ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Αειφορικής Γεωργίας
Γεωπονική Σχολή

Οργανική Χημεία

2η Ενότητα

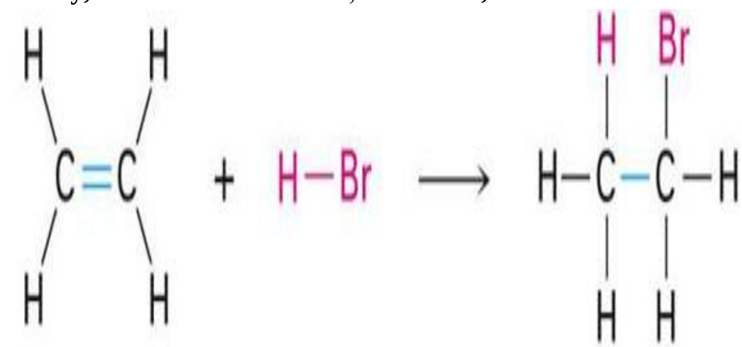
Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων, Μηχανισμοί

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

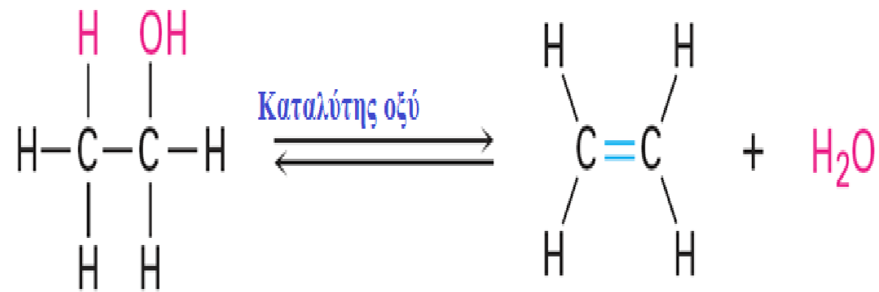
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,

Κατηγορίες Οργανικών Αντιδράσεων

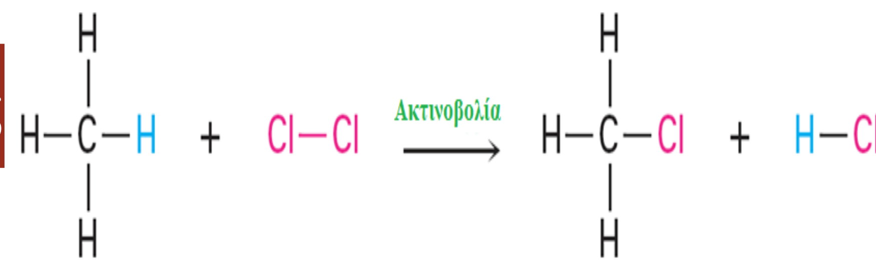
Προσθήκης



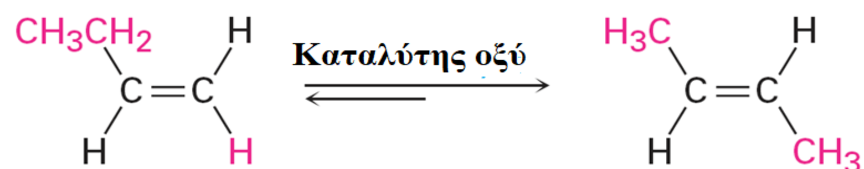
Απόσπασης



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

$$A\cdot + \cdot B \longrightarrow A:B$$

$$A:B \longrightarrow A\cdot + \cdot B$$

Αγκιστροειδές τόξο στο μηχανισμό ελευθέρων ριζών

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

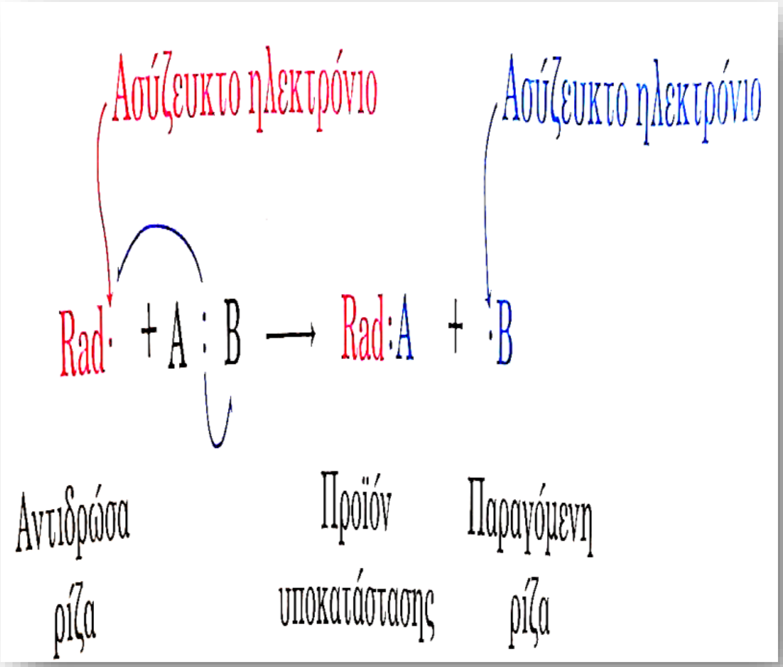
$$A^{+} + :B^{-} \longrightarrow A:B$$

$$A:B \longrightarrow A^{+} + :B^{-}$$

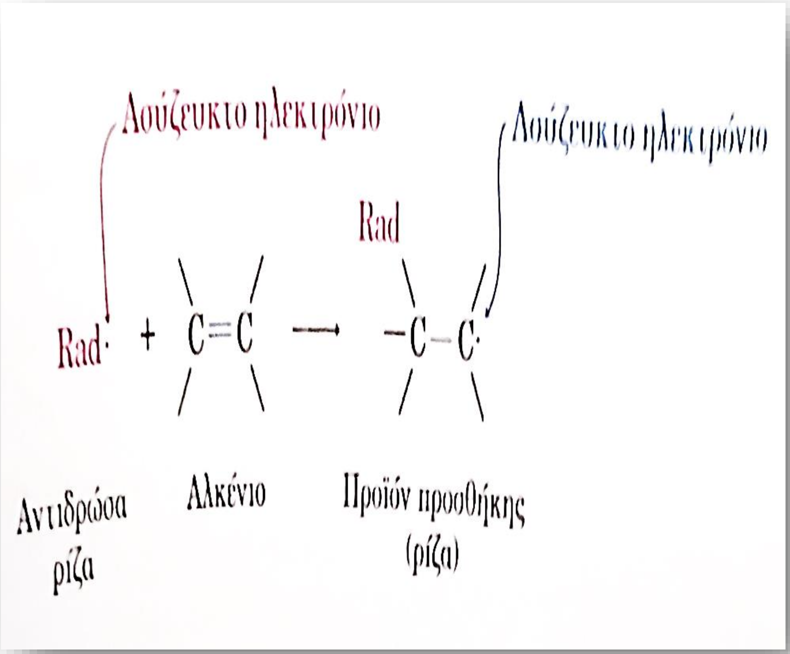
Πλήρες τόξο σε πολικές αντιδράσεις

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•)** **<u>είναι δυνατόν να συμπληρώσει οκτάδα ηλεκτρονίων με διάφορους τρόπους</u>**.

