



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Δειφορικής
Γεωργίας
Γεωπονική Σχολή

Οργανική Χημεία

2^η Ενότητα

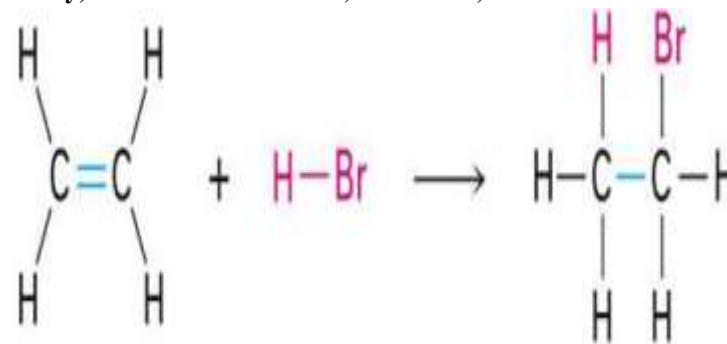
Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων, Μηχανισμοί

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

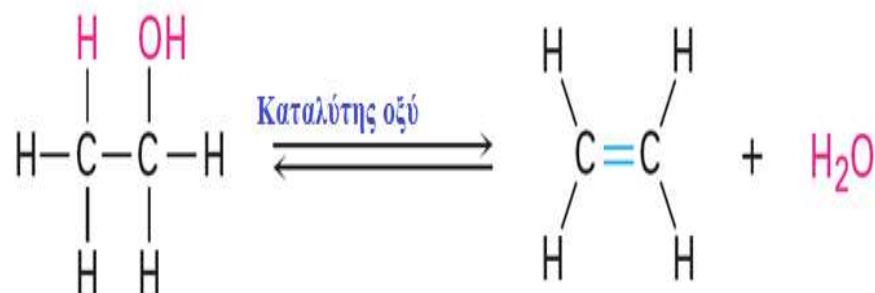


Κατηγορίες Οργανικών Αντιδράσεων

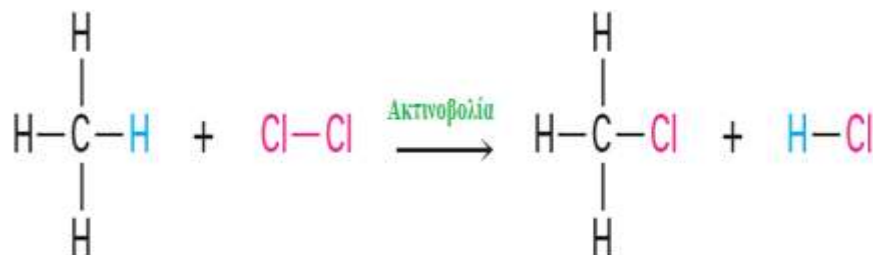
Προσθήκης



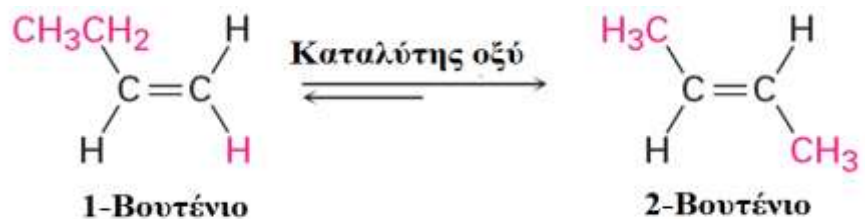
Απόσπασης



Υποκατάστασης



Αναδιάταξης
(Μετάθεσης)



Ισομέρες με το 1-Βουτένιο



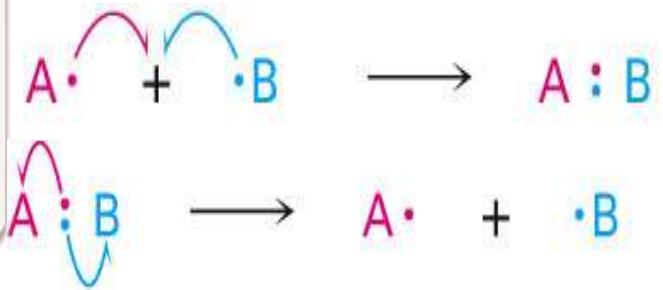
Μηχανισμός αντίδρασης

Ονομάζεται έτσι η πλήρης περιγραφή του τρόπου με τον οποίο πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση.

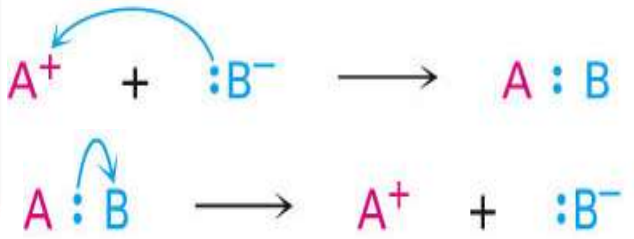
Ένας χημικός δεσμός είναι δυνατόν να σχηματιστεί ή να διασπαστεί με δύο τρόπους:

Συμμετρικά μέσω ριζών
Ομογονικός σχηματισμός δεσμού
Ομολυτική διάσπαση δεσμού

John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016,



Μη συμμετρικά - Πολικός μηχανισμός
Ετερογονικός σχηματισμός δεσμού
Ετερολυτική διάσπαση δεσμού





Τα καμπύλα βέλη υποδεικνύουν την διάσπαση ή τη δημιουργία χημικού δεσμού

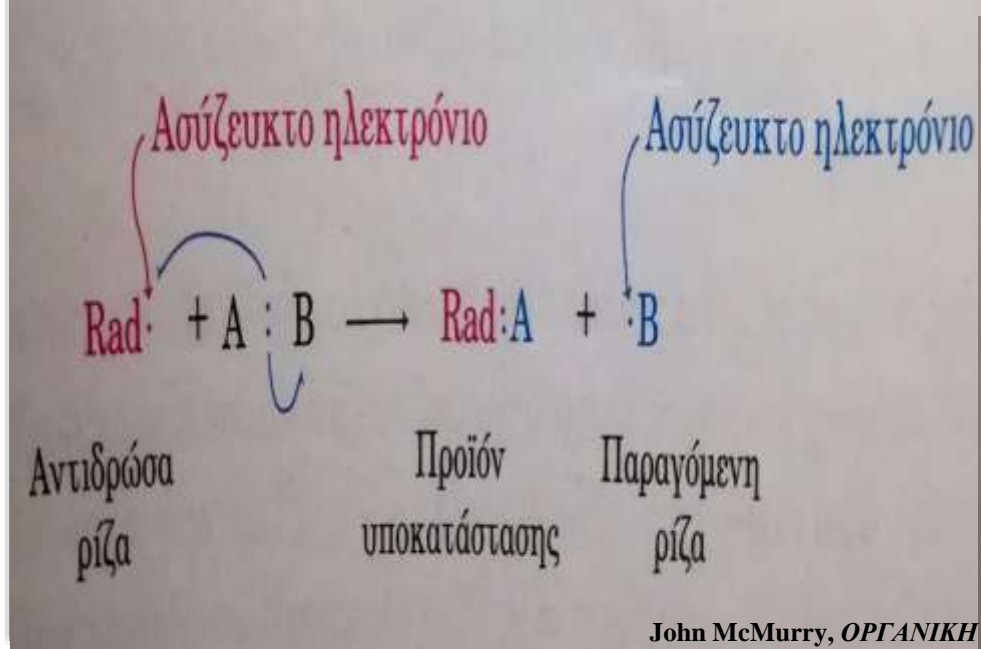
Τα βέλη με
αγκιστροειδή
υποδεικνύουν
μηχανισμούς
ελευθέρων ριζών.

