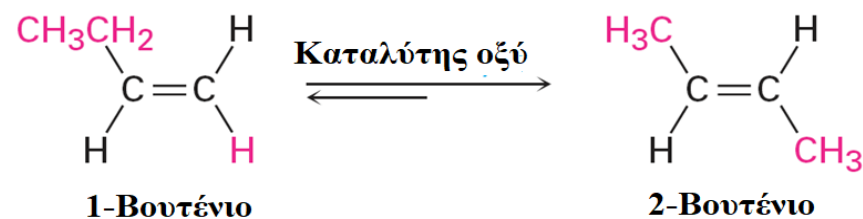
Απόσπασης



Υποκατάστασης



Αναδιάταξης
(Μετάθεσης)



1-Βουτένιο

2-Βουτένιο

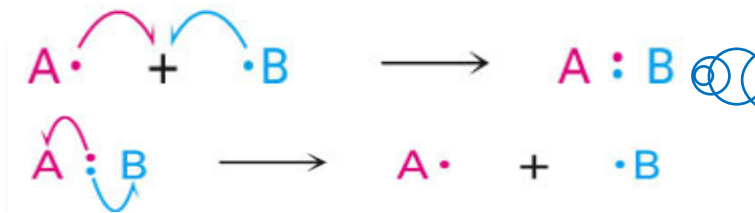
Ισομερές με το 1-Βουτένιο

Μηχανισμός Αντίδρασης

Μηχανισμός αντίδρασης ονομάζεται η πλήρης περιγραφή του τρόπου πραγματοποίησης μιας χημικής αντίδρασης.

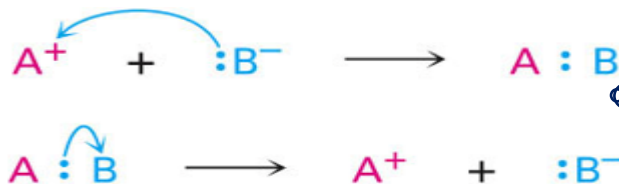
- Ένας χημικός δεσμός είναι δυνατόν να σχηματιστεί ή να διασπαστεί με δύο τρόπους, με τα καμπύλα βέλη να υποδεικνύουν κάθε φορά τη διάσπαση ή τη δημιουργία.

1. **Συμμετρικά μέσω ριζών:** Ομογονικός σχηματισμός δεσμού, Ομολυτική διάσπαση δεσμού



Αγκιστροειδές τόξο
στο μηχανισμό
ελευθέρων ριζών

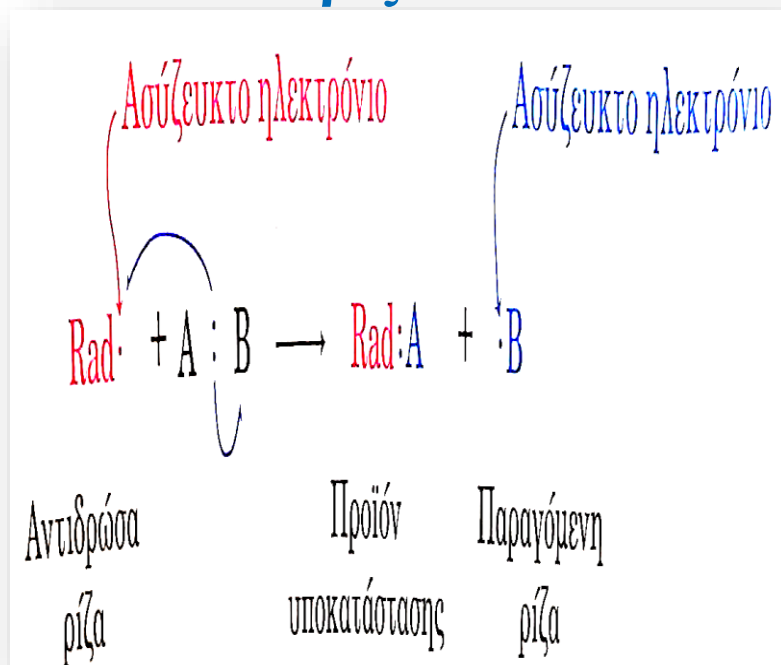
2. **Μη συμμετρικά - Πολικός μηχανισμός:** Ετερογονικός σχηματισμός δεσμού, Ετερολυτική διάσπαση δεσμού



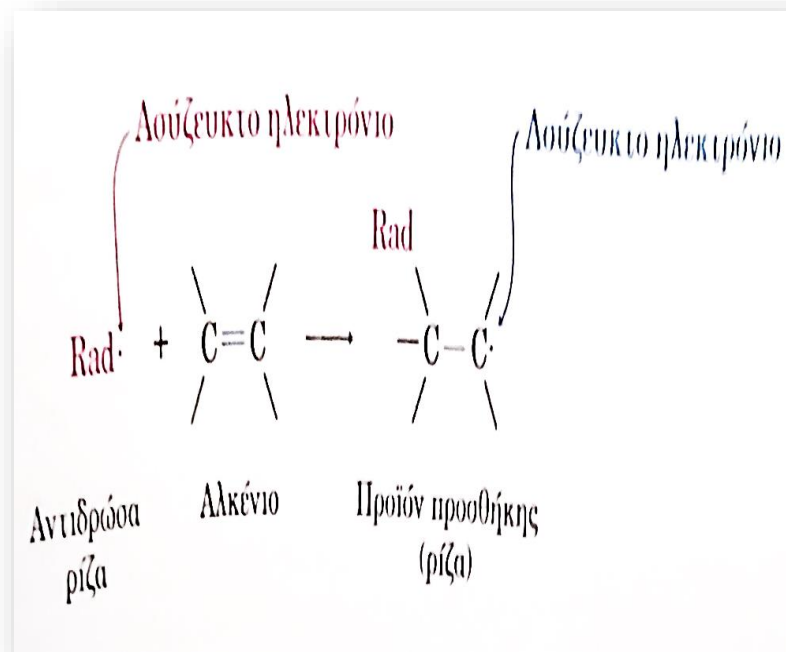
Πλήρες τόξο σε
πολικές αντιδράσεις

Μια ρίζα, συχνά αναφέρεται και ως «ελεύθερη ρίζα», **δεν έχει φορτίο, έχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους** (συνήθως 7) και άρα έχει **μονήρες ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε κάποιο τροχιακό της**. **Μια ρίζα [Rad•] είναι δυνατόν να συμπληρώσει οκτάδα ηλεκτρονίων με διάφορους τρόπους.**

Υποκατάσταση μέσω ριζών



Προσθήκη μέσω ριζών

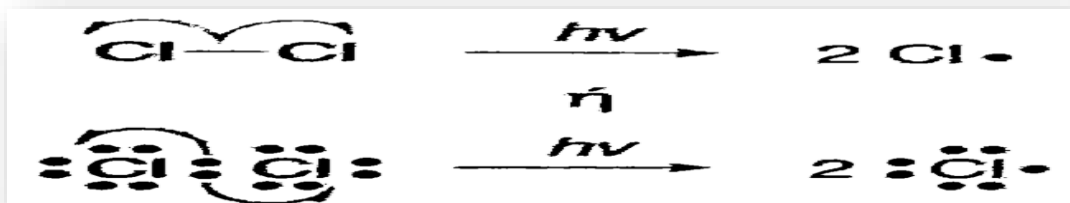


Μηχανισμός υποκατάστασης μέσω ελευθέρων ριζών

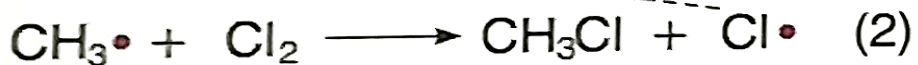
Τρία στάδια: Έναρξη, Διάδοση και Τερματισμός

