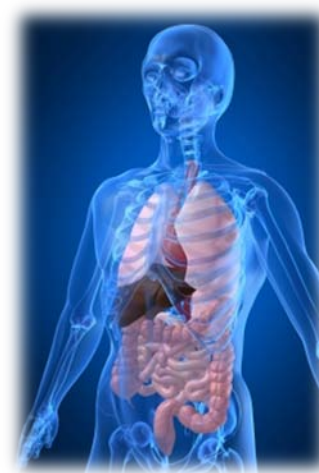




ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

5^η θεματική ενότητα: Γενικές κατηγορίες αντιδράσεων και οι μηχανισμοί τους



Σχολή: Περιβάλλοντος
Τμήμα: Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής
Εκπαιδευτής: Χαράλαμπος Καραντώνης



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Άδειες Χρήσης

- ❑ Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- ❑ Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αιγαίου**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη 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.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Κατηγορίες και Περιγραφή

Οργανική χημεία:

1. Εκατομμύρια ενώσεις
2. Δεκάδες λειτουργικές ομάδες
3. Πληθώρα χημικών αντιδράσεων

Όλες οι οργανικές αντιδράσεις διέπονται από μερικές μόνο θεμελιώδεις αρχές

Η οργανική χημεία αποτελεί ένα πεδίο επιστημονικής έρευνας ορθολογικά διαρθρωμένο

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

A) Είδος των αντιδράσεων

1. Προσθήκες
2. Αποσπάσεις
3. Υποκαταστάσεις
4. Μεταθέσεις

B) Τρόπος διεξαγωγής

Μηχανισμός

- Αντιδράσεις ριζών
- Αντιδράσεις πολικές: α) ηλεκτρονιόφιλες
β) πυρηνόφιλες (μέσω καρβοκατιόντων ή καρβοανιόντων)

ΕΙΔΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

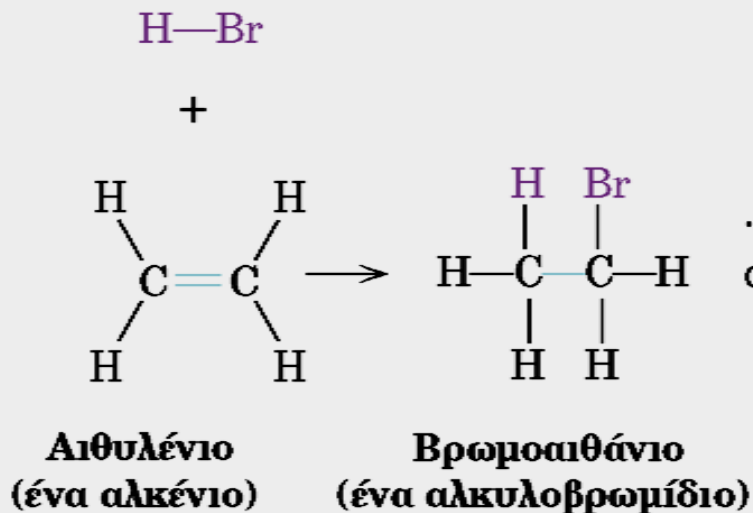
Δύο αντιδρώντα αντιδρούν προς σχηματισμό ενός νέου απλού προϊόντος

Αυτά τα αντιδρώντα ενώνονται μεταξύ τους...



...για να δώσουν αυτό το προϊόν

Αυτά τα δύο αντιδρώντα προστίθενται...



...για να δώσουν αυτό το προϊόν.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ

Ένα απλό αντιδρών διασπάται σε δύο προϊόντα

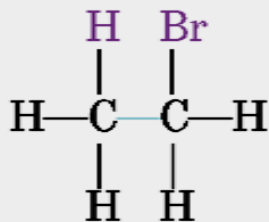
Αυτό το αντιδρών
διασπάται...



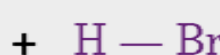
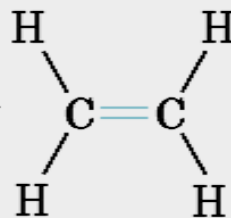
...δίνοντας αυτά
τα δύο προϊόντα

Παράδειγμα αντίδρασης απόσπασης αποτελεί η αντίδραση ενός αλκυλαλογονιδίου με μια βάση, οπότε παράγεται ένα οξύ και ένα αλκένιο

Αυτό το
αντιδρών...