Τα βέλη με πλήρες
τόξο υποδεικνύουν
πολικές αντιδράσεις.

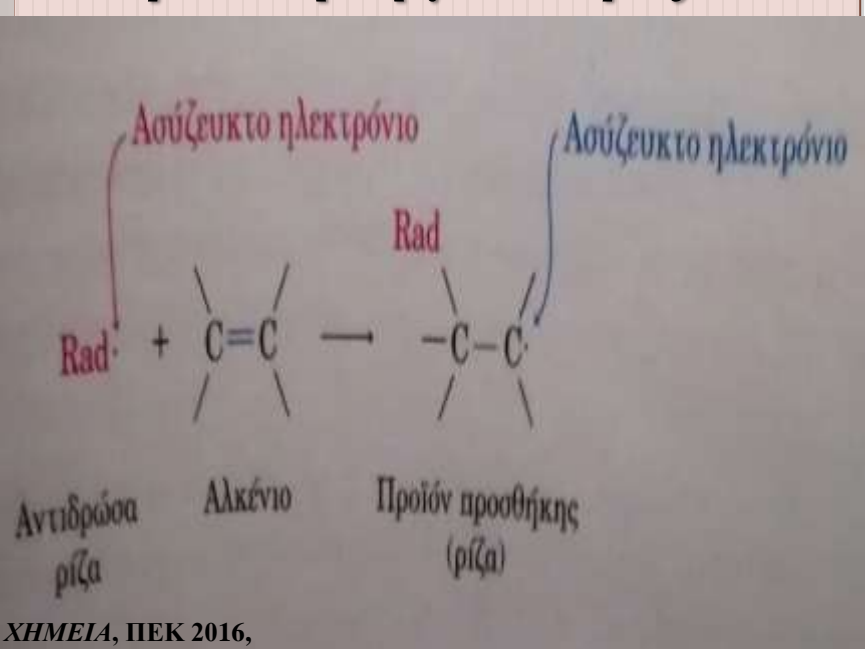


Μια ρίζα, συχνά αναφέρεται και ως «ελεύθερη ρίζα», δεν έχει φορτίο, έχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους, (συνήθως 7) και άρα έχει μονήρες ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε κάποιο τροχιακό της. Μια ρίζα [Rad•] είναι δυνατόν να συμπληρώσει οκτάδα ηλεκτρονίων με διάφορους τρόπους.

• Υποκατάσταση μέσω ριζών



• Προσθήκη μέσω ριζών



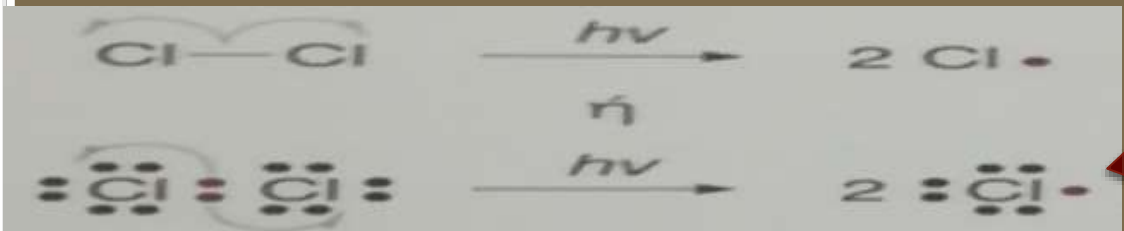
John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016,



Τρία τα στάδια του μηχανισμού υποκατάστασης μέσω ελευθέρων ριζών. Π.χ. χλωρίωση μεθανίου:

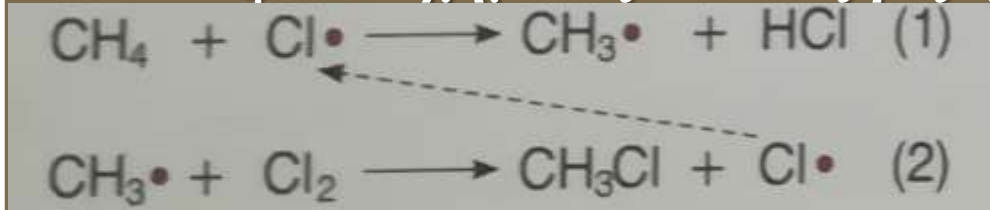
1. Έναρξη: Διάσπαση του ομοιοπολικού δεσμού και δημιουργία ελευθέρων ριζών

Εικόνες προερχόμενες από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις, Αθ. Σταμούλης, 2008



Το 1^ο και 2^ο στάδιο, επαναλαμβάνονται χιλιάδες φορές Αλυσιδωτή αντίδραση

2. Διάδοση: Οι ρίζες Cl[•] αντιδρούν με το CH₄ και σχηματίζουν νέες ρίζες.

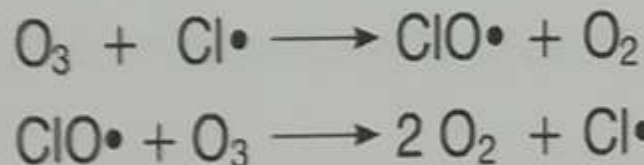
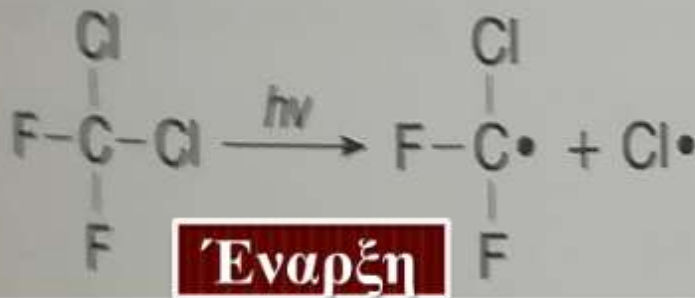


3. Τερματισμός: Η αντίδραση τερματίζεται, όταν καταστραφούν οι ελεύθερες ρίζες, αντιδρώντας προς σταθερό προϊόν.





Σημαντικός ο ρόλος των φωτοχημικών αντιδράσεων ελευθέρων ριζών στην καταστροφή του O₃



Διάδοση

Εικόνα προερχόμενη από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις, Αθ. Σταμούλης, 2008

Το O₃, (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[•] που καταστρέφουν το όζον μετατρέποντάς το σε O₂.



➤ Παραδείγματα πολύ δραστικών ελευθέρων ριζών που προέρχονται από οργανικές ενώσεις:

RO· (ρίζα αλκοξειδίου), ROO· (ρίζα υπεροξειδίου).

➤ Παραδείγματα οργανικών ενώσεων που προάγουν τον σχηματισμό σουπεροξειδίου ($O_2\cdot^-$ ανιόν σουπεροξειδίου):

Κινόνες, νιτροαρωματικές ενώσεις.

➤ Παραδείγματα οργανικών ενώσεων που μεταβολίζονται σε ελεύθερες ρίζες:

Πολυαλογονωμένα αλκάνια, φαινόλες, αμινοφαινόλες.



Πολικές αντιδράσεις

Στα μόρια, τα ηλεκτρόνια τις περισσότερες φορές είναι ασύμμετρα κατανεμημένα, λόγω διαφορών στην ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων.

Αυτό δημιουργεί **μερικά 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.