Υποκατάσταση μέσω ριζών



Προσθήκη μέσω ριζών



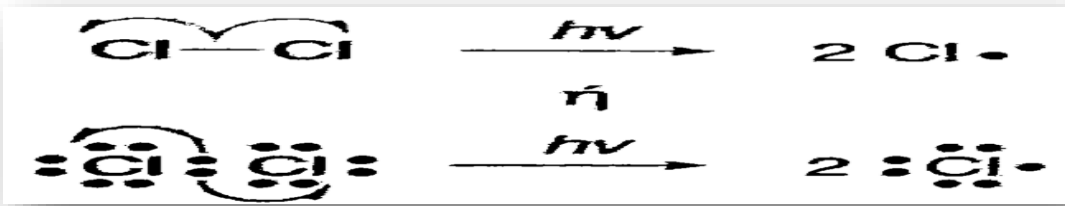
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,

Μηχανισμός υποκατάστασης μέσω ελευθέρων ριζών

Τρία στάδια: Έναρξη, Διάδοση και Τερματισμός

Χλωρίωση CH_4 μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών

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



2. **Διάδοση:** Οι ρίζες $Cl^{\bullet}$ αντιδρούν με το CH_4 και σχηματίζουν νέες ρίζες.

$$CH_4 + Cl\bullet \longrightarrow CH_3\bullet + HCl \quad (1)$$

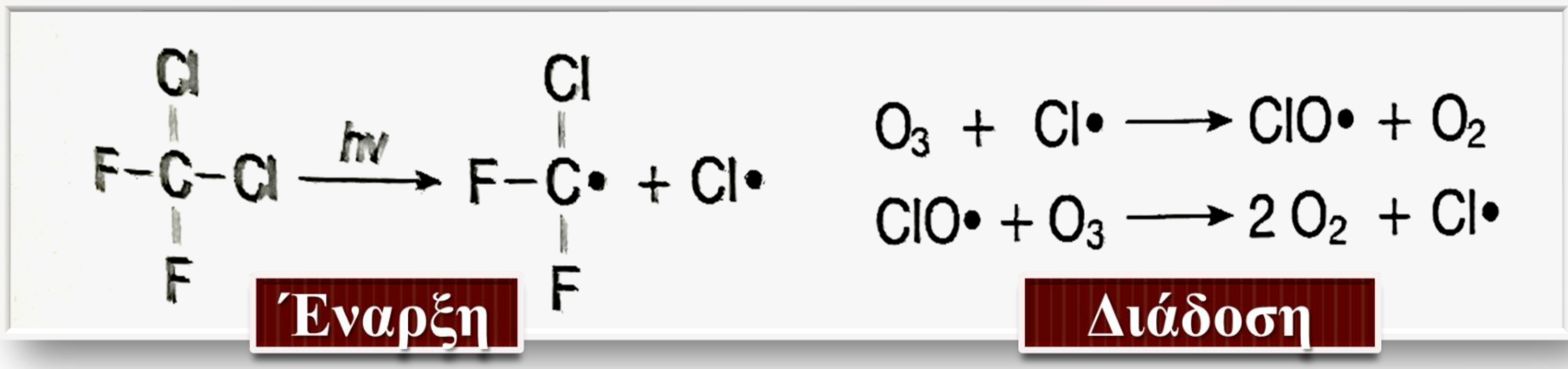
$$CH_3\bullet + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\bullet \quad (2)$$

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

$$Cl\bullet + Cl\bullet \longrightarrow Cl_2 \qquad CH_3\bullet + CH_3\bullet \longrightarrow CH_3CH_3 \qquad CH_3\bullet + Cl\bullet \longrightarrow CH_3Cl$$

1ο και 2ο 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 hv απελευθερώνουν ρίζες $Cl^{\bullet}$ που καταστρέφουν το όζον μετατρέποντάς το σε O_2.



- Παραδείγματα πολύ δραστικών ελευθέρων ριζών που προέρχονται από οργανικές ενώσεις:
  - ✓RO· (ρίζα αλκοξειδίου)
  - ✓ROO· (ρίζα υπεροξειδίου)

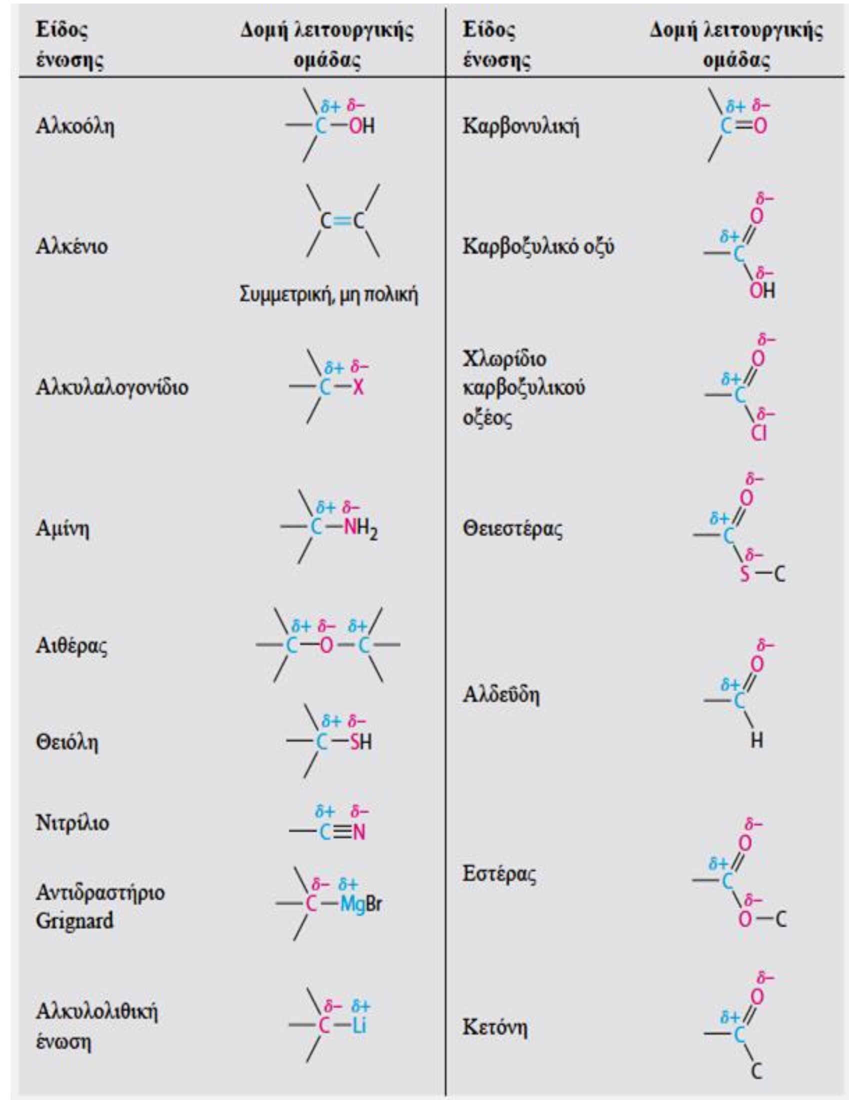
- Παραδείγματα οργανικών ενώσεων που προάγουν τον σχηματισμό σουπεροξειδίου (O_2.- ανιόν σουπεροξειδίου):
  - ✓κινόνες
  - ✓νιτροαρωματικές ενώσεις

- Παραδείγματα αρωματικών ενωσεων που μεταβολίζονται σε ελεύθερες ρίζες:
  - ✓πολυαλογονωμένα αλκάνια,
  - ✓φαινόλες,
  - ✓αμινοφαινόλες