Χλωρίωση CH₄ μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών

1. **Έναρξη:** Διάσπαση του ομοιοπολικού δεσμού και δημιουργία ελευθέρων ριζών

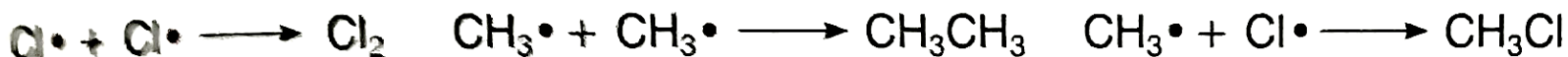


2. **Διάδοση:** Οι ρίζες Cl $\cdot$ αντιδρούν με το CH₄ και σχηματίζουν νέες ρίζες.

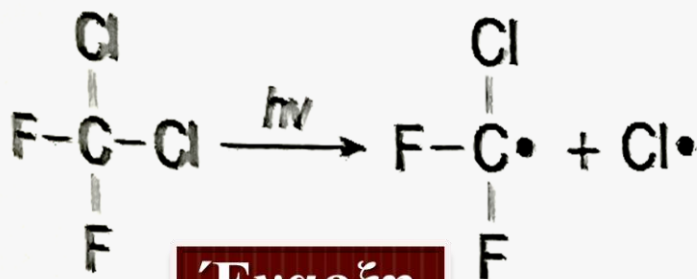


3. **Τερματισμός:** Η αντίδραση τερματίζεται, όταν καταστραφούν οι ελεύθερες ρίζες, αντιδρώντας προς σταθερό προϊόν.

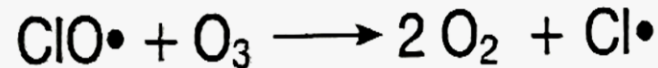
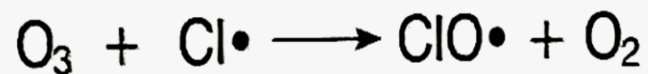
1^ο και 2^ο
στάδιο
επανα-
λαμβάνο-
νται
χιλιάδες
φορές
Αλυσιδωτή
αντίδραση



- Σημαντικός ο ρόλος των φωτοχημικών αντιδράσεων ελευθέρων ριζών στην καταστροφή του O_3
- Το O_3 , (όζον) καταστρέφεται από τα Freon που χρησιμοποιούνται σε ψυκτικές συσκευές και spray και τα οποία είναι χλωροφθοριωμένοι υδρογονάνθρακες (CFC). Οι CFC υπό την επίδραση ην απελευθερώνουν ρίζες $Cl\cdot$ που καταστρέφουν το όζον μετατρέποντάς το σε O_2 .



Έναρξη



Διάδοση

- Παραδείγματα πολύ δραστικών ελευθέρων ριζών που προέρχονται από οργανικές ενώσεις:
 - ✓ $\text{RO}\cdot$ (ρίζα αλκοξειδίου)
 - ✓ $\text{ROO}\cdot$ (ρίζα υπεροξειδίου)
- Παραδείγματα οργανικών ενώσεων που προάγουν τον σχηματισμό σουπεροξειδίου ($\text{O}_2\cdot^-$ ανιόν σουπεροξειδίου):
 - ✓ κινόνες
 - ✓ νιτροαρωματικές ενώσεις
- Παραδείγματα αρωματικών ενώσεων που μεταβολίζονται σε ελεύθερες ρίζες:
 - ✓ πολυαλογονωμένα αλκάνια,
 - ✓ φαινόλες,
 - ✓ αμινοφαινόλες

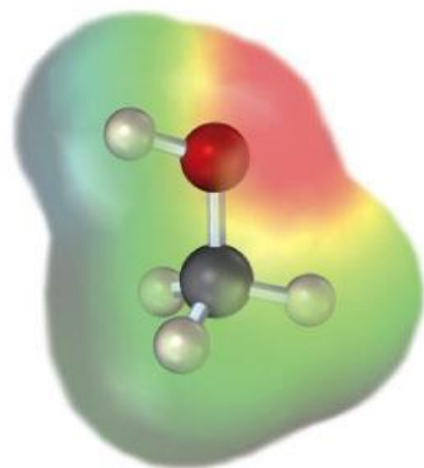
Πολικές αντιδράσεις

- Στα μόρια, τα ηλεκτρόνια είναι συχνότατα ασύμμετρα κατανεμημένα, λόγω διαφορών στην ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων.
- Ως συνέπεια δημιουργείται μερικώς αρνητικό φορτίο, (δ^-), στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο και μερικώς θετικό φορτίο (δ^+), στο άτομο C που είναι συνδεδεμένο με αυτό.
- Τα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα, έχουν μεγαλύτερη ηλεκτρονική συγγένεια. Άτομα όπως το O, το F, το N και το Cl, είναι πιο ηλεκτραρνητικά από τον C.

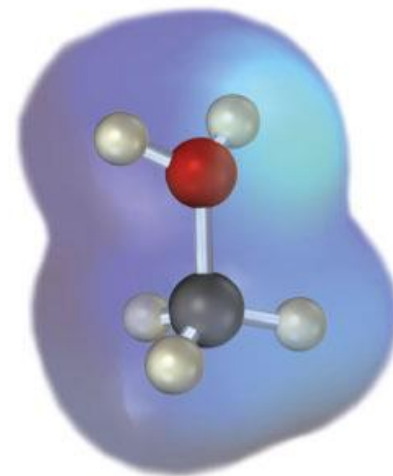
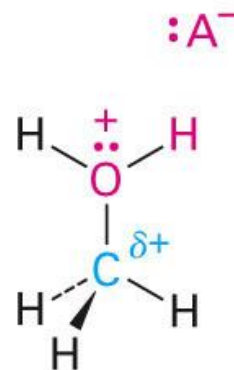
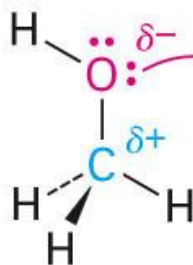
Τρόποι πόλωσης
χαρακτηριστικών ομάδων

Είδος ένωσης	Δομή λειτουργικής ομάδας	Είδος ένωσης	Δομή λειτουργικής ομάδας
Αλκοόλη		Καρβονυλική	
Αλκένιο	 Συμμετρική, μη πολική	Καρβοξυλικό οξύ	
Αλκυλαλογονίδιο		Χλωρίδιο καρβοξυλικού οξέος	
Αμίνη		Θειοεστέρας	
Αιθέρας		Αλδεϋδη	
Θειόλη		Εστέρας	
Νιτρίλιο		Κετόνη	
Αντιδραστήριο Grignard			
Αλκυλιθική ένωση			

Πολικοί δεσμοί, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν και με την αλληλεπίδραση των λειτουργικών ομάδων, με μόρια διαλύτη, ή με οξέα ή βάσεις κατά Lewis. Ως παράδειγμα, μπορεί να αναφερθεί ή ένταση την οποία υφίσταται η πολικότητα του δεσμού άνθρακα – οξυγόνου στη μεθανόλη, όταν πρωτονιώνεται το άτομο του οξυγόνου.