Βάση



...δίνει αυτά
τα δύο προϊόντα

Βρωμοαιθάνιο
(ένα αλκυλοβρωμίδιο)

Αιθυλένιο
(ένα αλκένιο)

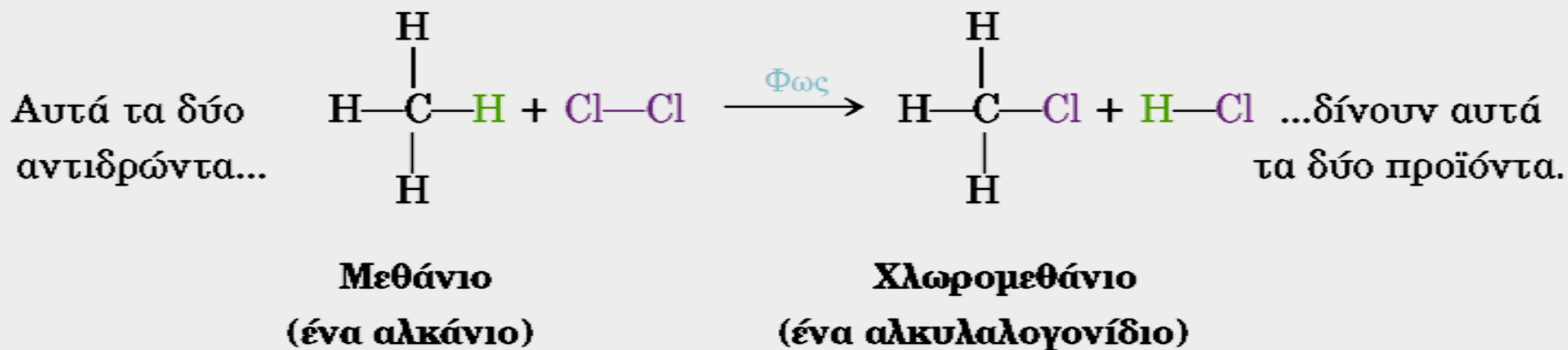
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Δύο αντιδρώντα ανταλλάσσουν κάποιο τμήμα τους,
για να σχηματίσουν δύο νέα προϊόντα

Αυτά τα δύο αντιδρώντα ανταλλάσσουν από ένα τμήμα τους ... $A-B + \Gamma-\Delta \longrightarrow A-\Gamma + B-\Delta$... για να δώσουν αυτά τα δύο νέα προϊόντα.

Παράδειγμα αντίδρασης υποκατάστασης αποτελεί η αντίδραση ενός αλκανίου με αέριο χλώριο προς αλκυλοχλωρίδιο.

Η ομάδα $-Cl$ από το μόριο του χλωρίου υποκαθιστά ένα $-H$ στο αλκάνιο σχηματίζοντας δύο νέα προϊόντα

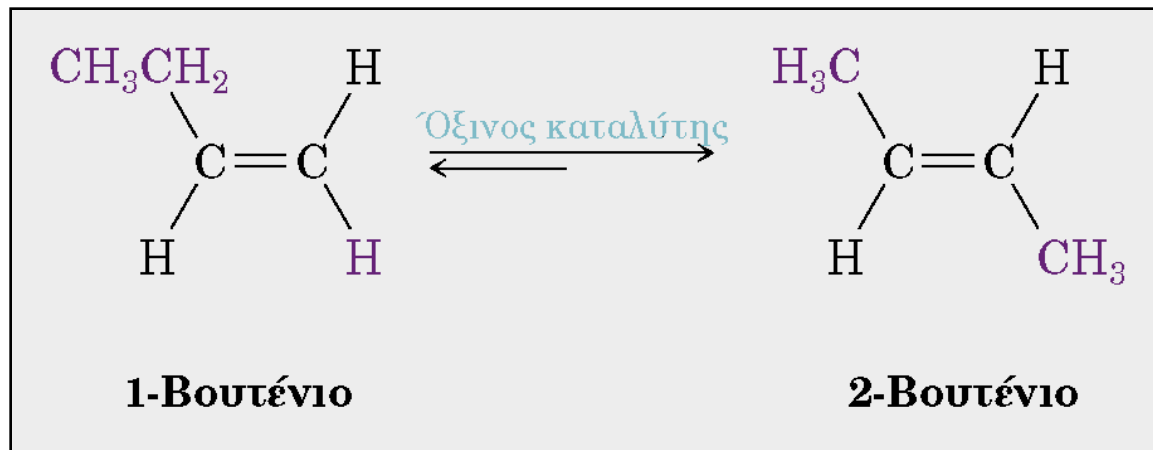


ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗΣ

Ένα αντιδρών υφίσταται αναδιάταξη των δεσμών και των ατόμων του για να δώσει ένα νέο ισομερές προϊόν

Αυτό το αντιδρών... **A** \longrightarrow **B** ...δίνει αυτό το ισομερές προϊόν.

Παράδειγμα αντίδρασης μετάθεσης αποτελεί η μετατροπή του **1-βουτενίου** στο **συντακτικό του ισομερές 2-βουτένιο**, υπό την επίδραση ενός όξινου καταλύτη



**ΤΡΟΠΟΙ
ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ**

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Μηχανισμός αντίδρασης:

Η περιγραφή του τρόπου με τον οποίο πραγματοποιείται μια αντίδραση.