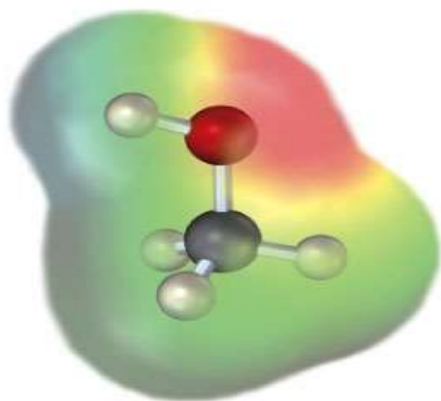


Τρόποι πόλωσης κάποιων κοινών χαρακτηριστικών ομάδων

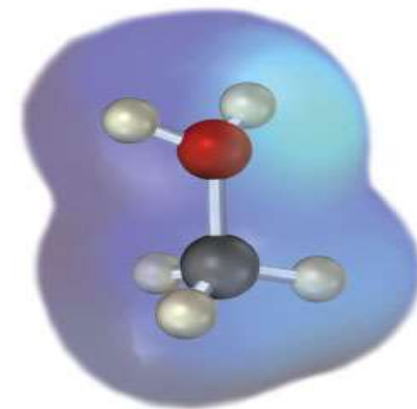
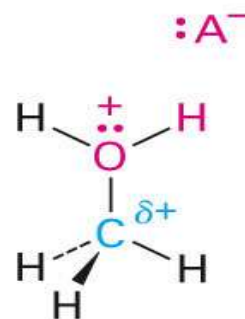
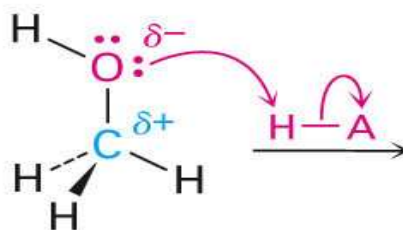
Είδος ένωσης	Δομή λειτουργικής ομάδας	Είδος ένωσης	Δομή λειτουργικής ομάδας
Αλκοόλη		Καρβονυλική	
Αλκένιο	 Συμμετρική, μη πολική	Καρβοξυλικό οξύ	
Αλκυλαλογονίδιο		Χλωρίδιο καρβοξυλικού οξέος	
Αμίνη		Θειεστέρας	
Αιθέρας		Αλδεϋδη	
Θειόλη		Εστέρας	
Νιτρίλιο		Κετόνη	
Αντιδραστήριο Grignard			
Αλκυλολιθική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

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. 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.



Αποτέλεσμα της αλλαγής του ηλεκτρικού πεδίου γύρω από το άτομο, είναι η 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 ηλεκτρόνιά τους.

Το I, είναι πιο πολώσιμο από το F και για το λόγο αυτό 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.

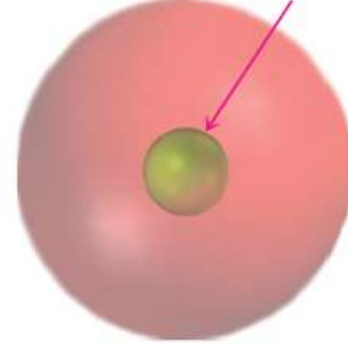
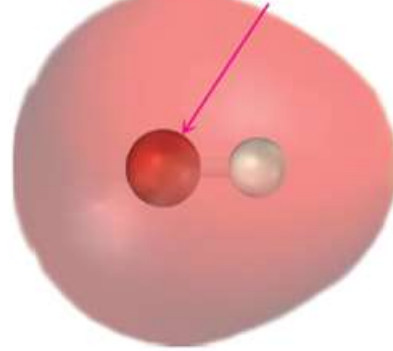
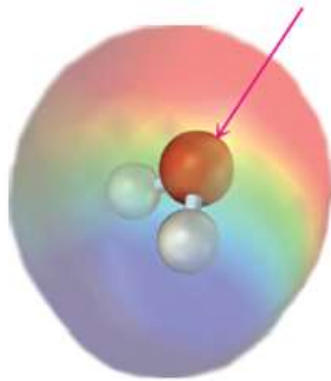
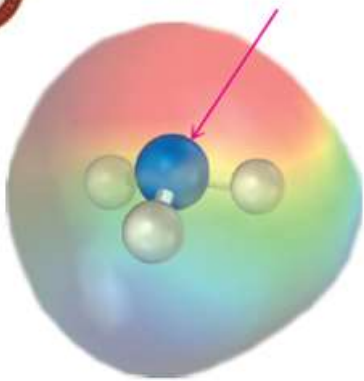
Πυρηνόφιλο αντιδραστήριο προσφέρει ζεύγος e^-



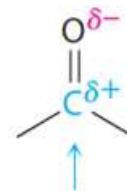
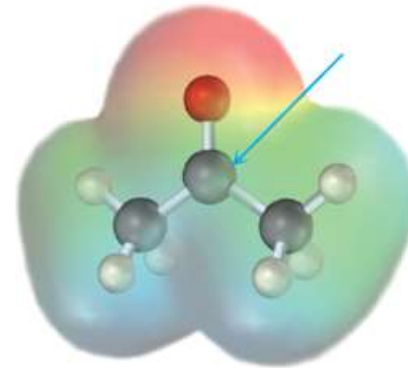
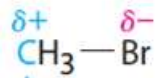
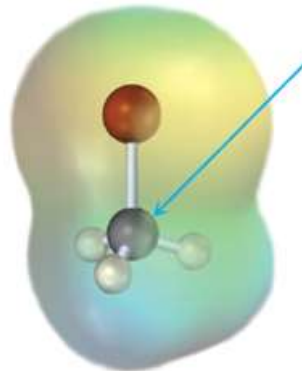
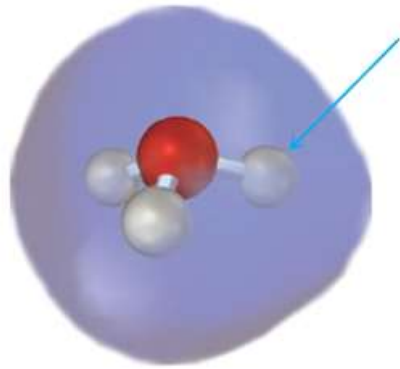
Το ηλεκτρονιόφιλο δέχεται το ζεύγος e^-

Σχηματισμός δεσμού με πολική αντίδραση





} Μερικά
πυρηνόφιλα
(ηλεκτρονιακά
πλούσια)

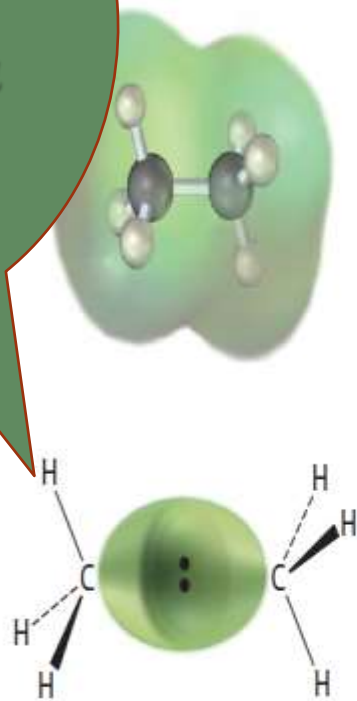


} Μερικά
ηλεκτρονιόφιλα
(ηλεκτρονιακά
φτωχά)