**Methanol—weakly
electron-poor carbon**



**Protonated methanol—
strongly electron-poor carbon**

Πολωσιμότητα ατόμου (Polarisability)

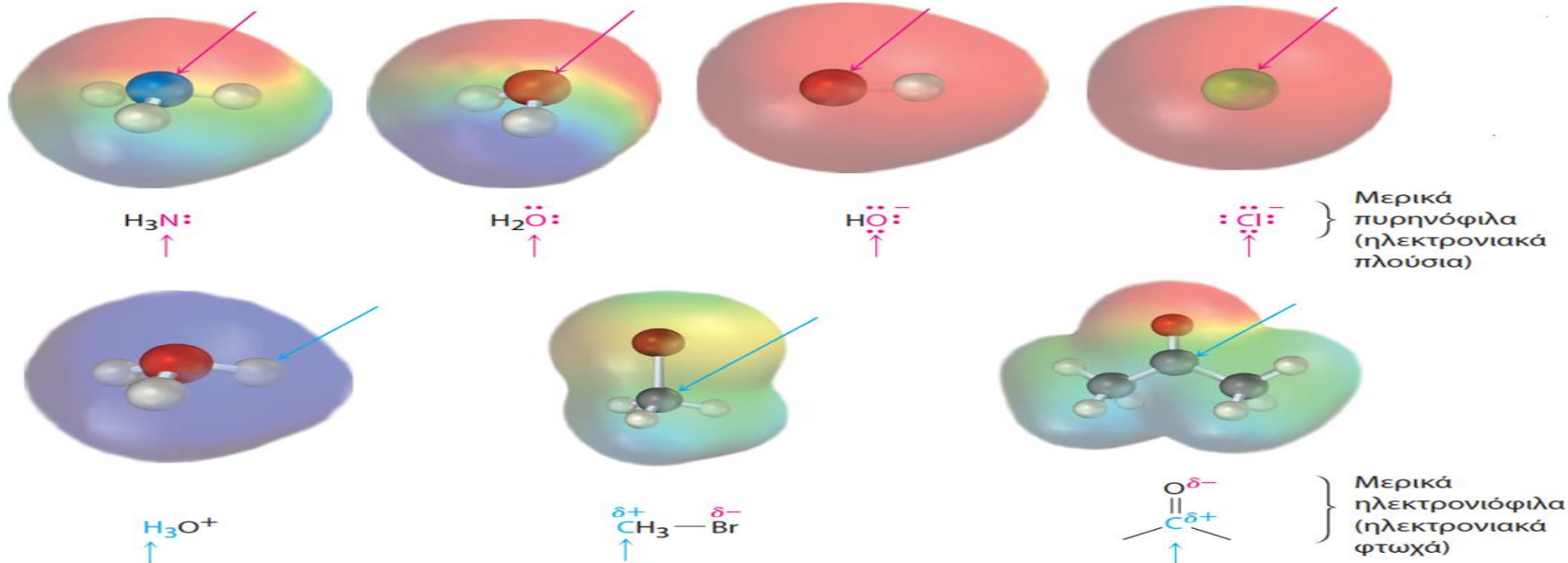
- Το ηλεκτρικό πεδίο γύρω από κάποιο άτομο, είναι δυνατόν να αλλάξει λόγω αλληλεπιδράσεων με διαλύτες ή άλλα πολικά αντιδραστήρια με αποτέλεσμα την αλλαγή της ηλεκτρονικής κατανομής γύρω από το άτομο.
- Το μέγεθος της ανταπόκρισης του ατόμου σε τέτοιου είδους εξωτερικές επιδράσεις, ονομάζεται πολωσιμότητα του ατόμου.
- Μεγαλύτερα άτομα τα οποία συγκρατούν χαλαρότερα τα ηλεκτρόνια σθένους, είναι περισσότερο πολώσιμα από μικρότερα που συγκρατούν πιο ισχυρά τα ηλεκτρόνια τους.

Ι πιο πολώσιμο από F. Ο δεσμός C-I αντιδρά ως πολικός, παρόλο που από ηλεκτρονική άποψη είναι σχετικά συμμετρικός.

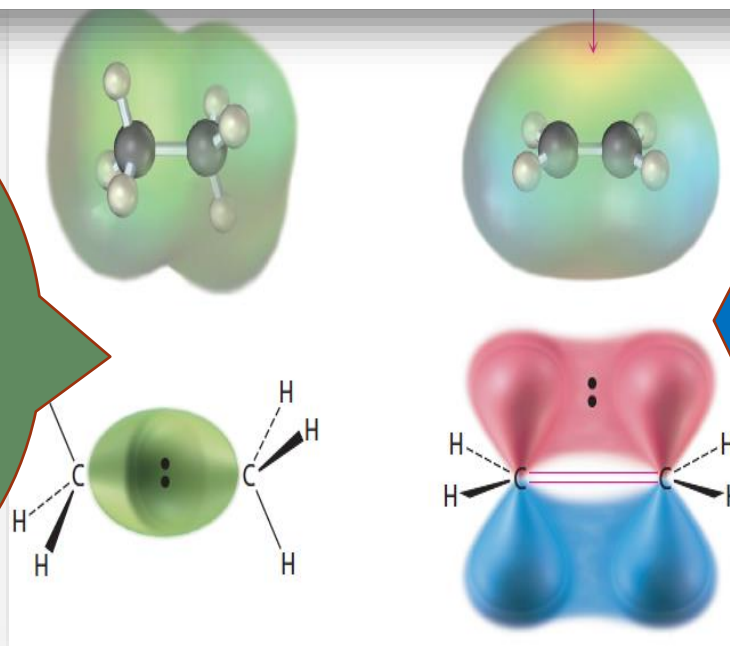
Οι πολικές αντιδράσεις, πραγματοποιούνται διότι ασκούνται ελκτικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε:

- Ηλεκτρονικά πλούσια (πυρηνόφιλη) περιοχή ενός μορίου και σε
- Ηλεκτρονικά φτωχή (ηλεκτρονιόφιλη) περιοχή άλλου μορίου.





Απλός δεσμός (σ) ισχυρότερος (δεσμικά ηλεκτρόνια λιγότερο προσιτά).

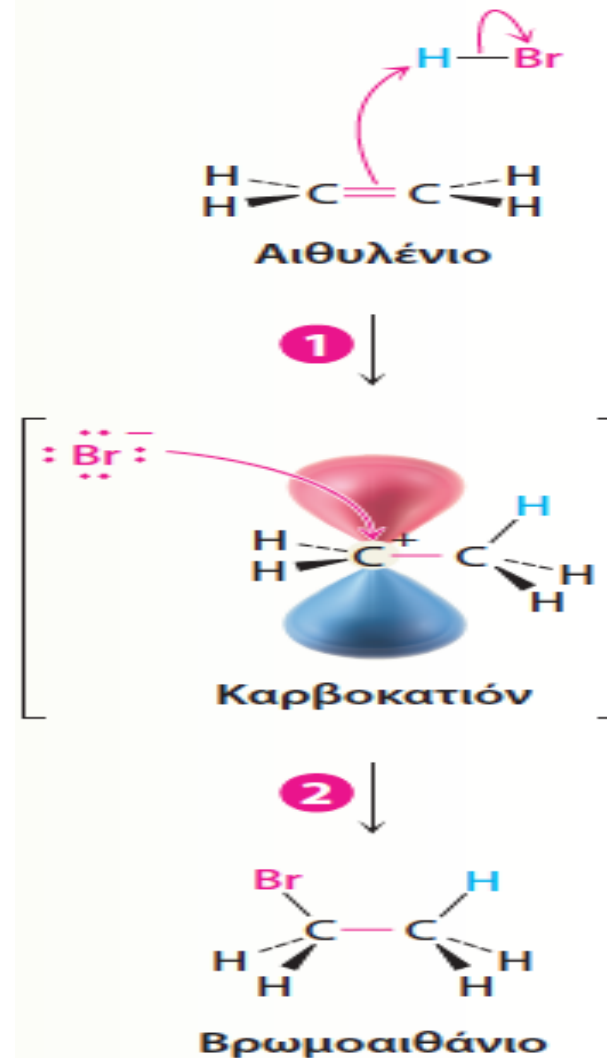


Διπλός δεσμός πιο προσιτός του απλού από αντιδρώντα Πυρηνόφιλος (ηλεκτρονικά πλουσιότερος του απλού).