Ένας μηχανισμός περιγράφει με αρκετές λεπτομέρειες τι ακριβώς συμβαίνει σε κάθε στάδιο μιας χημικής μετατροπής

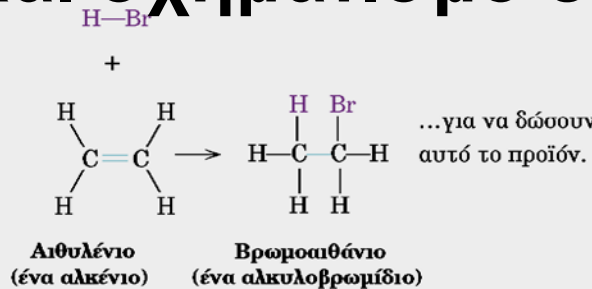
- Ποιοι δεσμοί διασπώνται και με ποια σειρά
- Ποιοι δεσμοί σχηματίζονται και με ποια σειρά
- Ποια είναι η σχετική ταχύτητα του κάθε σταδίου

Ένας πλήρης μηχανισμός περιλαμβάνει όλα τα **αντιδρώντα** που συμμετέχουν, όλα τα **προϊόντα** που σχηματίζονται, καθώς και τις **ποσότητες τους**.

Όλες οι χημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν

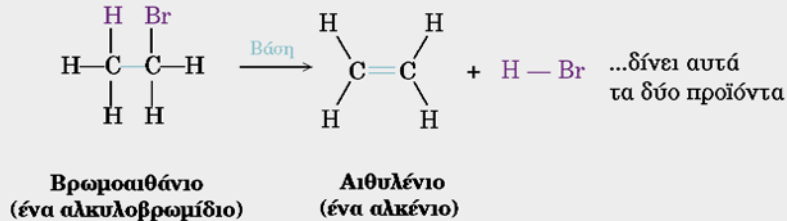
διασπάσεις και σχηματισμό δεσμών

Αυτά τα δύο αντιδρώντα προστίθενται...



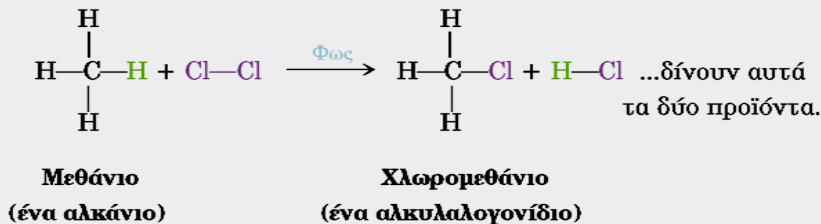
ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

Αυτό το αντιδρών...



ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ

Αυτά τα δύο αντιδρώντα...



ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ



ΜΕΤΑΘΕΣΗΣ

ΤΡΟΠΟΙ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΟΜΟΙΠΟΛΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ

1) ΟΜΟΛΥΤΙΚΗ (Συμμετρική διάσπαση - μέσω ριζών)

Κάθε ένα από τα δύο τμήματα του μορίου μετά τη διάσπαση παραλαμβάνει από ένα ηλεκτρόνιο

2) ΕΤΕΡΟΛΥΤΙΚΗ (Μη συμμετρική διάσπαση - πολική)

Το ένα από τα δύο τμήματα του μορίου μετά τη διάσπαση συγκρατεί και τα δύο δεσμικά ηλεκτρόνια αφήνοντας το άλλο τμήμα με ένα κενό τροχιακό



Συμβολισμός με άγγιστρο



Ομολυτική διάσπαση δεσμού (μέσω ριζών)
(σε κάθε θραύσμα παραμένει από ένα ηλεκτρόνιο)



Ετερολυτική διάσπαση δεσμού (πολική)
(τα δύο δεσμικά ηλεκτρόνια παραμένουν στο ένα από τα δύο θραύσματα)



Συμβολισμός με κυρτό βέλος

ΤΡΟΠΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΟΜΟΙΠΟΛΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ

1) ΟΜΟΓΟΝΙΚΟΣ (Συμμετρικός σχηματισμός - μέσω ριζών)

Στον νέο δεσμό προσφέρεται ένα ηλεκτρόνιο από κάθε αντιδρών

2) ΕΤΕΡΟΓΟΝΙΚΟΣ (Μη συμμετρικός σχηματισμός - πολικός)

Τα δύο ηλεκτρόνια του νέου δεσμού προέρχονται από το ένα μόνον αντιδρών



Συμβολισμός με άγγιστρο



Ομογονικός σχηματισμός δεσμού (μέσω ριζών)
(ένα ηλεκτρόνιο προσφέρεται από κάθε αντιδρών)



Ετερογονικός σχηματισμός δεσμού (πολικός)
(και τα δύο ηλεκτρόνια προσφέρονται από το ίδιο αντιδρών)



Συμβολισμός με κυρτό βέλος

ΡΙΖΕΣ

«ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ» ή «ΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΡΙΖΕΣ»

Οι αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα **συμμετρική διάσπαση** και **συμμετρικός σχηματισμός δεσμού** ονομάζονται αντιδράσεις **ριζών**.