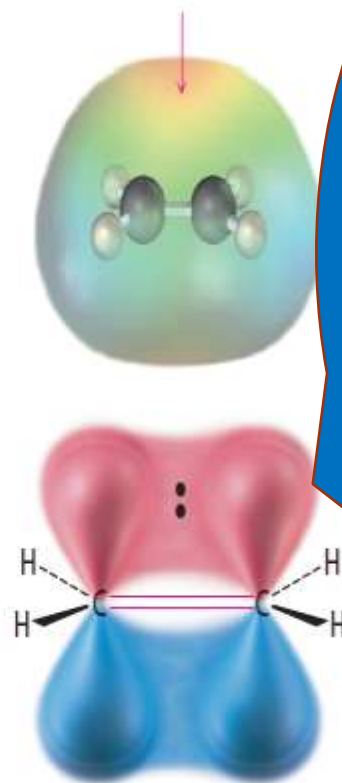


John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,

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

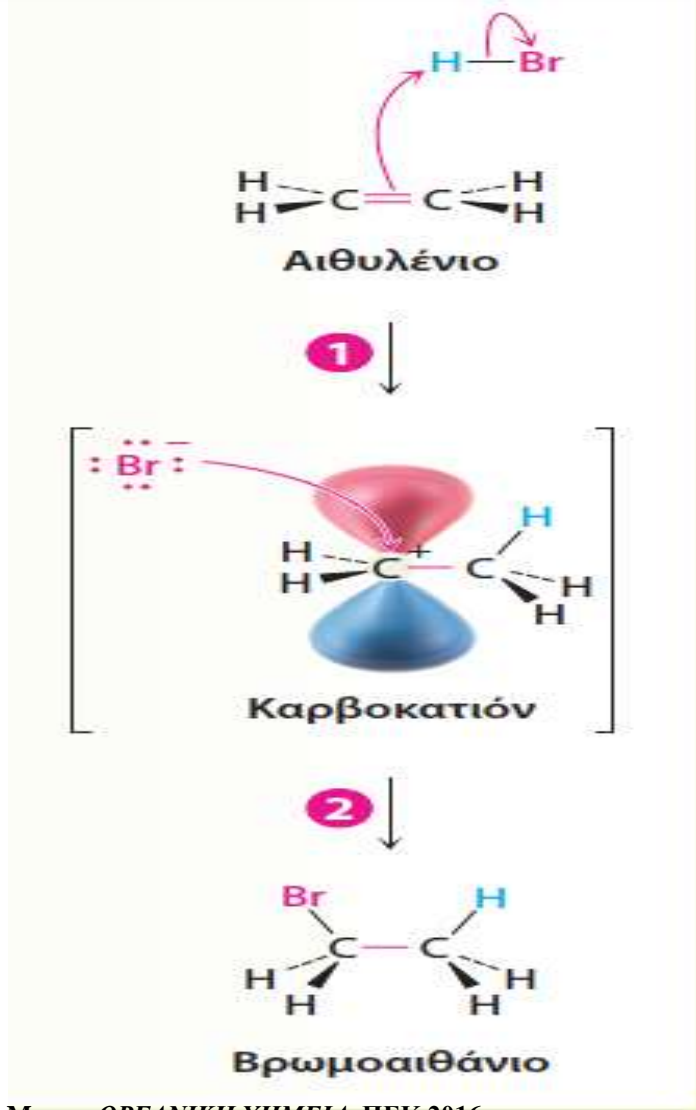


Διπλός δεσμός πιο προσιτός από αντιδρώντα, σε σχέση με τον απλό δεσμό. Πυρηνόφιλος (ηλεκτρονιακά πλουσιότερος του απλού).



Προσθήκη HBr σε αλκένιο: Πολική προσθήκη

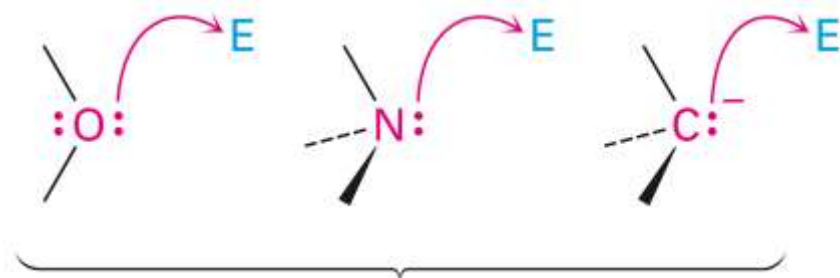
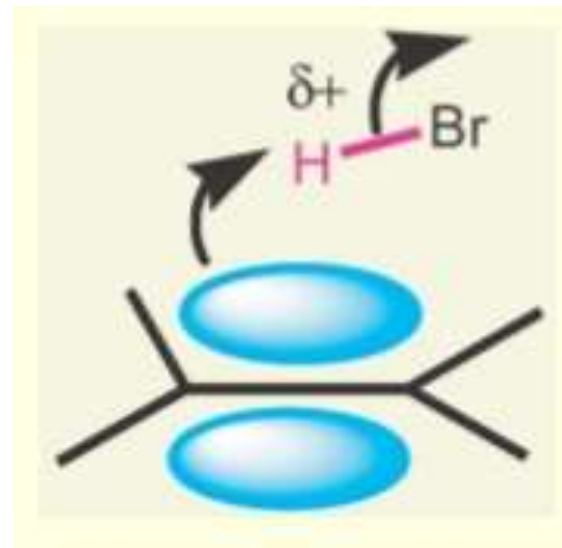
- Το ηλεκτρονιόφιλο HBr αντιδρά με τον π διπλό δεσμό, (πυρηνόφιλο) του αιθυλενίου.
- Σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν και Br⁻.
- Το Br⁻, προσφέρει ζεύγος e⁻ στον θετικά φορτισμένο C και σχηματίζει σ δεσμό.
- Έτσι σχηματίζεται το βρωμοαιθάνιο.





Κανόνες για τη χρήση των 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.



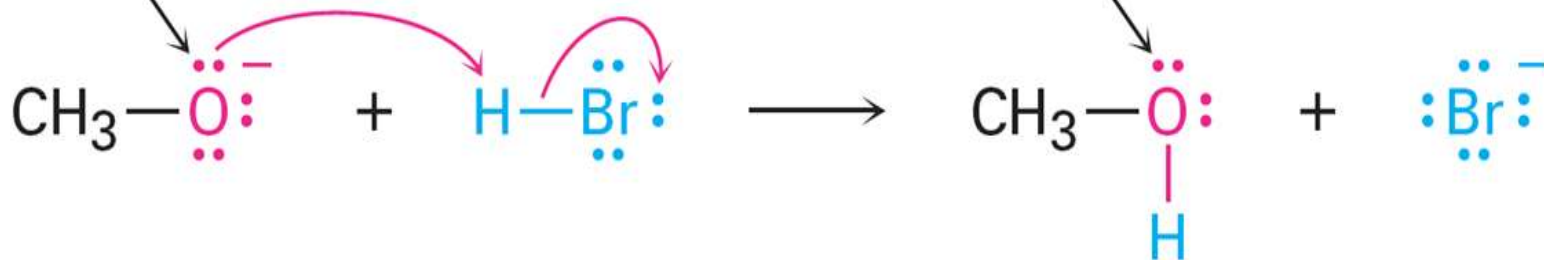
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,



Κανόνες για τη χρήση των κυρτών βελών

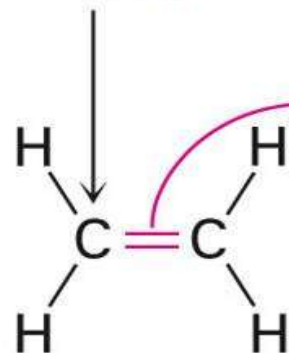
4. Το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, μπορεί να είναι αρνητικά φορτισμένο ή ουδέτερο.