Πολική προσθήκη

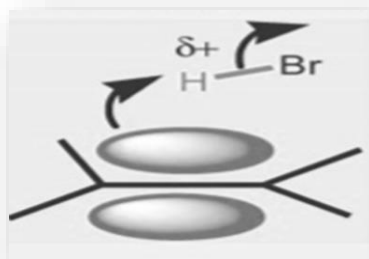
Προσθήκη HBr σε αλκένιο

- Το ηλεκτρονιόφιλο HBr αντιδρά με τον π διπλό δεσμό, (πυρηνόφιλο) του αιθυλενίου.
- Σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν και Br⁻. Το Br⁻, προσφέρει ζεύγος e⁻ στον θετικά φορτισμένο C και σχηματίζει σ δεσμό.
- Έτσι σχηματίζεται το βρωμοαιθάνιο.

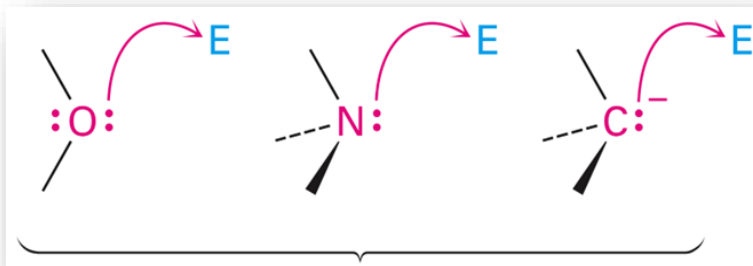


Κανόνες χρήσης κυρτών βελών

1. Το τόξο ακολουθεί πάντοτε την κατεύθυνση πυρηνόφιλο $\rightarrow$ ηλεκτρονιόφιλο.

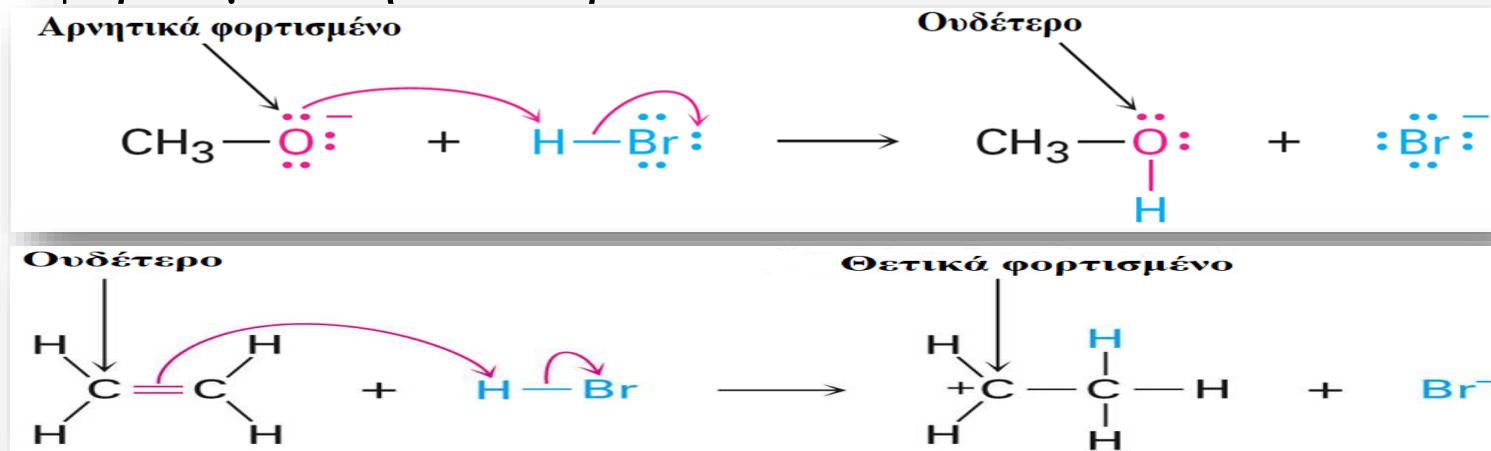


2. Η κίνηση των ηλεκτρονίων γίνεται σε ζεύγη.

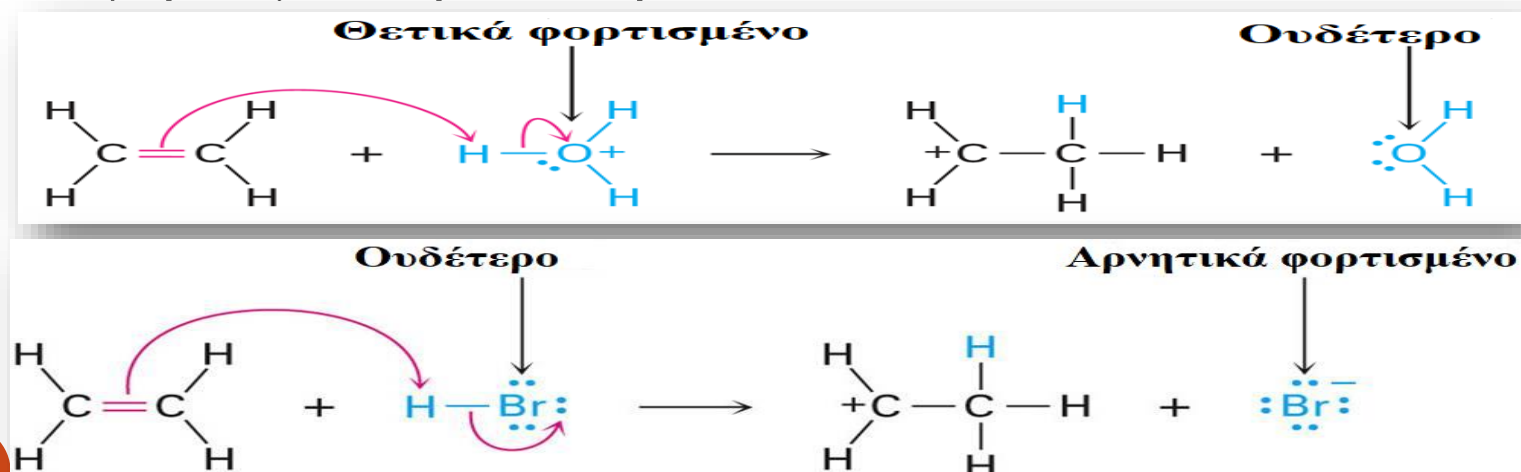


3. Κάθε κυρτό τόξο αντιστοιχεί σε ένα στάδιο μιας αντίδρασης.