Μια ρίζα («ελεύθερη ρίζα») είναι ένα χημικό είδος που περιέχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους και συνεπώς διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε κάποιο τροχιακό της

Οι αντιδράσεις, στις οποίες λαμβάνει χώρα **μη συμμετρική διάσπαση** και **σχηματισμός δεσμών**, ονομάζονται **πολικές αντιδράσεις**.

Στις πολικές αντιδράσεις **συμμετέχουν ενώσεις** με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων στη στιβάδα σθένους, δηλαδή **διαθέτουν** **μόνον ζεύγη ηλεκτρονίων στα τροχιακά τους**



Πολικές αντιδράσεις: Ο πιο συνήθης τύπος αντίδρασης στην οργανική χημεία
Αντιδράσεις ριζών: Όχι τόσο συνήθεις αλλά αρκετά σημαντικές για την οργανική χημεία

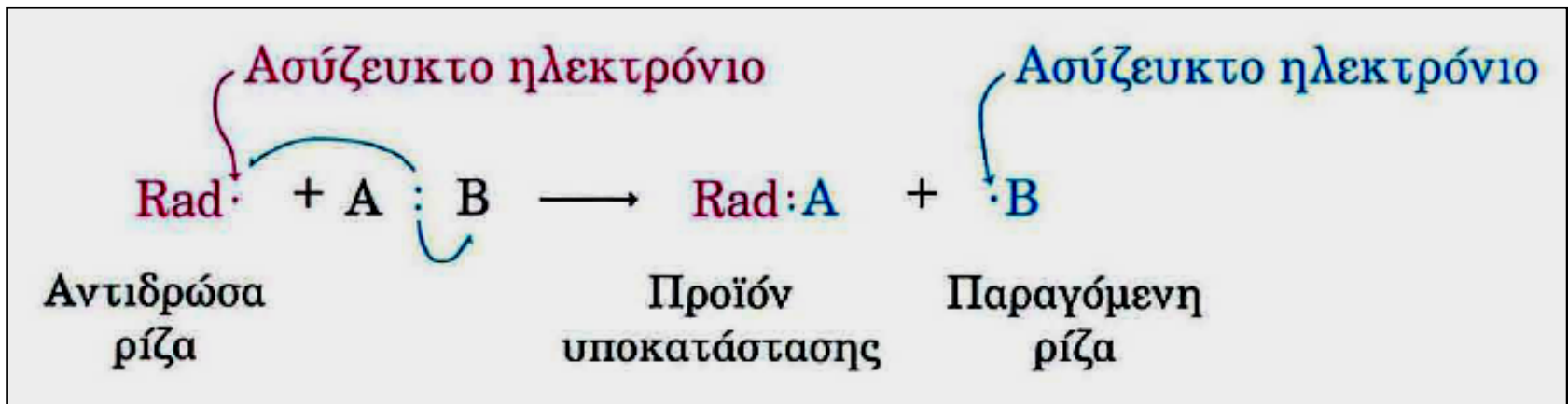
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΡΙΖΩΝ

Οι ρίζες αν και ουδέτερες ως προς το φορτίο είναι ιδιαίτερα δραστικές επειδή διαθέτουν ένα άτομο που περιέχει στην εξωτερική στιβάδα σθένους περιττό αριθμό ηλεκτρονίων (συνήθως επτά), σε αντίθεση με τη συμπληρωμένη οκτάδα ηλεκτρονίων των ευγενών αερίων που προσδίδει σταθερότητα στη δομή