Αρνητικά φορτισμένο

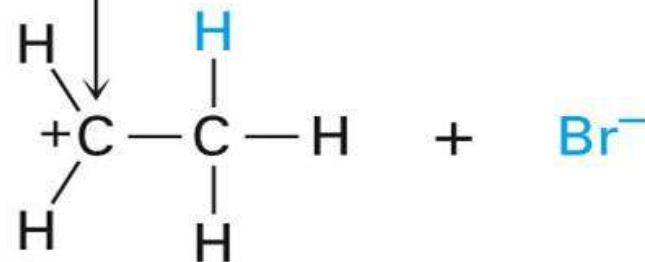


Ουδέτερο

Ουδέτερο



Θετικά φορτισμένο

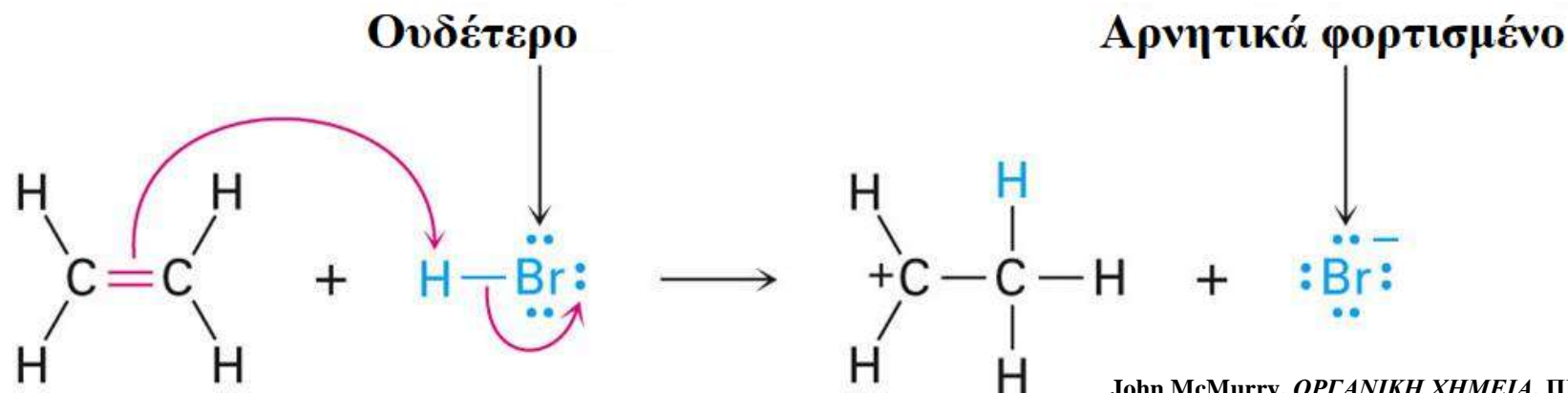
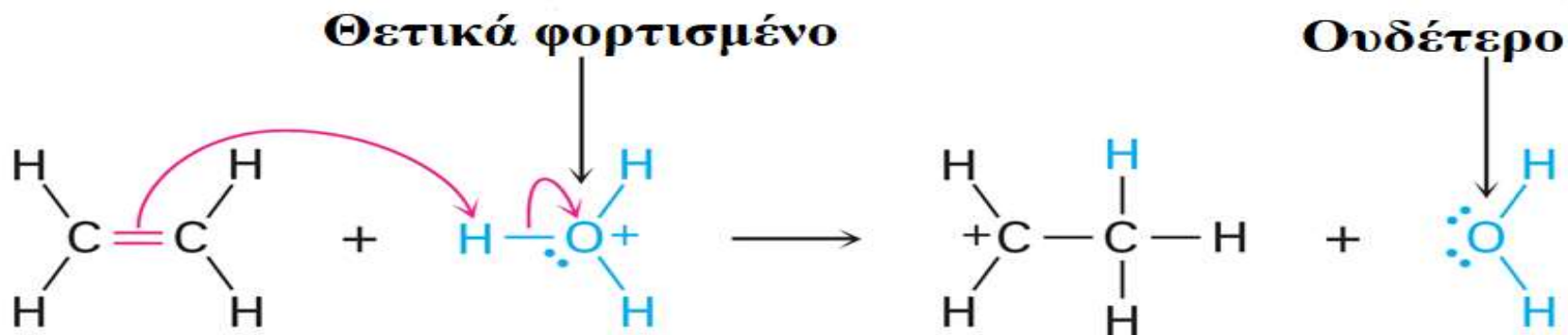


John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,



Κανόνες για τη χρήση των κυρτών βελών

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



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,



Περιγραφή αντίδρασης – Σταθερά ισορροπίας



Σταθερά
χημικής
ισορροπίας

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



Σχέση σταθεράς χημικής ισορροπίας και ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs

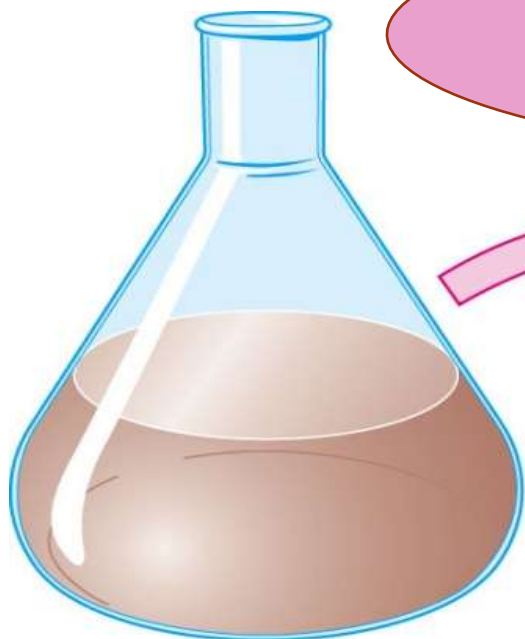
- Η θέση μιας ισορροπίας, καθορίζεται από την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs, ΔG° , ($P = 1\text{atm}$, $T = 298\text{ K}$), η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης.

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

ΔH° , μεταβολή ενθαλπίας:
Αντιπροσωπεύει τη θερμότητα της αντίδρασης, ή τη συνολική μεταβολή στην ισχύ των δεσμών οι οποίοι σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, σε σχέση με αυτούς οι οποίοι 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 η οποία συμβαίνει όταν ο δεσμός διασπάται. Η ενεργειακή αυτή μεταβολή, ονομάζεται 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.




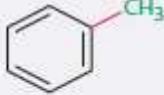
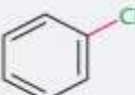
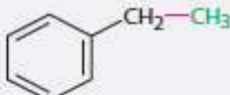
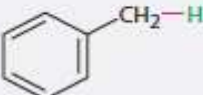
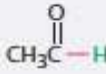
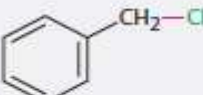

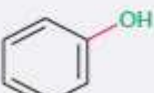
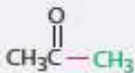
© 2007 Thomson Higher Education

Ενέργειες διάστασης δεσμών (D)

- Ο δεσμός C-H στο μεθάνιο έχει $D = 438,4 \text{ KJ/mol}$, ($104,8 \text{ kcal/mol}$). Αυτό σημαίνει ότι απαιτούνται $438,4 \text{ KJ/mol}$, 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 $438,4 \text{ KJ/mol}$, όταν ενώνονται μια ρίζα μεθυλίου και ένα άτομο υδρογόνου προς σχηματισμό CH_4 .