4. Το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, μπορεί να είναι αρνητικά φορτισμένο ή ουδέτερο.



5. Το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο, μπορεί να είναι θετικά φορτισμένο ή ουδέτερο.



Περιγραφή αντίδρασης – Σταθερά ισορροπίας



$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Σταθερά
χημικής
ισορροπίας

Η θέση μιας ισορροπίας, καθορίζεται από την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs, ΔG° , ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$), η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης.

$$\text{Ισχύει } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Όπου

ΔH° , μεταβολή ενθαλπίας: Αντιπροσωπεύει τη θερμότητα της αντίδρασης, ή τη συνολική μεταβολή στην ισχύ των δεσμών που σχηματίζονται στην αντίδραση, σε σχέση με αυτούς που διασπώνται.

ΔS° μεταβολή εντροπίας: Αντιπροσωπεύει τη συνολική μεταβολή της μοριακής αταξίας, κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης. $\Delta S^\circ < 0$, η αταξία μειώνεται.

Λόγω του ότι συνήθως ΔH° μεγαλύτερη και σημαντικότερη της ΔS° από τους χημικούς γίνεται η παραδοχή $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$



© 2007 Thomson Higher Education

Εκλύεται θερμότητα,
εξώθερμη αντίδραση
 ΔH αρνητική

$K_{eq} > 1$; energy out: ΔG° negative

$K_{eq} < 1$; energy in: ΔG° positive

Απορροφάται θερμότητα,
ενδόθερμη αντίδραση
 ΔH θετική

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

όπου T = θερμοκρασία σε K και $R = 1.987 \text{ cal/(K} \times \text{mol)}$

Ενέργειες διάστασης δεσμών (D) Bond Dissociation Energies

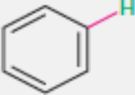
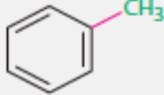
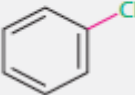
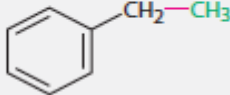
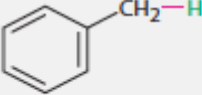
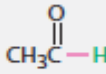
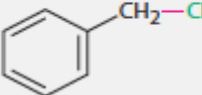
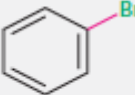
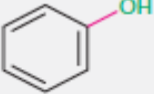
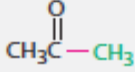
- Η τιμή της ισχύος ενός δεσμού, αντιστοιχεί στο μέγεθος της ενεργειακής μεταβολής που συμβαίνει όταν ο δεσμός διασπάται (ενέργεια διάστασης δεσμού D).
- Ως ενέργεια διάστασης ενός δεσμού D, ορίζεται η ενέργεια η οποία απαιτείται για τη διάσπαση του δεσμού και το σχηματισμό δυο ριζών, όταν το μόριο είναι στην αέρια φάση και σε θερμοκρασία 25°C.



- Ο δεσμός C-H στο μεθάνιο έχει $D = 438,4 \text{ KJ/mol}$, (104,8 kcal/mol). Αυτό σημαίνει ότι απαιτούνται 438,4 KJ/mol, για τη διάσπαση του δεσμού C-H στο CH_4 και για το σχηματισμό ριζών $\cdot\text{CH}_3$ και $\cdot\text{H}$, ενώ αντίθετα εκλύονται 438,4 KJ/mol, όταν ενώνονται μια ρίζα μεθυλίου και ένα άτομο υδρογόνου προς σχηματισμό CH_4 .

$$\Delta H^\circ = \sum_D (\text{διασπώμενων δεσμών}) - \sum_D (\text{σχηματιζόμενων δεσμών})^*$$

* Ισχύει για αέρια. Η επιδιалύτωση που συμβαίνει (οι περισσότερες οργανικές αντιδράσεις γίνονται σε διάλυμα), υπεύθυνη για σημαντικές αποκλίσεις των τιμών ΔH που υπολογίζονται έτσι, σε σχέση με τις πειραματικά προσδιοριζόμενες.

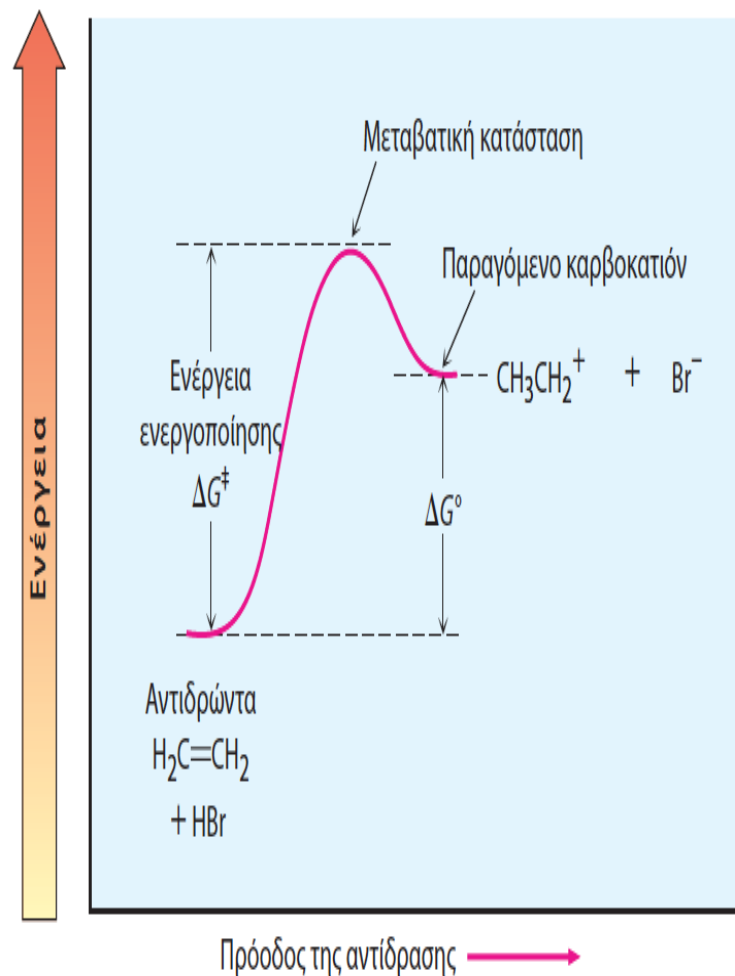
Δεσμός	D (kJ/mol)	Δεσμός	D (kJ/mol)	Δεσμός	D (kJ/mol)
H-H	436	(CH ₃) ₃ C-Br	293	C ₂ H ₅ -CH ₃	370
H-F	570	(CH ₃) ₃ C-I	227	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	369
H-Cl	431	H ₂ C=CH-H	464	(CH ₃) ₃ C-CH ₃	363
H-Br	366	H ₂ C=CH-Cl	396	H ₂ C=CH-CH ₃	426
H-I	298	H ₂ C=CHCH ₂ -H	369	H ₂ C=CHCH ₂ -CH ₃	318
Cl-Cl	242	H ₂ C=CHCH ₂ -Cl	298	H ₂ C=CH ₂	728
Br-Br	194		472		427
I-I	152		400		325
CH ₃ -H	439		375		374
CH ₃ -Cl	350		300	HO-H	497
CH ₃ -Br	294		336	HO-OH	211
CH ₃ -I	239		464	CH ₃ O-H	440
CH ₃ -OH	385	HC≡C-H	558	CH ₃ S-H	366
CH ₃ -NH ₂	386	CH ₃ -CH ₃	377	C ₂ H ₅ O-H	441
C ₂ H ₅ -H	421				352
C ₂ H ₅ -Cl	352			CH ₃ CH ₂ O-CH ₃	355
C ₂ H ₅ -Br	293			NH ₂ -H	450
C ₂ H ₅ -I	233			H-CN	528
C ₂ H ₅ -OH	391				
(CH ₃) ₂ CH-H	410				
(CH ₃) ₂ CH-Cl	354				
(CH ₃) ₂ CH-Br	299				
(CH ₃) ₃ C-H	400				
(CH ₃) ₃ C-Cl	352				

Ενεργειακά διαγράμματα και μεταβατικές καταστάσεις

- Το υψηλότερο ενεργειακό σημείο ονομάζεται **μεταβατική κατάσταση, (Transition state)**.