Πολικές αντιδράσεις

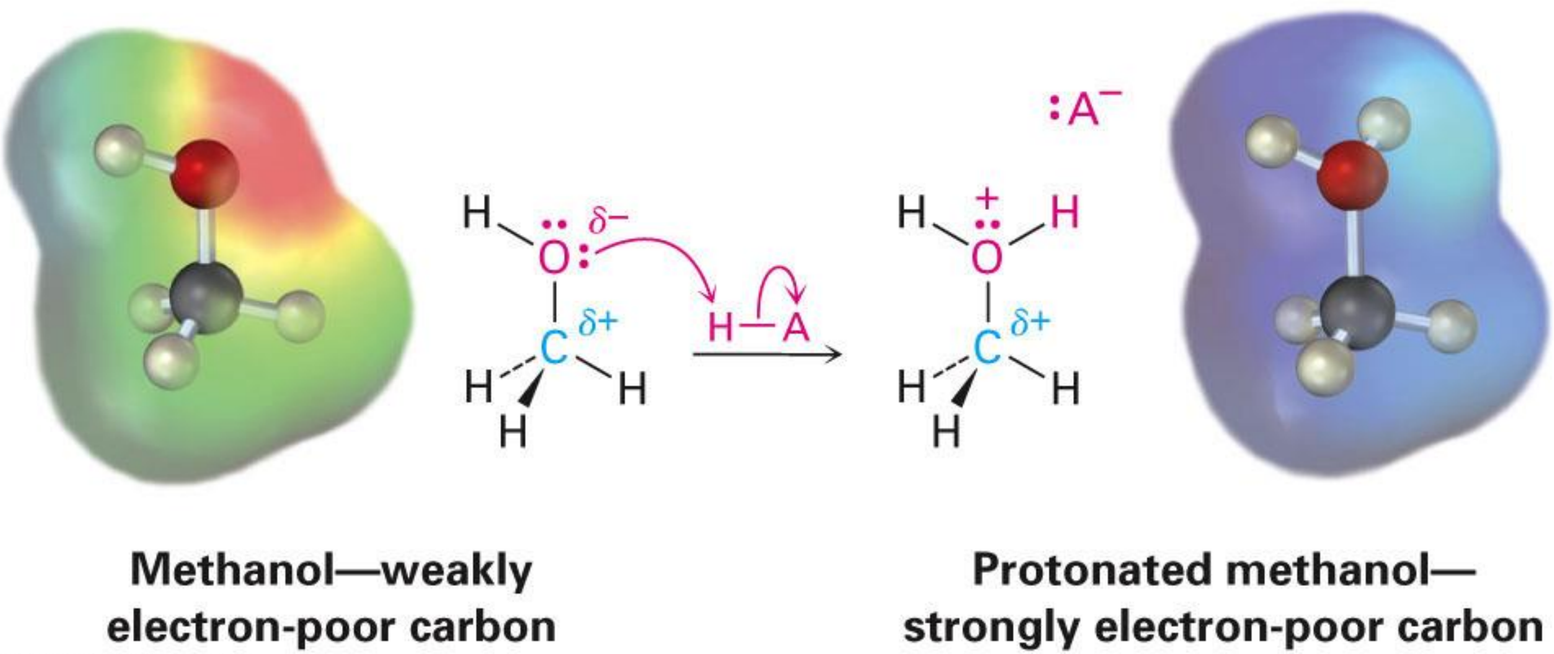
- Στα μόρια, τα ηλεκτρόνια είναι συχνότατα ασύμμετρα κατανεμημένα, λόγω διαφορών στην ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων.
- Ως συνέπεια δημιουργείται μερικώς αρνητικό φορτίο, (δ^-), στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο και μερικώς θετικό φορτίο (δ^+), στο άτομο C που είναι συνδεδεμένο με αυτό.
- Τα πιο ηλεκτραρνητικά 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



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,

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



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 συγκρατούύν χαλαρότερα τα ηλεκτρόνια σθένους, είναι περισσότερο πολώσιμα από μικρότερα που συγκρατούύν πιο ισχυρά τα ηλεκτρόνια τους.

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

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

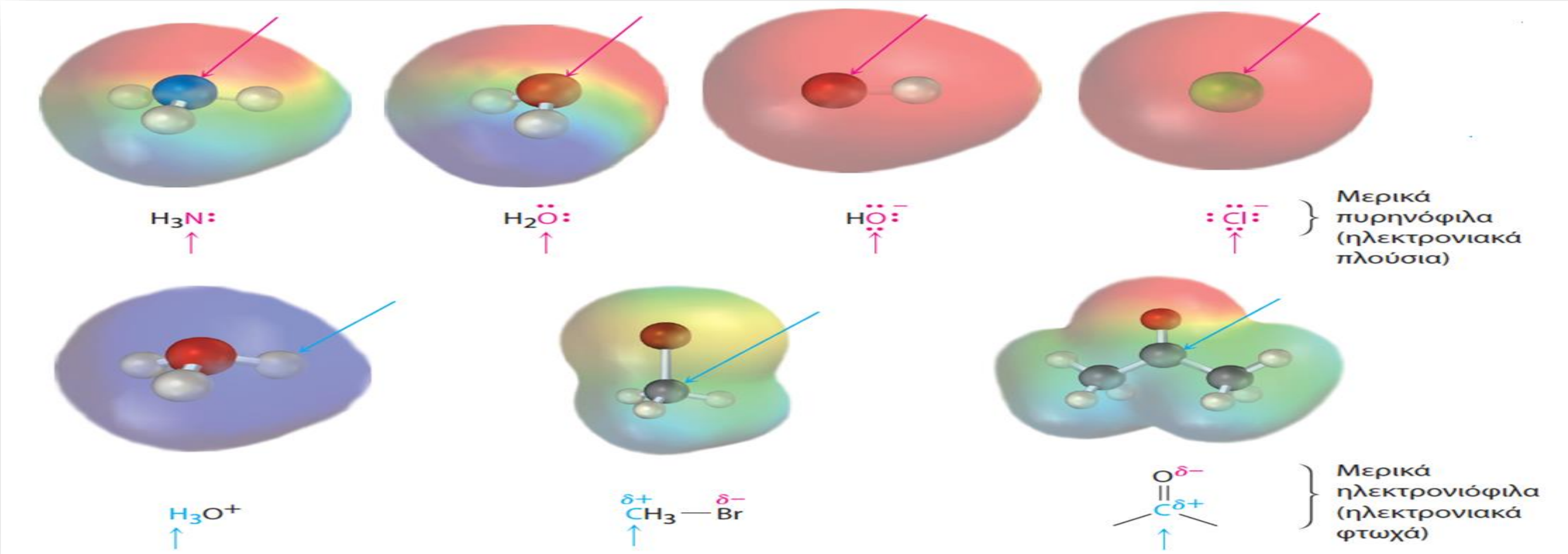
- Ηλεκτρονικά πλούσια (πυρηνόφιλη) περιοχή ενός μορίου και σε
- Ηλεκτρονικά φτωχή (ηλεκτρονιόφιλη) περιοχή άλλου μορίου.