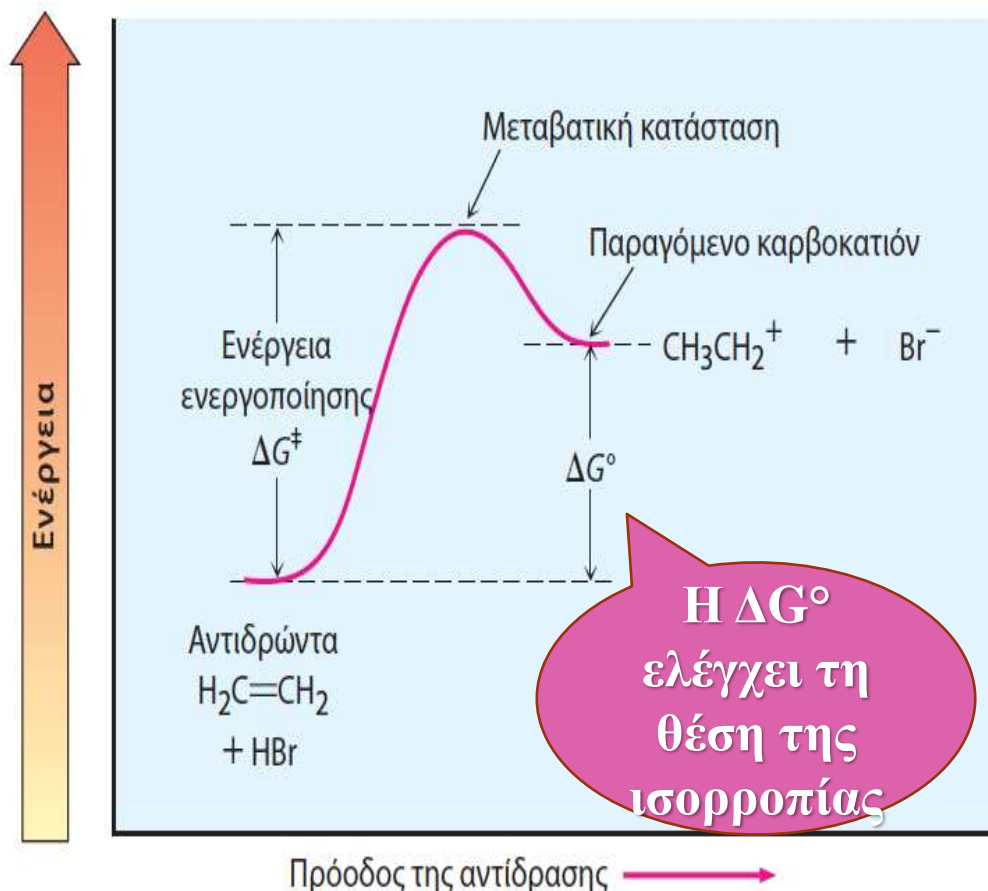
$$\Delta H^\circ = \sum D(\text{δεσμών που διασπάστηκαν}) - \sum D(\text{δεσμών που σχηματίστηκαν})$$

Η σχέση ισχύει για αέρια αφού οι ενέργειες διάστασης ορίζονται στην αέρια φάση. Η επιδιαλύτωση η οποία συμβαίνει λόγω του ότι οι περισσότερες οργανικές αντιδράσεις γίνονται σε διάλυμα, είναι υπεύθυνη για σημαντικές αποκλίσεις των τιμών ΔH που υπολογίζονται έτσι, σε σχέση με τις πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές ΔH .

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

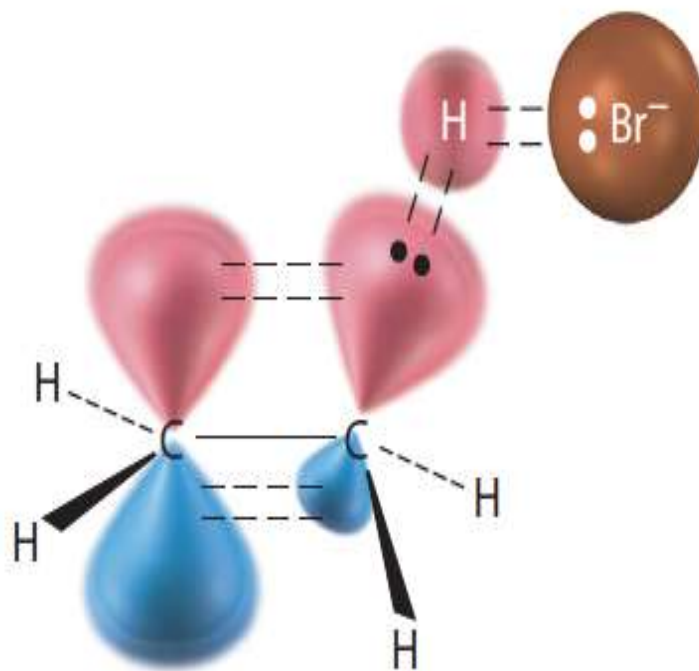
- Το υψηλότερο ενεργειακό σημείο ονομάζεται μεταβατική κατάσταση, (Transition state).
- Η ενέργεια που απαιτείται για να προχωρήσουμε από τα αντιδρώντα στη μεταβατική κατάσταση, ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης (ΔG^\ddagger) (activation energy) και προσδιορίζει πόσο γρήγορα γίνεται η αντίδραση σε δεδομένη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