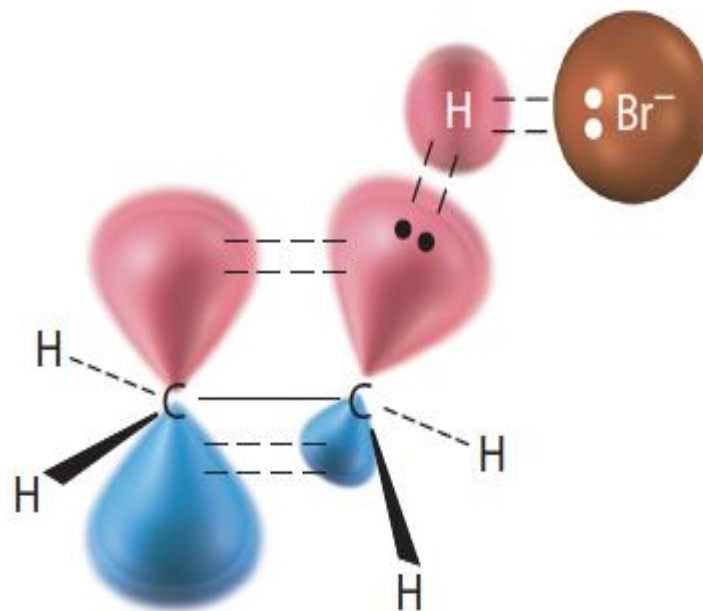
- Η ενέργεια που απαιτείται για να προχωρήσουμε από τα αντιδρώντα στη μεταβατική κατάσταση, ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης ($\Delta G^\ddagger$) (activation energy)** και προσδιορίζει πόσο γρήγορα γίνεται η αντίδραση σε δεδομένη T.

❖ Υψηλή τιμή $\Delta G^\ddagger$, σημαίνει αργή αντίδραση, λόγω του ότι λίγα μόρια συγκρούονται με ικανοποιητική ενέργεια.

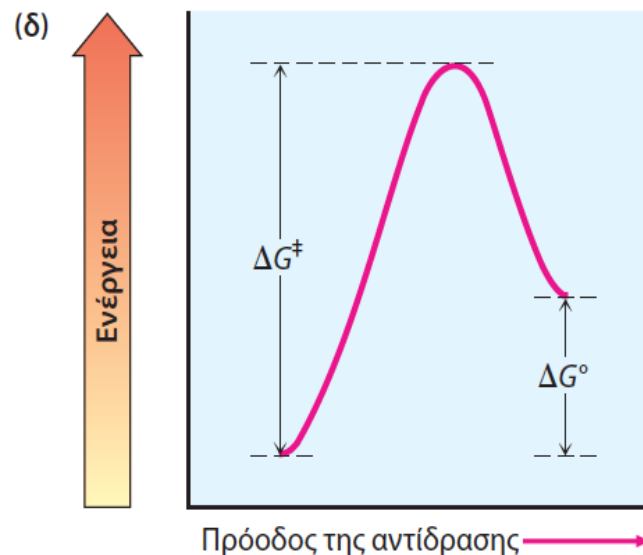
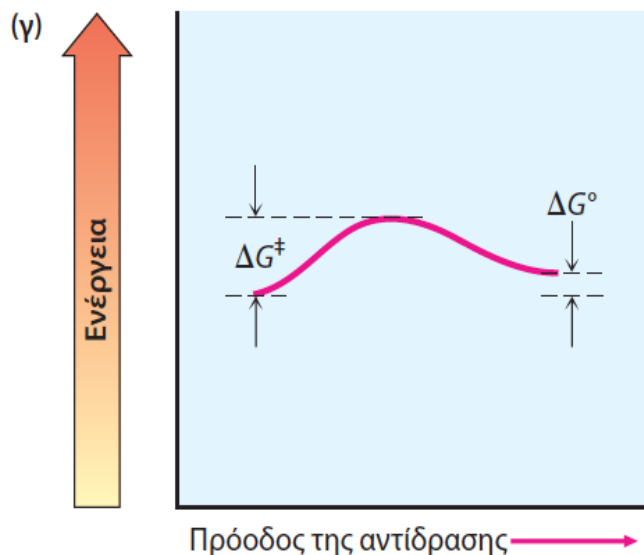
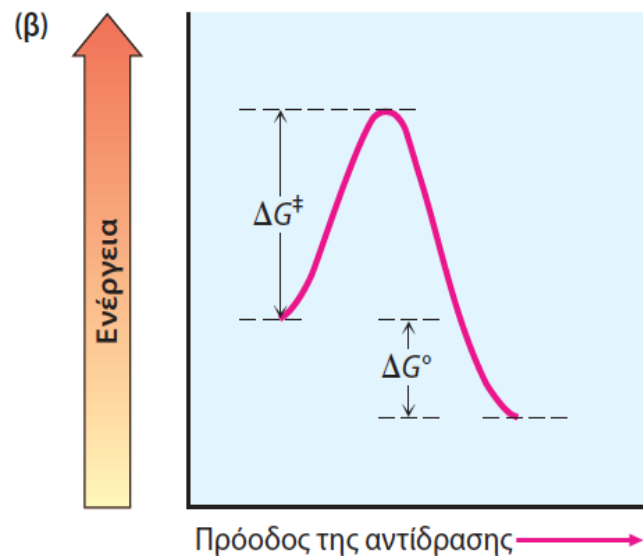
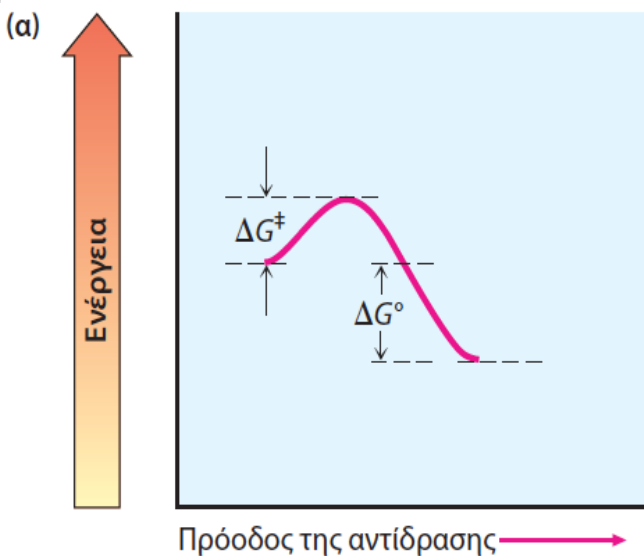


Μεταβατική κατάσταση

- Η μεταβατική κατάσταση παριστάνει κατά το σχηματισμό του $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, τη δομή του 1^{ου} σταδίου η οποία έχει τη μέγιστη ενέργεια.
- Πρόκειται για ασταθή δομή, η οποία δεν μπορεί να απομονωθεί. Είναι ένα ενεργοποιημένο σύμπλοκο, στο οποίο ο π δεσμός άνθρακα-άνθρακα εν μέρει διασπάστηκε, ενώ ένας νέος δεσμός άνθρακα – υδρογόνου αρχίζει να σχηματίζεται.