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΜΕΣΩ ΡΙΖΩΝ

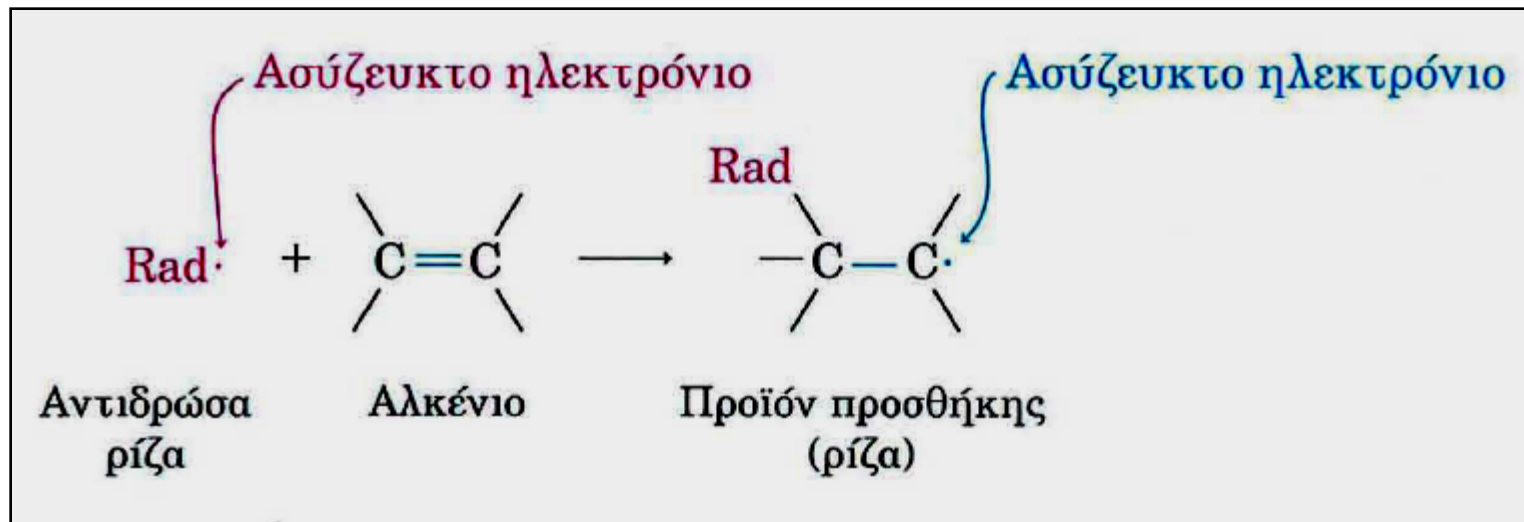
Μια ρίζα ($\text{Rad}\cdot$) μπορεί να συμπληρώσει την οκτάδα των ηλεκτρονίων στη στιβάδα σθένους με διάφορους τρόπους

Ένα μόριο υπό μορφή ρίζας αποσπά ένα άτομο από κάποιο άλλο μόριο το οποίο και μετατρέπεται σε μία νέα ρίζα

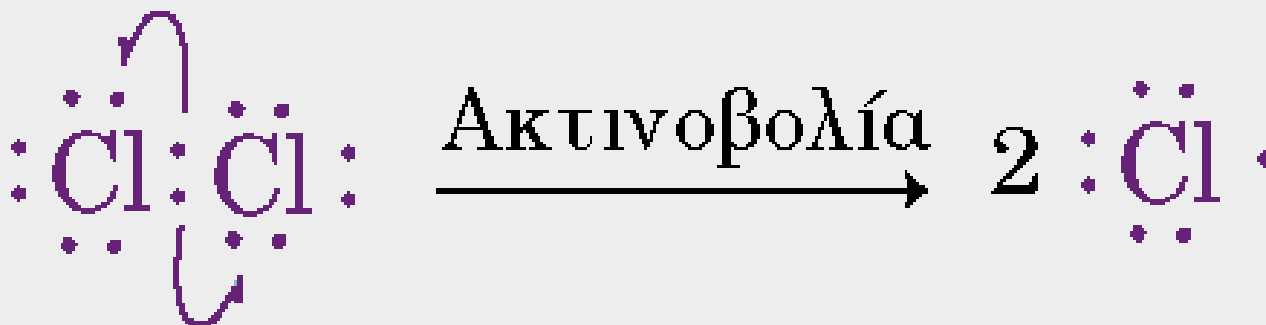


ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΜΕΣΩ ΡΙΖΩΝ

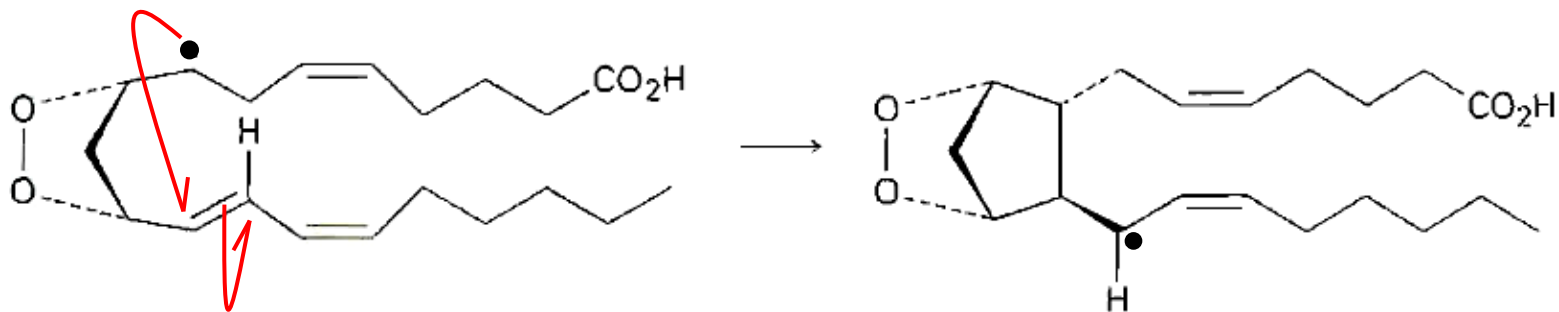
Προσθήκη της δραστικής ρίζας σε ένα διπλό δεσμό (π.χ. αλκενίου) με απόσπαση ηλεκτρονίου από το διπλό δεσμό προς δημιουργία νέας ρίζας.



ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΡΙΖΩΝ



ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΘΕΣΗΣ ΡΙΖΩΝ



ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΕΣΩ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ Χλωρίωση μεθανίου



Μεθάνιο

Χλώριο

Χλωρομεθάνιο

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΜΕΣΩ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Οι αντιδράσεις υποκατάστασης μέσω ριζών περιλαμβάνουν συνήθως **τρία στάδια** :

- 1) την **έναρξη**
- 2) τη **διάδοση** και
- 3) τον **τερματισμό**

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΜΕΣΩ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Πρωτο στάδιο: ΕΝΑΡΞΗ

Δημιουργία μικρού αριθμού δραστικών ριζών μέσω ομολυτικής διάσπασης



Απόσπαση

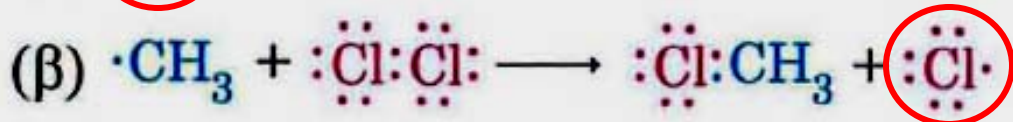
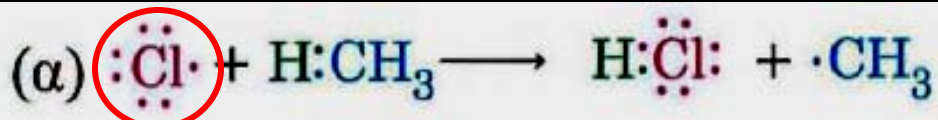
Ο δεσμός Cl-Cl διασπάται ομολυτικά υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας παράγοντας δύο δραστικές ρίζες χλωρίου που δίνουν συνέχεια στην αντίδραση

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΜΕΣΩ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Δεύτερο στάδιο: ΔΙΑΔΟΣΗ

- Οι δραστικές ρίζες της έναρξης (εδώ ρίζες χλωρίου) συγκρούονται με το δεύτερο αντιδρών (εδώ μεθανόλη) και παράγεται μία νέα ρίζα (εδώ ρίζα μεθυλίου)
- Η νέα ρίζα (εδώ ρίζα μεθυλίου) αντιδρά με το πρώτο αντιδρών (εδώ χλώριο) και παράγει πάλι την αρχική ρίζα (εδώ ρίζα χλωρίου).

Η διαδικασία αποτελεί μία αλυσιδωτή αντίδραση από ένα κύκλο αντιδράσεων που συντηρείται από επαναλαμβανόμενα στάδια

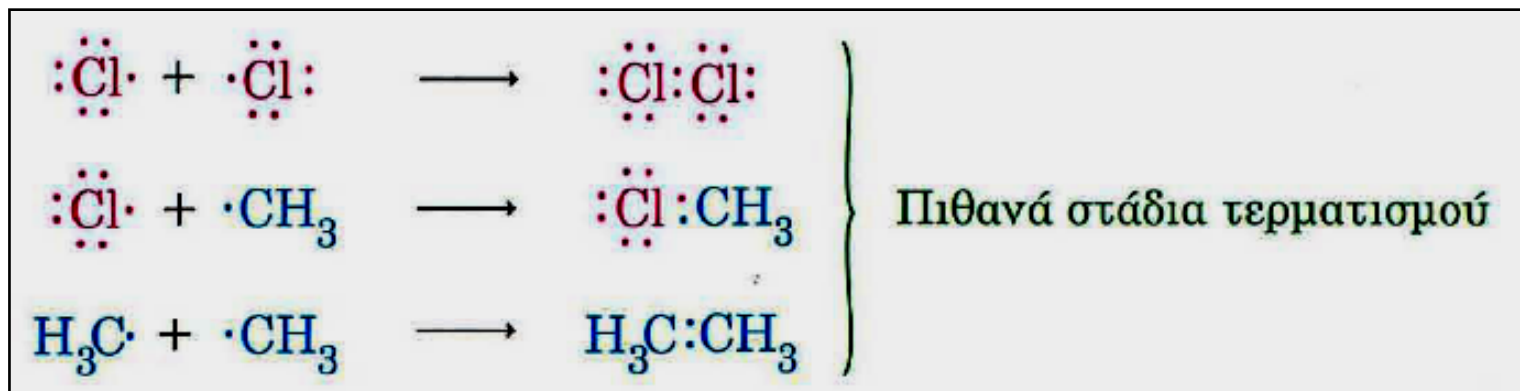


(γ) Επανάληψη σταδίων (α) και (β) και ούτω καθ' εξής.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΜΕΣΩ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Τρίτο στάδιο: ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ

Δύο ρίζες συγκρούονται προς σχηματισμό ενός σταθερού προϊόντος
Τερματισμός κύκλου διαδοχικών αντιδράσεων της αλυσιδωτής αντίδρασης



**Οι αντιδράσεις τερματισμού συμβαίνουν με μικρή συχνότητα, επειδή η συγκέντρωση των ριζών σε κάθε δεδομένη στιγμή της αντίδρασης είναι πολύ μικρή, μειώνοντας έτσι την πιθανότητα σύγκρουσης ανάμεσα σε δύο ρίζες*

Θεμελιώδης αρχή κάθε αντίδρασης ριζών

**Όλοι οι δεσμοί που διασπώνται ή
σχηματίζονται οφείλονται στην
αντίδραση ατόμων ή τμημάτων μορίων
με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων**

ΠΟΛΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Οι πολικές αντιδράσεις είναι συνέπεια της πόλωσης των δεσμών

Αρκετοί δεσμοί μέσα στο ίδιο το μόριο και ειδικότερα οι δεσμοί των λειτουργικών ομάδων είναι πολικοί λόγω της μη συμμετρικής κατανομής ηλεκτρονίων σε έναν δεσμό που οφείλεται στη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων του δεσμού

Ηλεκτραρνητικότητα

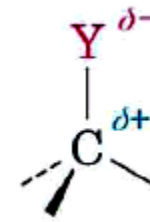
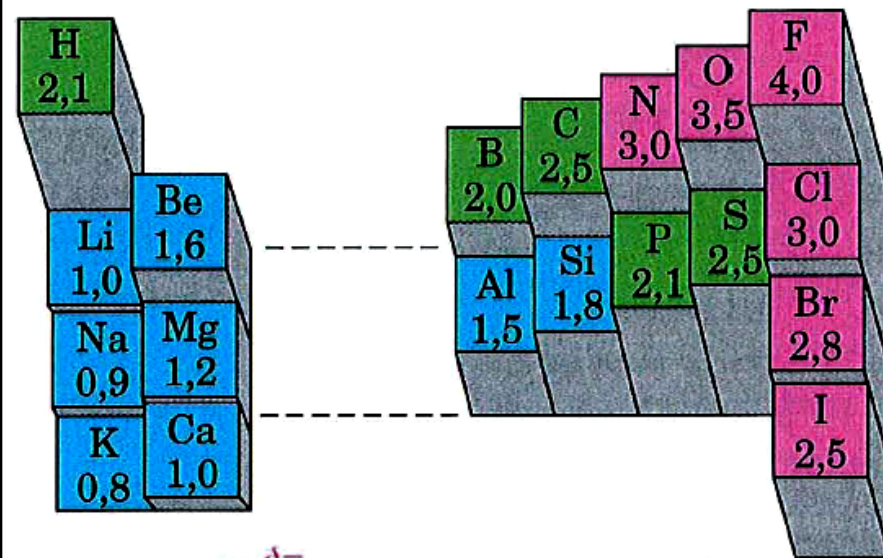
O, F, N, Cl, Br > C

Έτσι, ένα άτομο άνθρακα που είναι ενωμένο με κάποιο από αυτά τα ηλεκτραρνητικότερα στοιχεία φέρει μερικό θετικό φορτίο (δ^+), ενώ το άτομο του ηλεκτραρνητικότερου στοιχείου φέρει ένα μερικό αρνητικό φορτίο (δ^-).

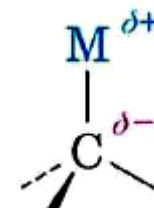
Ηλεκτραρνητικότητα

Li, Na, K, Mg, Ca < C

Έτσι, ένα άτομο άνθρακα ενωμένο με κάποιο μέταλλο φέρει μερικό αρνητικό φορτίο (δ^-), ενώ το μέταλλο φέρει μερικό θετικό φορτίο (δ^+).