Πυρηνόφιλο αντιδραστήριο προσφέρει ζεύγος e^-

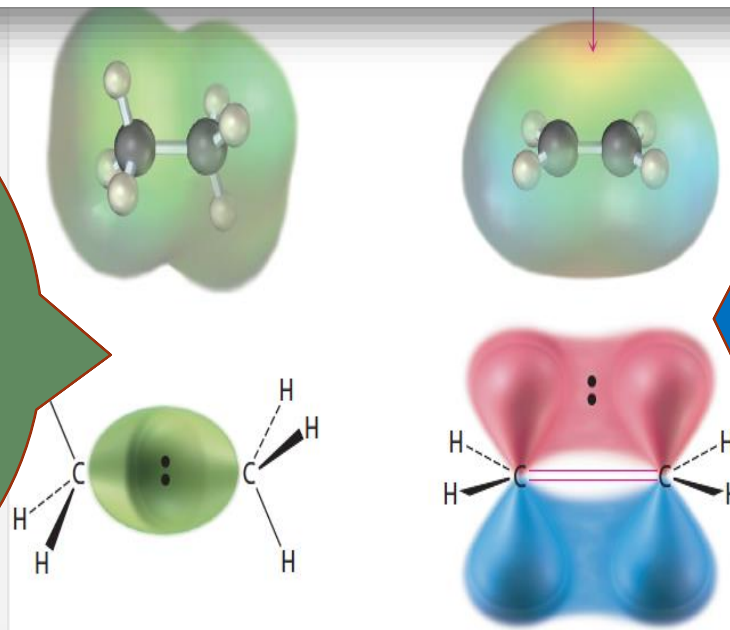
Το ηλεκτρονιόφιλο δέχεται το ζεύγος e^-

Σχηματισμός δεσμού με πολική αντίδραση

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,



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



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

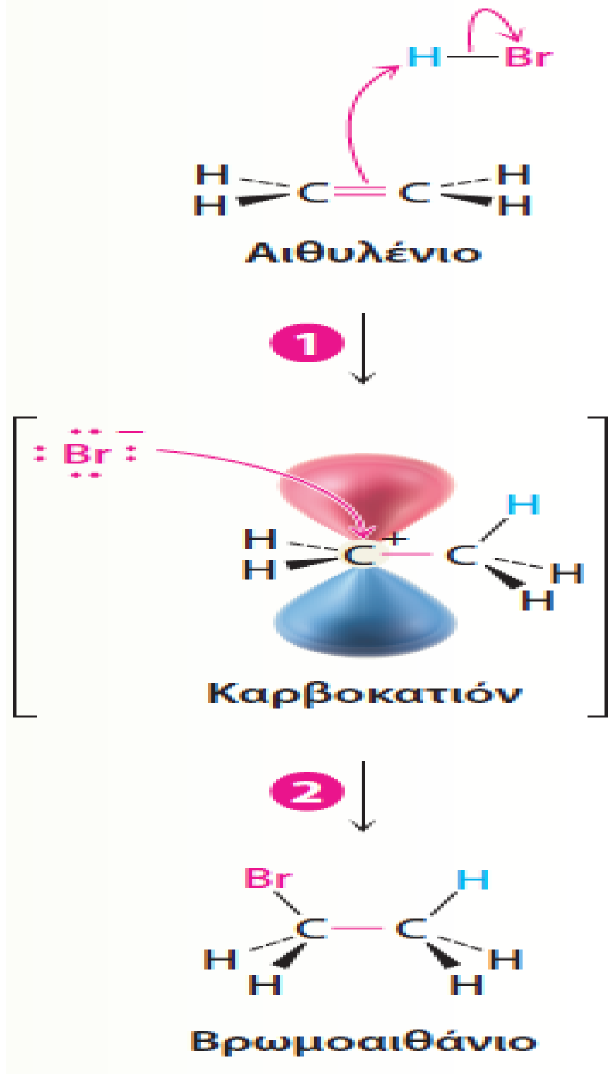
Πολική προσθήκη

Προσθήκη HBr σε αλκένιο

- Το ηλεκτρονιόφιλο HBr αντιδρά με τον π διπλό δεσμό, (πυρηνόφιλο) του αιθυλενίου.

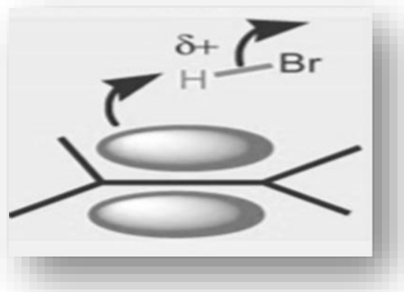
- Σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν και Br^-. Το Br^-, προσφέρει ζεύγος e^- στον θετικά φορτισμένο C και σχηματίζει σ δεσμό.

- Έτσι σχηματίζεται το βρωμοαιθάνιο.

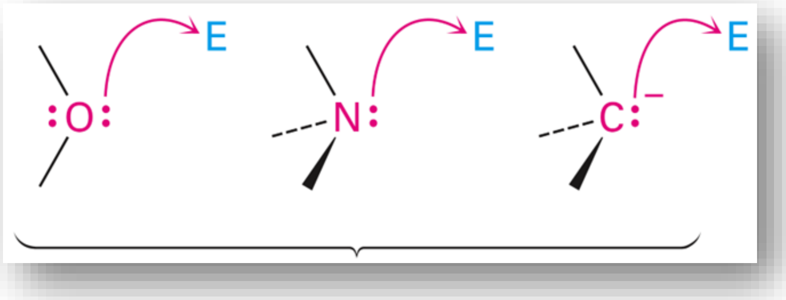


Κανόνες χρήσης κυρτών βελών

1. Το τόξο ακολουθεί πάντοτε την κατεύθυνση πυρηνόφιλο → ηλεκτρονιόφιλο.

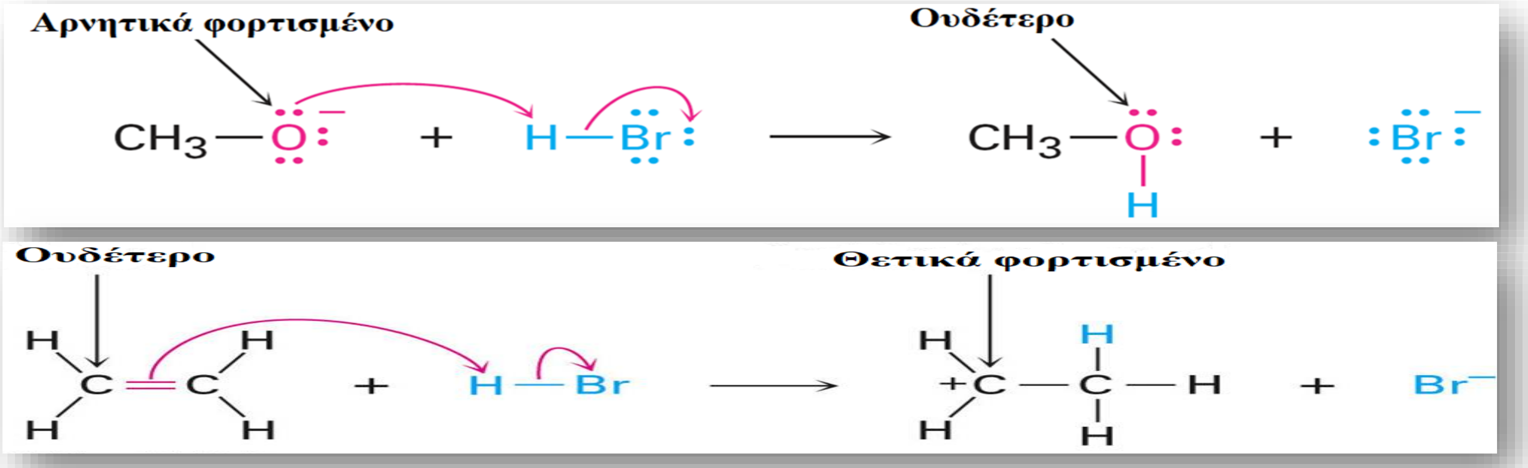


2. Η κίνηση των ηλεκτρονίων γίνεται σε ζεύγη.