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,



a) Γρήγορη εξώθερμη αντίδραση (χαμηλή $\Delta G^\ddagger$, αρνητική ΔG°).

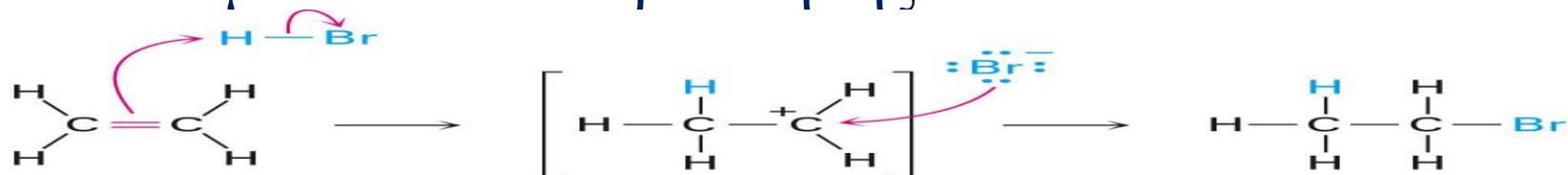
b) Αργή εξώθερμη αντίδραση, (υψηλή $\Delta G^\ddagger$, αρνητική ΔG°).

c) Γρήγορη ενδόθερμη αντίδραση (χαμηλή $\Delta G^\ddagger$, ελαφρά θετική ΔG°).

d) Αργή ενδόθερμη αντίδραση, (υψηλή $\Delta G^\ddagger$, θετική ΔG°).

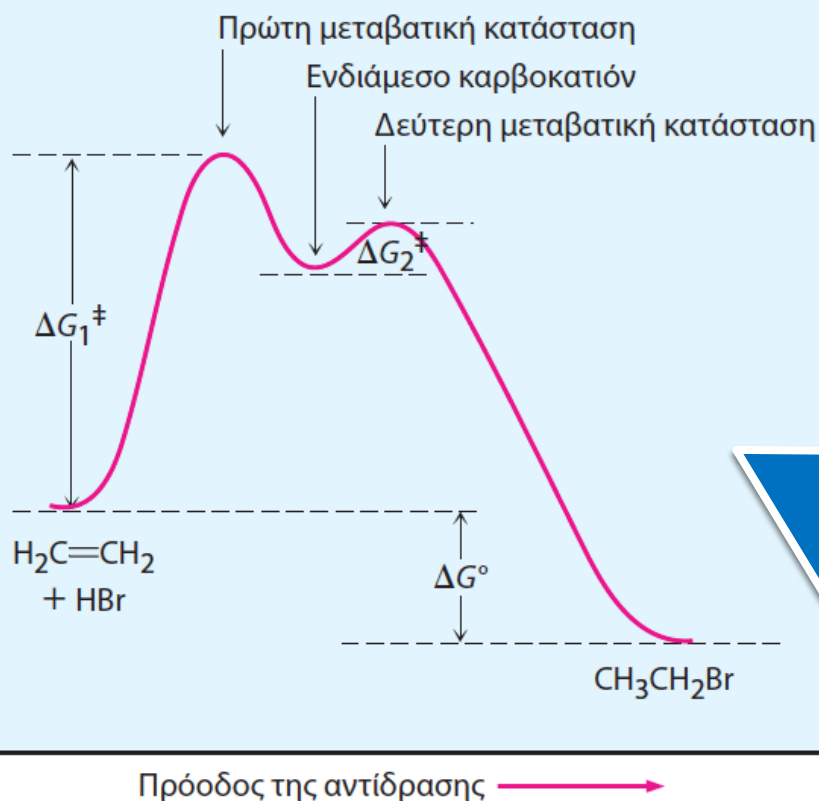
John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016,

Ενδιάμεσα στάδια προσθήκης HBr στο αιθυλένιο



© 2007 Thomson Higher Education

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,

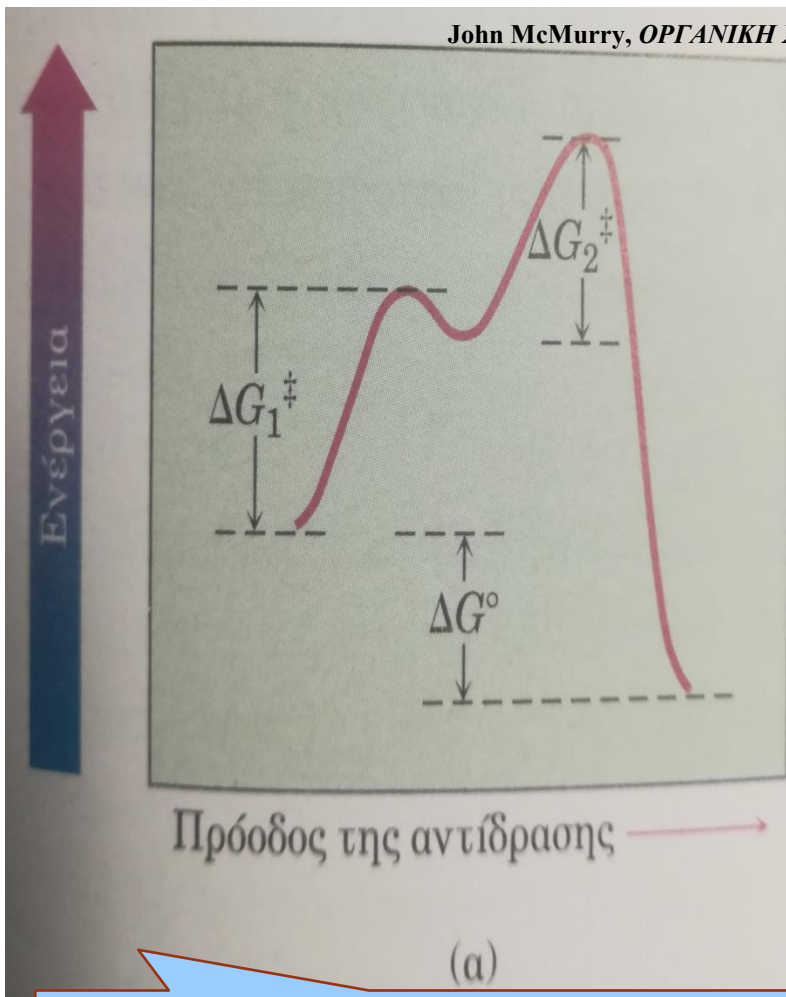


Η συνολική $\Delta G^\ddagger$ της πλήρους αντίδρασης, είναι αυτή που αντιστοιχεί στη διαφορά αντιδρώντων και υψηλότερης ενεργειακά πρώτης μεταβατικής, δηλαδή εδώ η $\Delta G_1^\ddagger$.