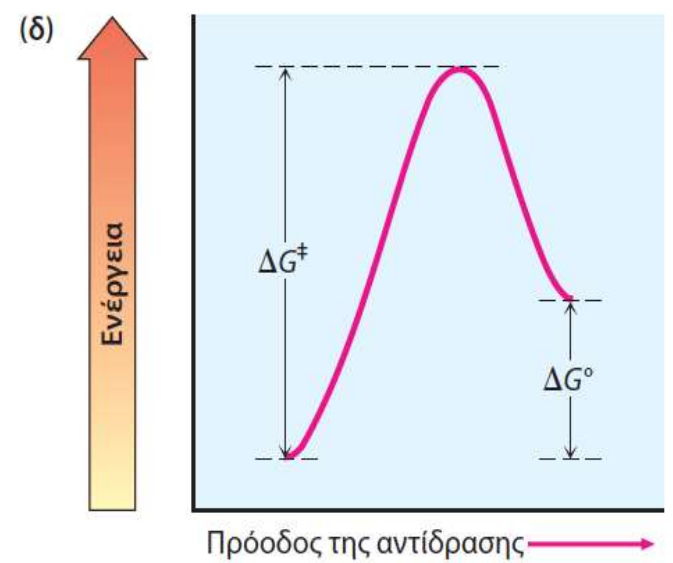
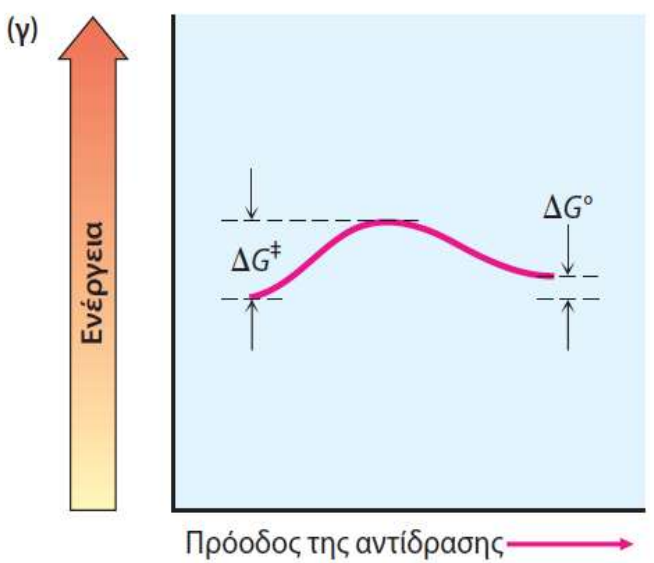
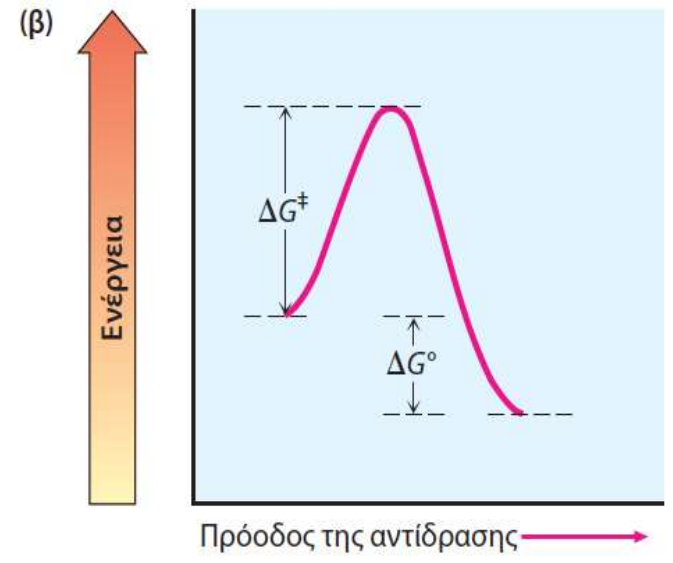
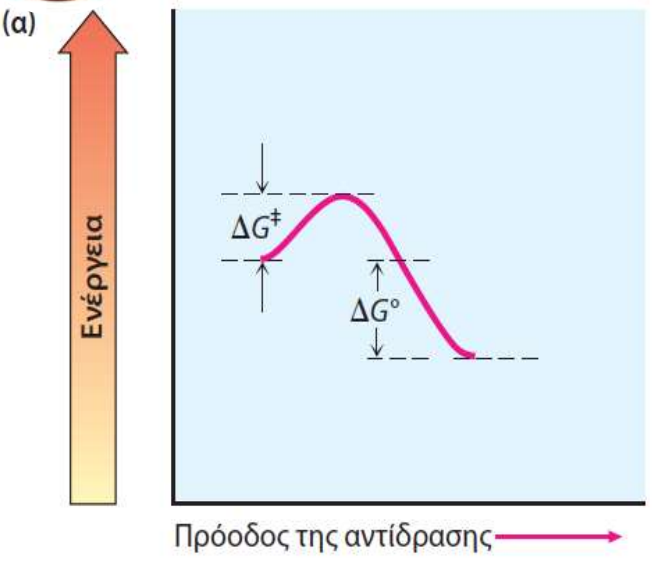
John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016,

Μεταβατική κατάσταση

- Η μεταβατική κατάσταση παριστάνει τη δομή του 1^{ου} σταδίου κατά το σχηματισμό του $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, η οποία έχει τη μέγιστη ενέργεια. Πρόκειται για ασταθή δομή, η οποία δεν μπορεί να απομονωθεί.
- Ουσιαστικά 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 ΔG^\ddagger , αρνητική ΔG°).

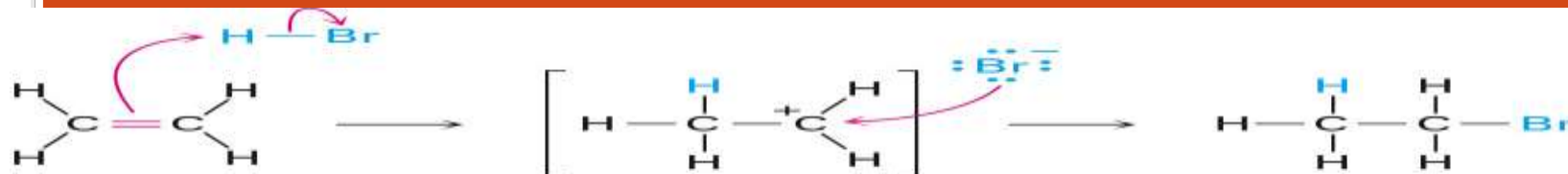
b) Αργή εξώθερμη αντίδραση, (υψηλή ΔG^\ddagger , αρνητική ΔG°).

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

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

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,

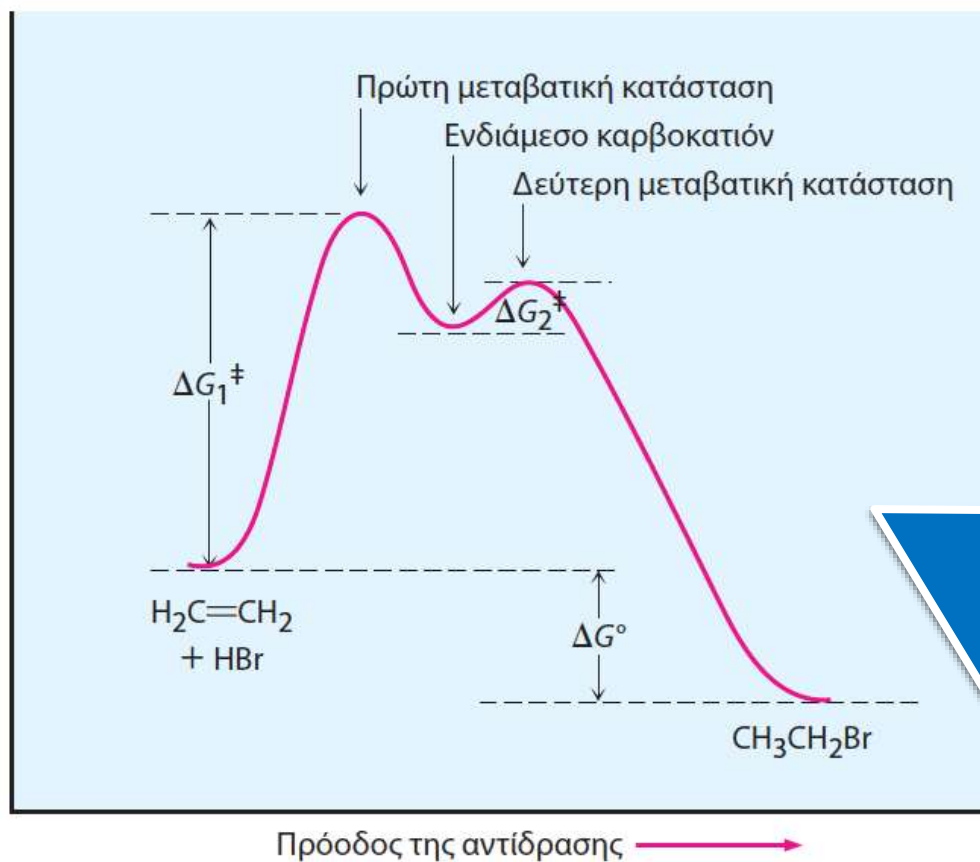
Ενδιάμεσα στάδια προσθήκης HBr στο αιθυλένιο