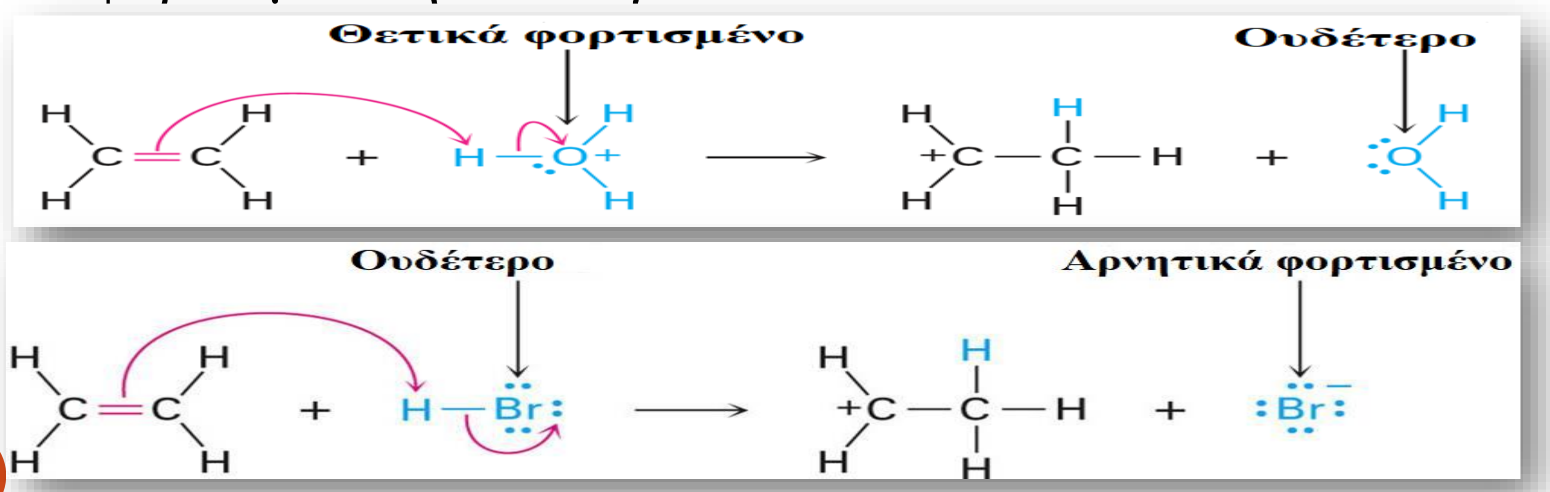


3. Κάθε κυρτό τόξο αντιστοιχεί σε ένα στάδιο μιας αντίδρασης.

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



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



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,

Περιγραφή αντίδρασης – Σταθερά ισορροπίας

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

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

Σταθερά χημικής ισορροπίας

Η θέση μιας ισορροπίας, καθορίζεται από την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs, ΔG^o, (P = 1atm, T = 298 K), η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδραση.

Ισχύει $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$

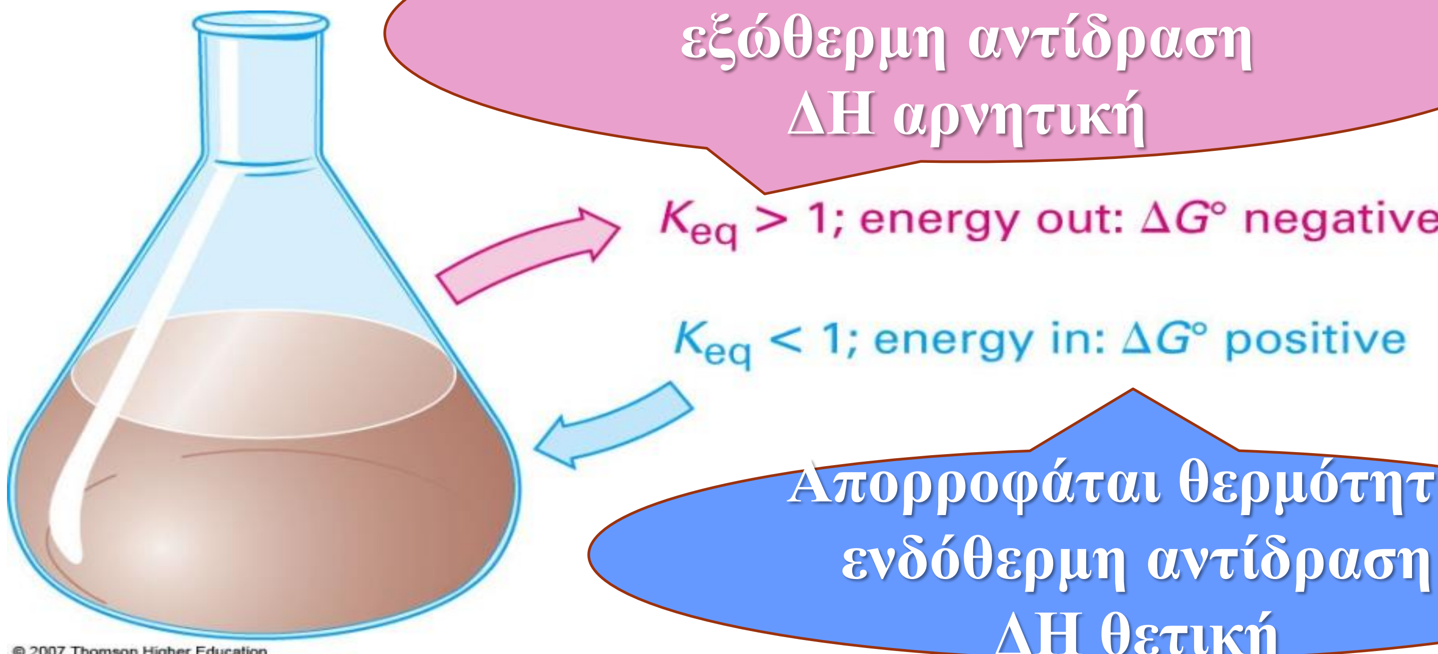
Όπου

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

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

Εκλύεται θερμότητα,
εξώθερμη αντίδραση
ΔΗ αρνητική



Απορροφάται θερμότητα,
ενδόθερμη αντίδραση
ΔΗ θετική

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

όπου T = θερμοκρασία σε K και R = 1.987 cal/(K x mol)

Ενέργειες διάστασης δεσμών (D)
Bond Dissociation Energies

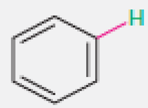
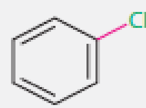
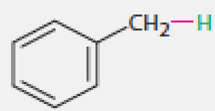
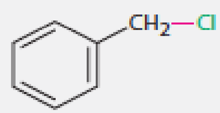
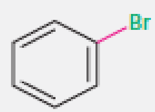
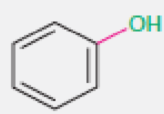
- Η τιμή της ισχύος ενός δεσμού, αντιστοιχεί στο μέγεθος της ενεργειακής μεταβολής που συμβαίνει όταν ο δεσμός διασπάται (ενέργεια διάστασης δεσμού D).
- Ως ενέργεια διάστασης ενός δεσμού D, ορίζεται η ενέργεια η οποία απαιτείται για τη διάσπαση του δεσμού και το σχηματισμό δυο ριζών, όταν το μόριο είναι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

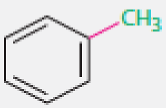
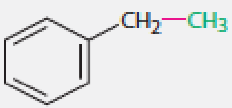
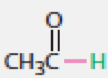
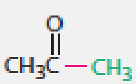
- Ο δεσμός C-H στο μεθάνιο έχει D = 438,4 KJ/mol, (104,8 kcal/mol). Αυτό σημαίνει ότι απαιτούνται 438,4 KJ/mol, για τη διάσπαση του δεσμού C-H στο CH_4 και για το σχηματισμό ριζών $\cdot CH_3$ και ·H, ενώ αντίθετα εκλύονται 438,4 KJ/mol, όταν ενώνονται μια ρίζα μεθυλίου και ένα άτομο υδρογόνου προς σχηματισμό CH_4.

$\Delta H° = \Sigma_D$(διασπώμενων δεσμών) – Σ_D(σχηματιζόμενων δεσμών)*

* Ισχύει για αέρια. Η επιδιαλύτωση 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.