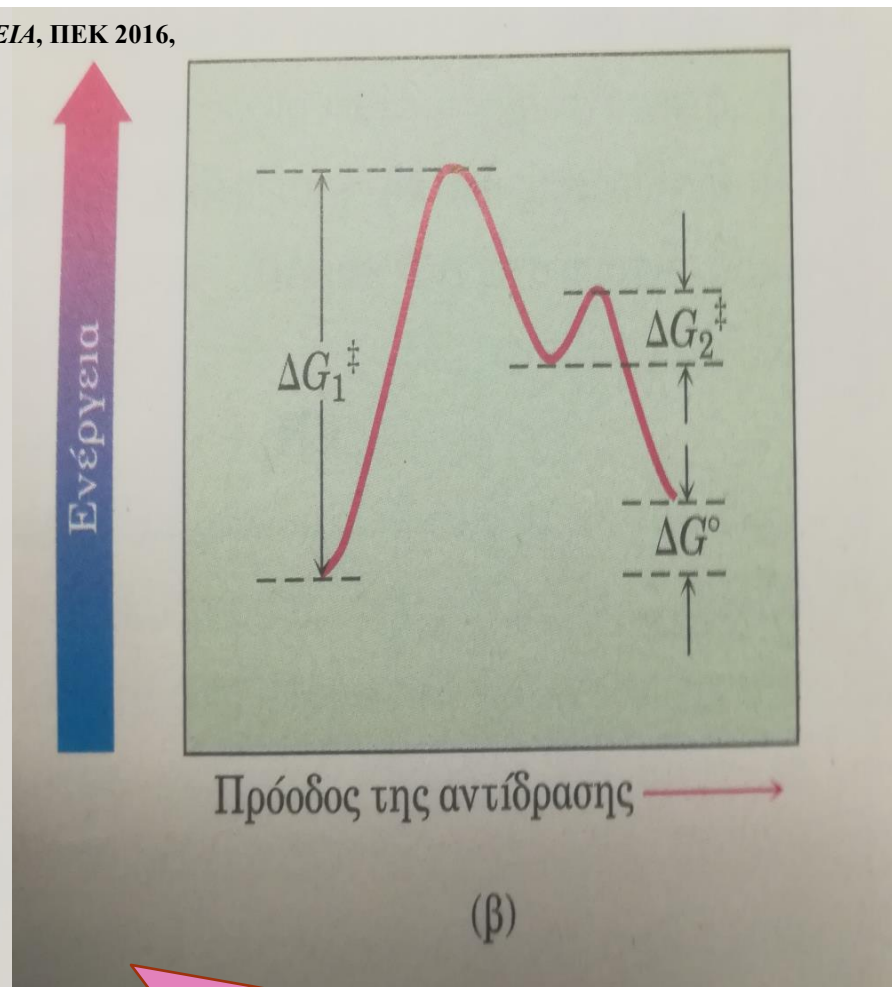
Η συνολική ΔG° , είναι αυτή που αντιστοιχεί στη διαφορά αντιδρώντων και τελικών προϊόντων.

Υποθετικά ενεργειακά διαγράμματα αντιδράσεων δύο σταδίων

John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016,



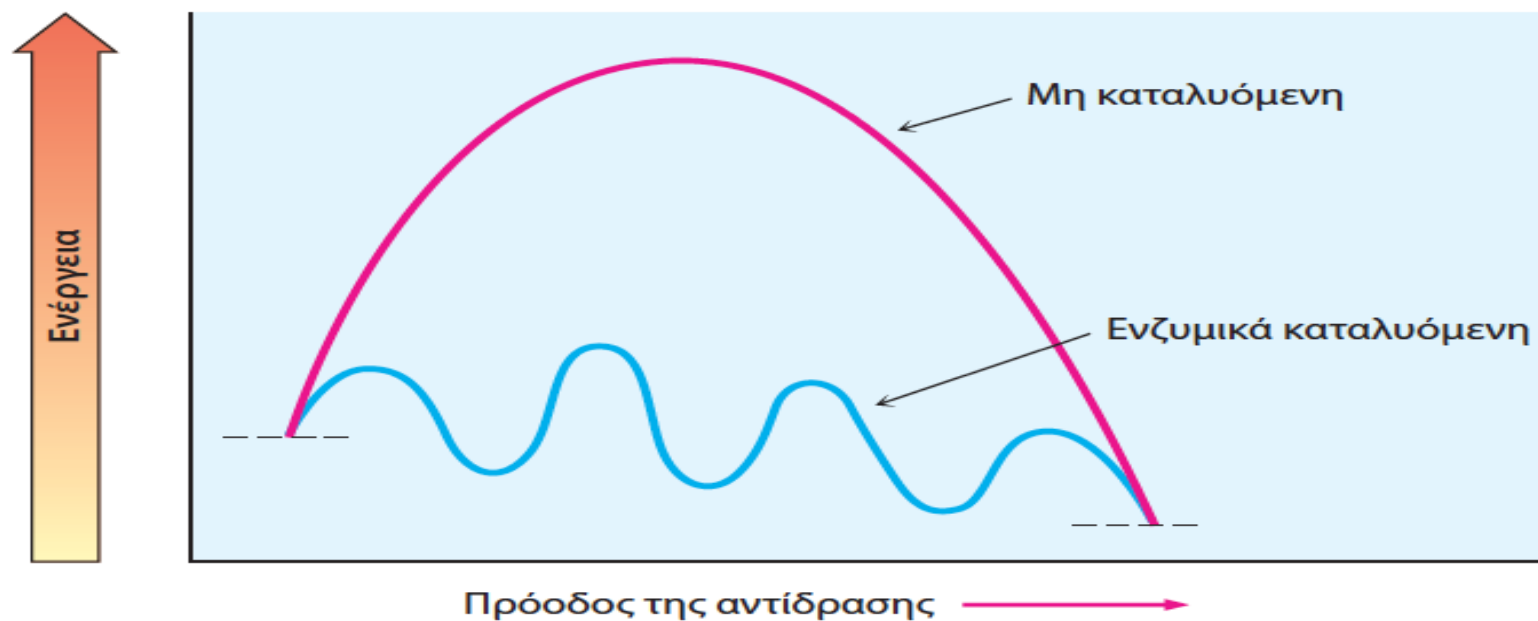
Εξώθερμη αντίδραση



Ενδόθερμη αντίδραση

Ενεργειακό διάγραμμα αντιπροσωπευτικής ενζυμικά καταλυόμενης βιολογικής αντίδρασης, συγκρινόμενο με ενεργειακό διάγραμμα μη καταλυόμενης εργαστηριακής αντίδρασης

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,



Στη βιολογική αντίδραση παρατηρούνται πολλά στάδια, το κάθε ένα με χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης και σχετικά χαμηλή ενεργειακή μεταβολή. Το τελικό προϊόν όμως ίδιο και για τις δύο περιπτώσεις.

Βιβλιογραφία

- Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης, 2008
- Οργανική Χημεία 9^η Έκδοση, Wade JR., Επιστημονική Επιμέλεια: Δημήτριος Κομιώτης, Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.
- «Επίτομη Οργανική Χημεία», Βάρβογλης Αναστάσιος Γ., 1^η Έκδοση 2005, Εκδόσεις Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- <https://www.slideshare.net/wyhsiung/chapter-05-an-overview-of-organic-reactions>