Reaction intermediate

© 2007 Thomson Higher Education

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016,



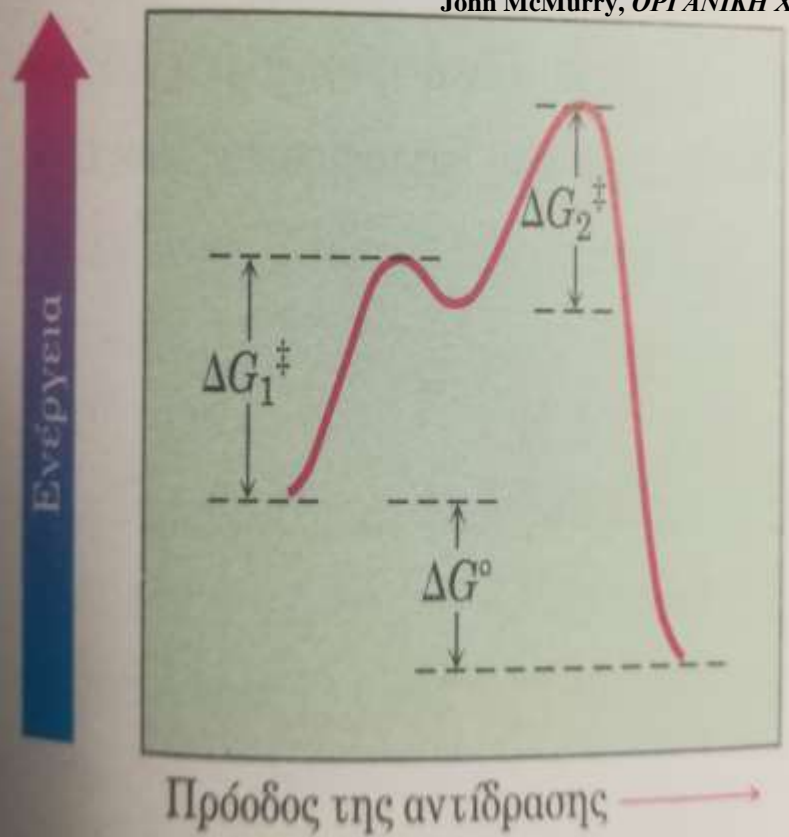
Η συνολική ΔG^\ddagger της πλήρους αντίδρασης, είναι αυτή που αντιστοιχεί στη διαφορά αντιδρώντων και υψηλότερης ενεργειακά πρώτης μεταβατικής, δηλαδή εδώ η ΔG_1^\ddagger .

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



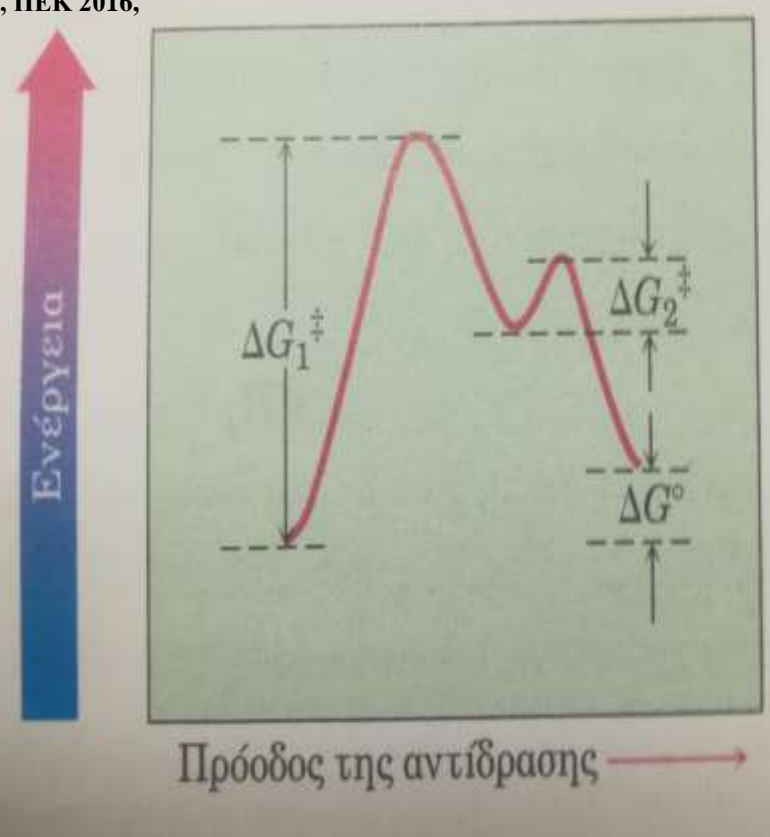
Υποθετικά ενεργειακά διαγράμματα για αντιδράσεις δύο σταδίων

John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016,



(α)

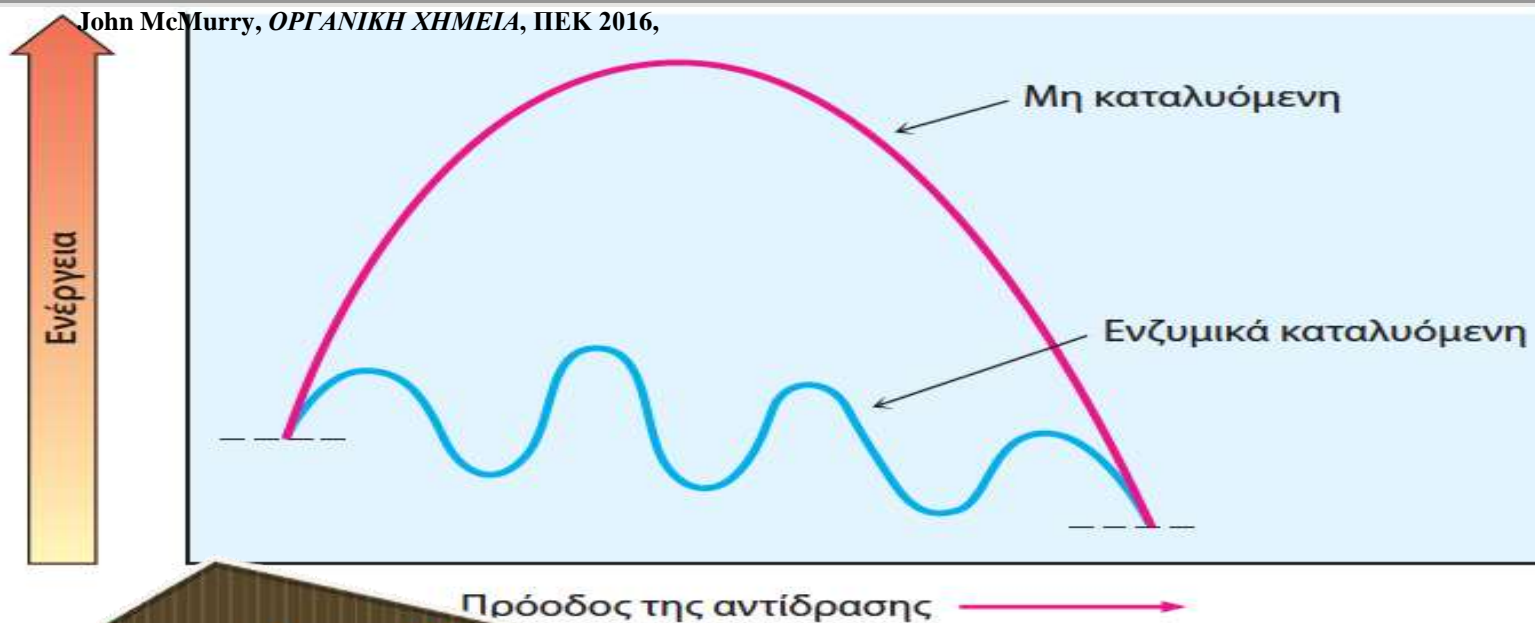
Εξώθερμη αντίδραση



(β)

Ενδόθερμη αντίδραση

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



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>**