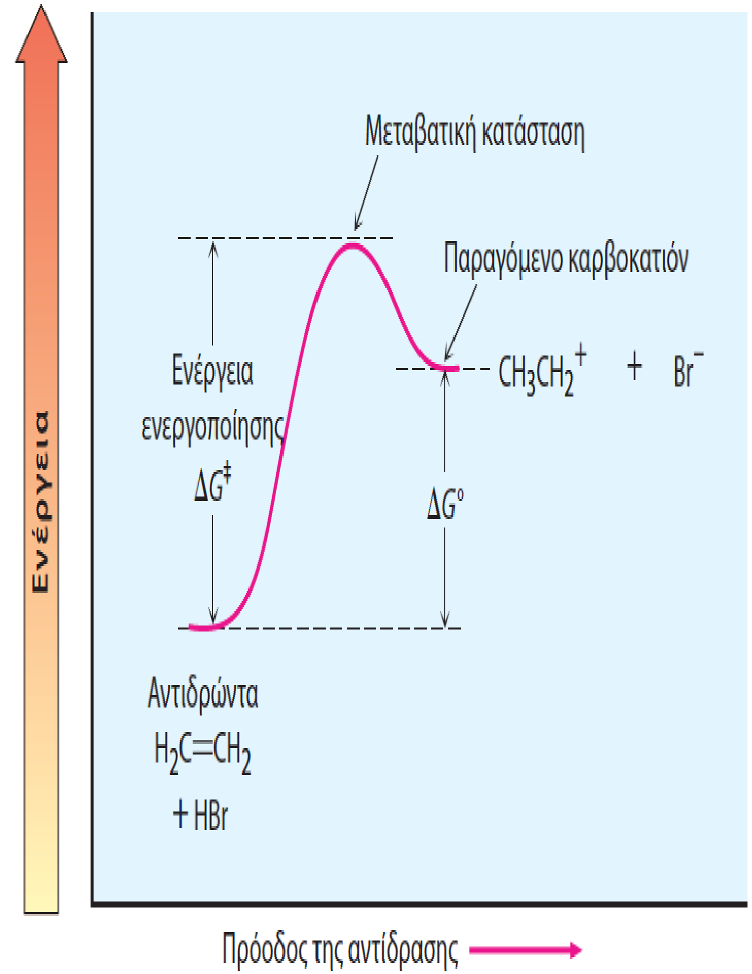
Δεσμός	D (kJ/mol)
H—H	436
H—F	570
H—Cl	431
H—Br	366
H—I	298
Cl—Cl	242
Br—Br	194
I—I	152
CH_3—H	439
CH_3—Cl	350
CH_3—Br	294
CH_3—I	239
CH_3—OH	385
CH_3—NH_2	386
C_2H_5—H	421
C_2H_5—Cl	352
C_2H_5—Br	293
C_2H_5—I	233
C_2H_5—OH	391
$(CH_3)_2CH$—H	410
$(CH_3)_2CH$—Cl	354
$(CH_3)_2CH$—Br	299
$(CH_3)_3C$—H	400
$(CH_3)_3C$—Cl	352

Δεσμός	D (kJ/mol)
$(CH_3)_3C$—Br	293
$(CH_3)_3C$—I	227
H_2C=CH—H	464
H_2C=CH—Cl	396
H_2C=$CHCH_2$—H	369
H_2C=$CHCH_2$—Cl	298
	472
	400
	375
	300
	336
	464
HC≡C—H	558
CH_3—CH_3	377

Δεσμός	D (kJ/mol)
C_2H_5—CH_3	370
$(CH_3)_2CH$—CH_3	369
$(CH_3)_3C$—CH_3	363
H_2C=CH—CH_3	426
H_2C=$CHCH_2$—CH_3	318
H_2C=CH_2	728
	427
	325
	374
HO—H	497
HO—OH	211
CH_3O—H	440
CH_3S—H	366
C_2H_5O—H	441
	352
CH_3CH_2O—CH_3	355
NH_2—H	450
H—CN	528

Ενεργειακά διαγράμματα και μεταβατικές καταστάσεις

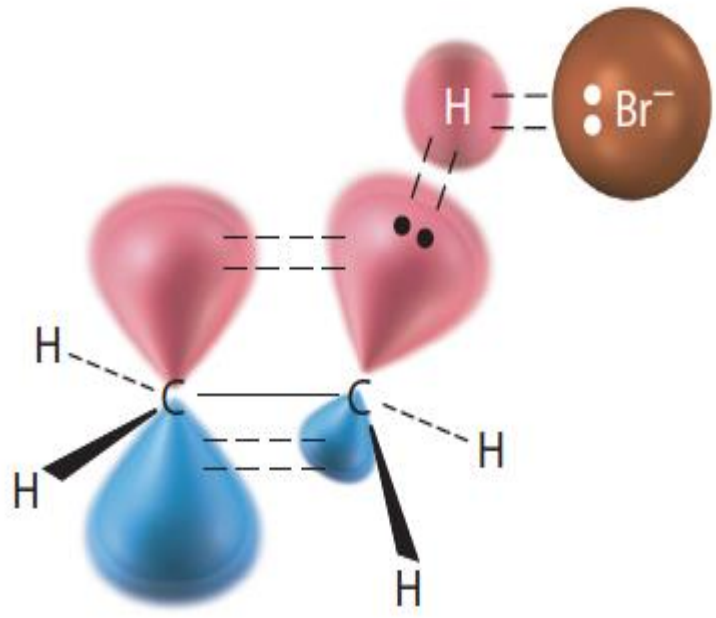
- Το **υψηλότερο ενεργειακά σημείο** ονομάζεται **μεταβατική κατάσταση, (Transition state).**
- Η ενέργεια που απαιτείται για να προχωρήσουμε από τα αντιδρώντα στη μεταβατική κατάσταση, **ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης ($\Delta G^{\ddagger}$) (activation energy)** και **προσδιορίζει πόσο γρήγορα γίνεται η αντίδραση σε δεδομένη T.**
  - Υψηλή τιμή $\Delta G^{\ddagger}$, σημαίνει αργή αντίδραση, λόγω του ότι λίγα μόρια συγκρούονται με ικανοποιητική ενέργεια.



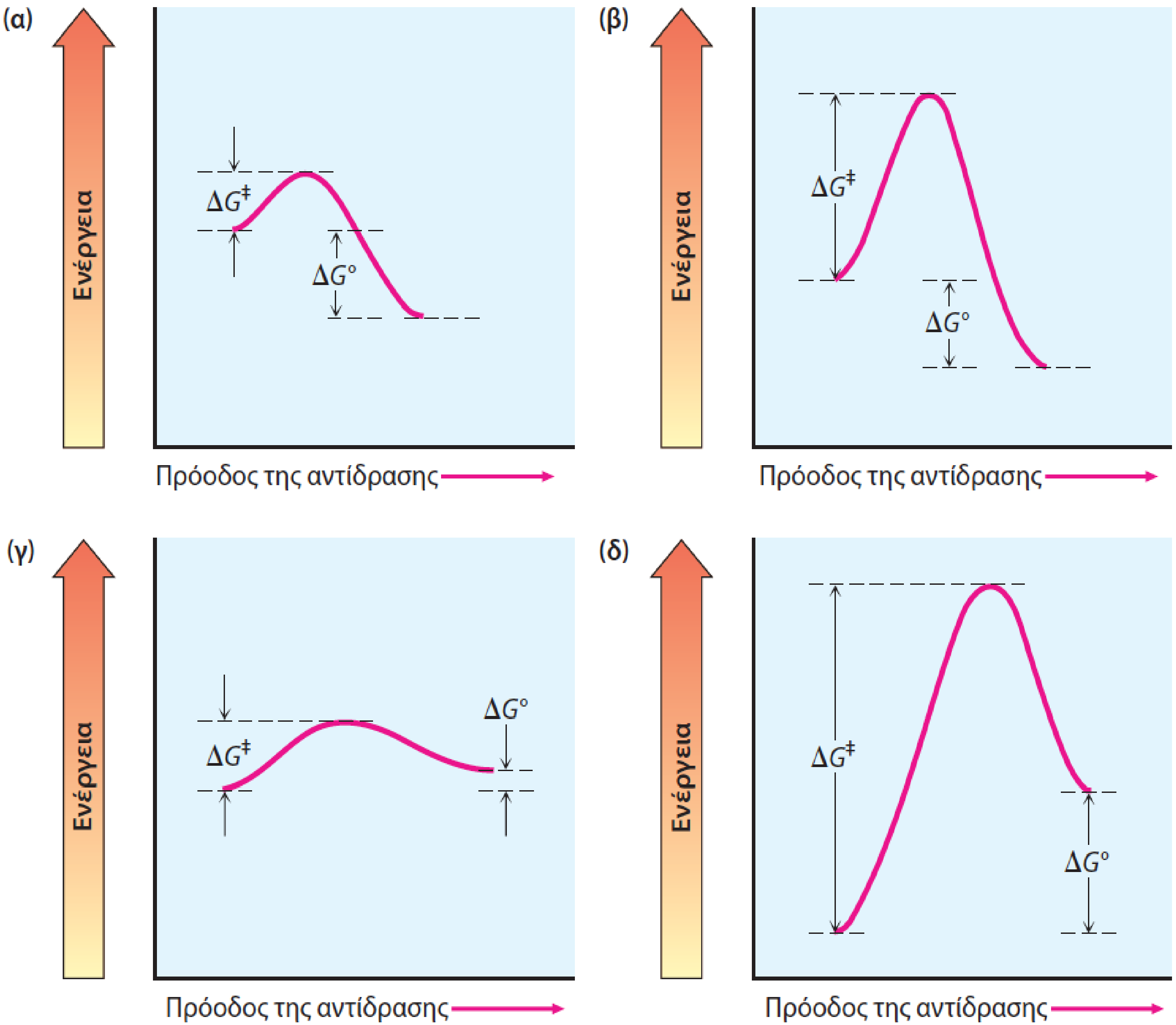
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,

Μεταβατική κατάσταση

- Η μεταβατική κατάσταση παριστάνει κατά το σχηματισμό του CH_3CH_2Br, τη δομή του 1ου 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,



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,

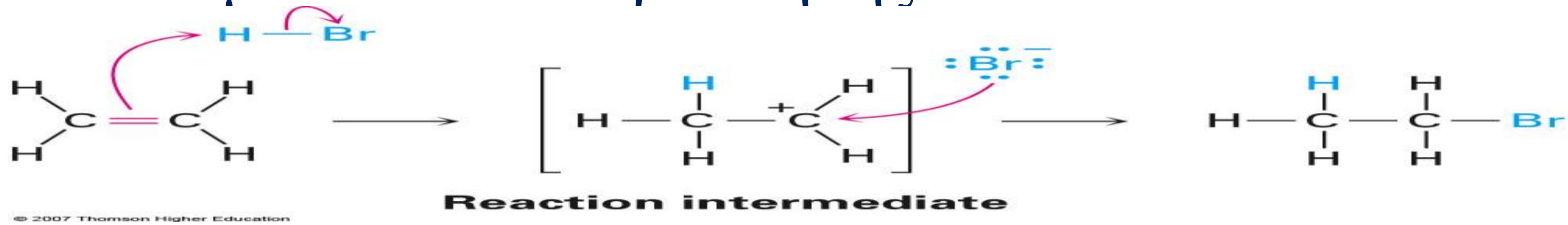
a) Γρήγορη εξώθερμη αντίδραση (χαμηλή ΔG‡, αρνητική ΔG°).

b) Αργή εξώθερμη αντίδραση, (υψηλή ΔG‡, αρνητική ΔG°).

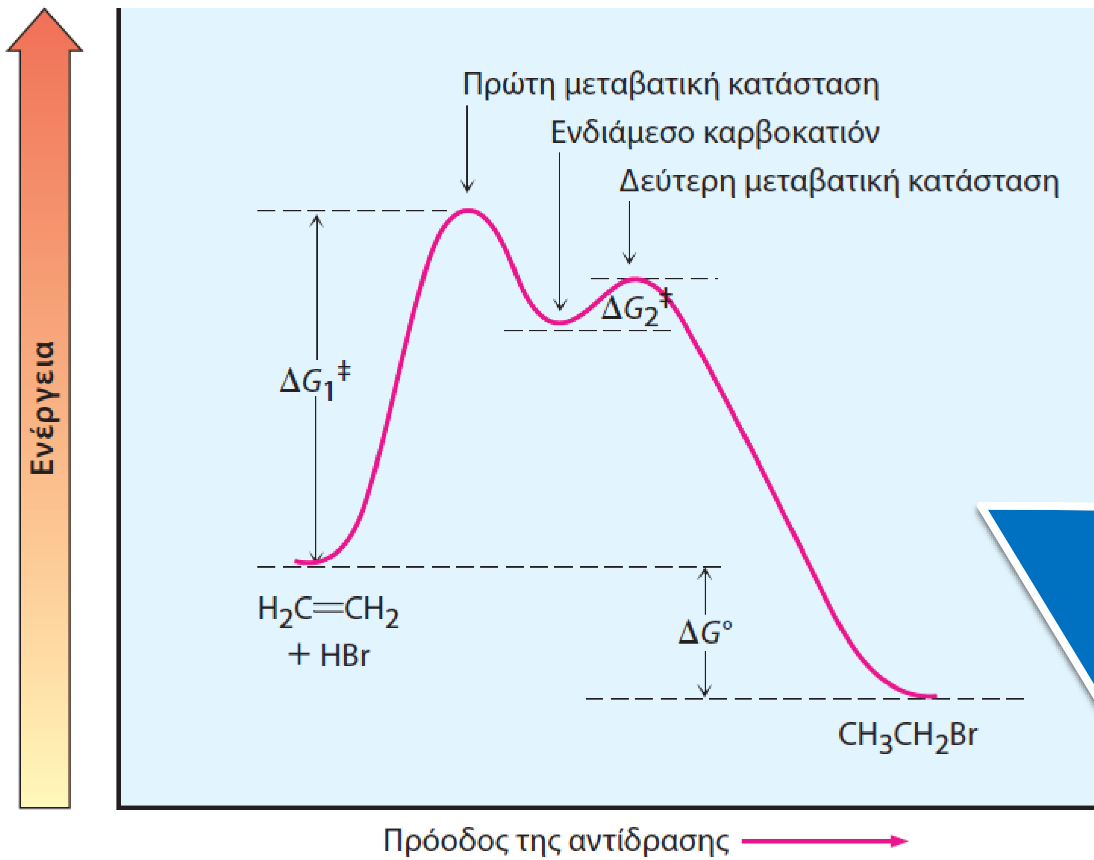
c) Γρήγορη ενδόθερμη αντίδραση (χαμηλή ΔG‡, ελαφρά θετική ΔG°).

d) Αργή ενδόθερμη αντίδραση, (υψηλή ΔG‡, θετική ΔG°).

Ενδιάμεσα στάδια προσθήκης HBr στο αιθυλένιο



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,

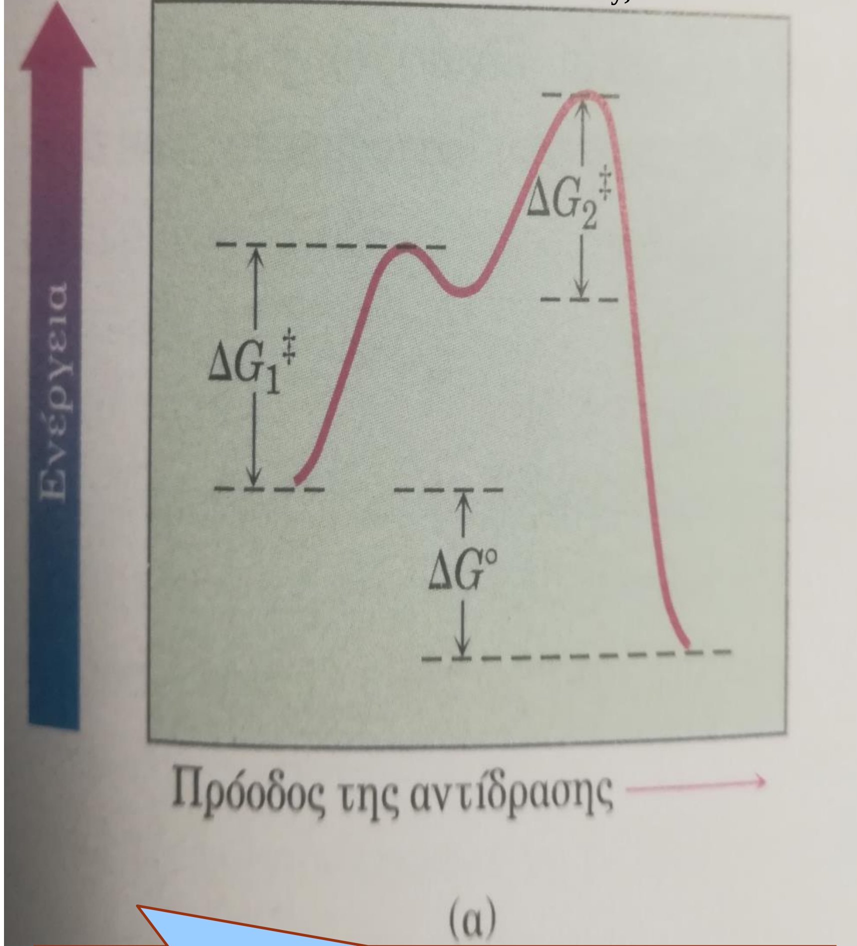


Η συνολική $\Delta G^{\ddagger}$ της πλήρους αντίδρασης, είναι αυτή που αντιστοιχεί στη διαφορά αντιδρώντων και υψηλότερης ενεργειακά πρώτης μεταβατικής, δηλαδή εδώ η $\Delta G_1^{\ddagger}$.

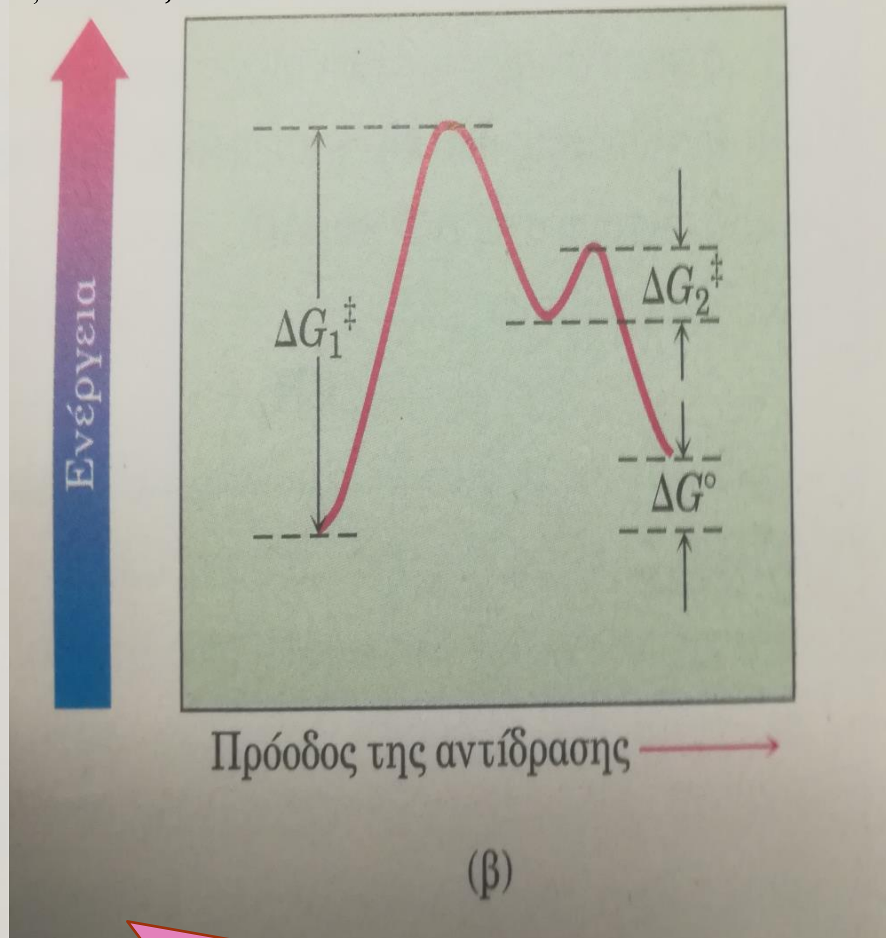
Η συνολική $\Delta G°$, είναι αυτή που αντιστοιχεί στη διαφορά αντιδρώντων και τελικών προϊόντων.

Υποθετικά ενεργειακά διαγράμματα αντιδράσεων δύο σταδίων

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,



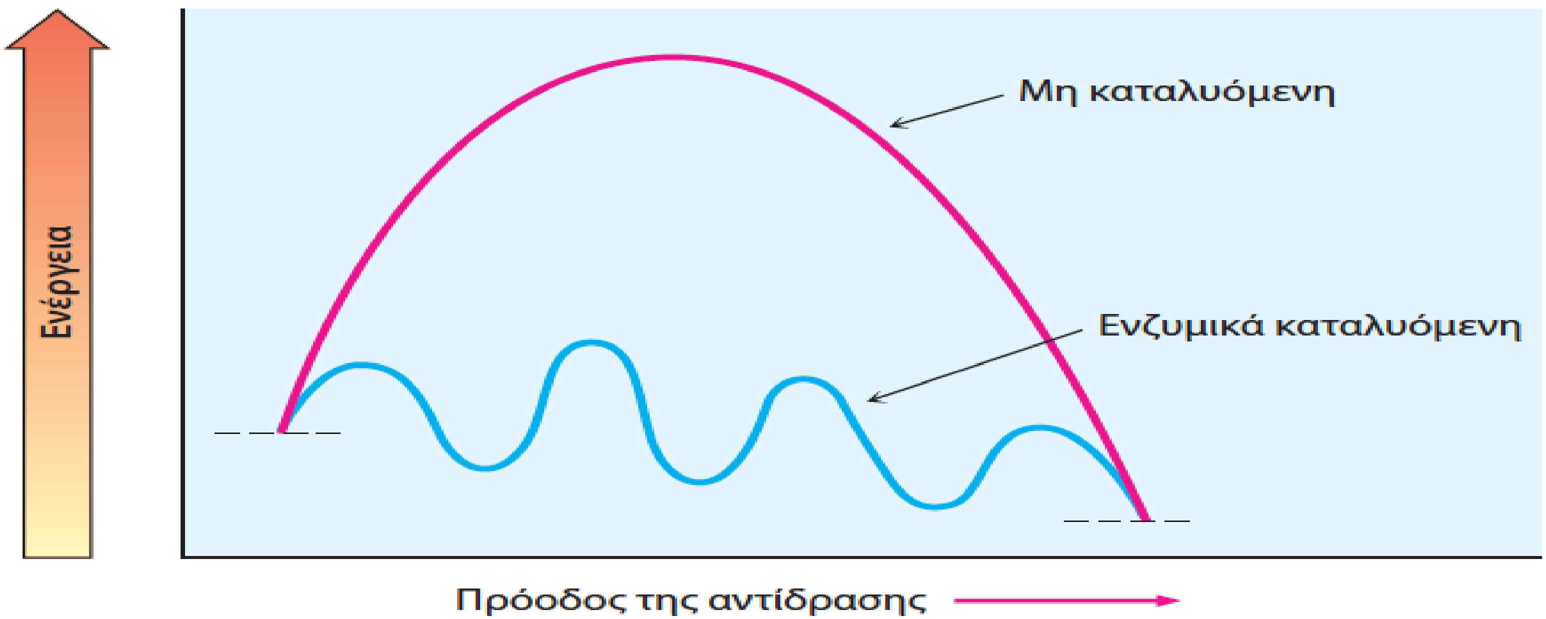
Εξώθερμη αντίδραση



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 9η Έκδοση, Wade JR., Επιστημονική Επιμέλεια: Δημήτριος Κομιώτης, Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.
- «Επίτομη Οργανική Χημεία», Βάρβογλης Αναστάσιος Γ., 1η Έκδοση 2005, Εκδόσεις Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- https://www.slideshare.net/wyhsiung/chapter-05-an-overview-of-organic-reactions