Y = O, N, Cl, Br, I



M = ένα μέταλλο

ΠΟΛΩΣΗ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΚΟΙΝΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ

Είδος ένωσης	Δομή λειτουργικής ομάδας
Αλκοόλη	$\begin{array}{c} \diagup \delta+ \delta- \\ \\ -C-OH \\ \\ \diagdown \end{array}$
Αμίνη	$\begin{array}{c} \diagup \delta+ \delta- \\ \\ -C-NH_2 \\ \\ \diagdown \end{array}$
Αιθέρας	$\begin{array}{c} \diagup \delta+ \delta- \delta+ \\ \\ -C-O-C- \\ \quad \diagdown \end{array}$
Αντιδραστήριο Grignard	$\begin{array}{c} \diagup \delta- \delta+ \\ \\ -C-MgBr \\ \\ \diagdown \end{array}$

Είδος ένωσης	Δομή λειτουργικής ομάδας
Καρβονυλική	$\begin{array}{c} \diagup \delta+ \delta- \\ \\ C=O \\ \\ \diagdown \end{array}$
Κετόνη	$\begin{array}{c} \delta+ \delta- \\ \diagup \quad \diagdown \\ -C=O \\ \\ C \end{array}$
Αλδεΐδη	$\begin{array}{c} \delta+ \delta- \\ \diagup \quad \diagdown \\ -C=O \\ \\ H \end{array}$
Καρβοξυλικό οξύ	$\begin{array}{c} \delta+ \delta- \\ \diagup \quad \diagdown \\ -C=O \\ \\ \delta- \\ OH \end{array}$
Χλωρίδιο καρβοξυλικού οξέος	$\begin{array}{c} \delta+ \delta- \\ \diagup \quad \diagdown \\ -C=O \\ \\ Cl \delta- \end{array}$
Εστέρας	$\begin{array}{c} \delta+ \delta- \\ \diagup \quad \diagdown \\ -C=O \\ \\ \delta+ \\ O-C \end{array}$

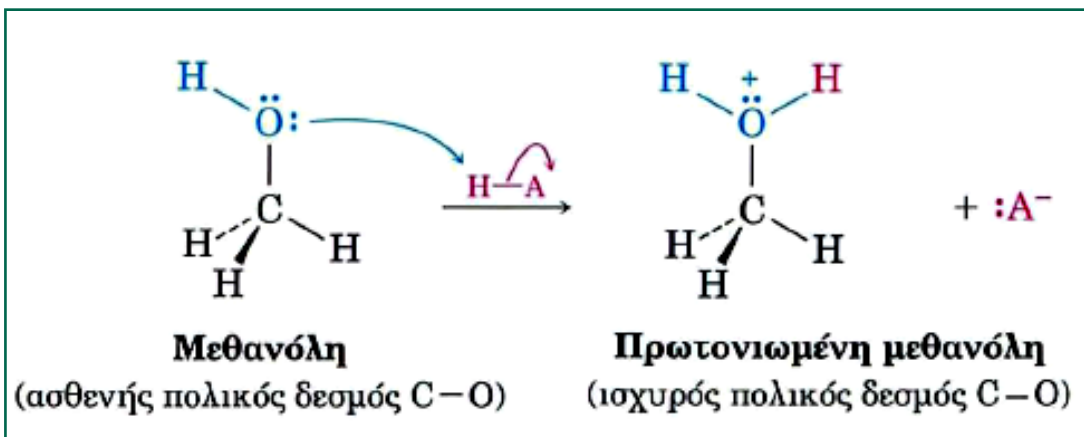
ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Η πολικότητα διαλυμένων μορίων εξαρτάται από:

- 1) Τη διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων.
- 2) Από την αλληλεπίδραση των μορίων με τα μόρια του διαλύτη (πολωσιμότητα)

Η **πολικότητα** του δεσμού C-O στη μεθανόλη **εντείνεται** με την πρωτονίωση του ατόμου του οξυγόνου



Ουδέτερη μεθανόλη:

Το ηλεκτραρνητικότερο οξυγόνο έλκει τα ηλεκτρόνια του δεσμού C-O. Το άτομο του άνθρακα είναι σχετικά φτωχό από ηλεκτρονική άποψη.



Πρωτονιωμένη μεθανόλη:

Ένα πλήρες θετικό φορτίο στο οξυγόνο ασκεί ισχυρή έλξη στα ηλεκτρόνια του δεσμού C-O. Το άτομο του άνθρακα πολύ φτωχότερο σε ηλεκτρονική πυκνότητα.

ΠΟΛΩΣΙΜΟΤΗΤΑ ΑΤΟΜΟΥ

Πολωσιμότητα: Η αλλαγή της ηλεκτρονικής κατανομής γύρω από ένα άτομο από την επίδραση του μικροπεριβάλλοντός του (άλλα μόρια)

Μεγάλα άτομα που συγκρατούν χαλαρότερα τα ηλεκτρόνια σθένους είναι περισσότερο πολώσιμα από μικρότερα άτομα που συγκρατούν ισχυρότερα τα ηλεκτρόνιά τους.

Ιώδιο (I) με μεγάλο μέγεθος είναι περισσότερο πολώσιμο από το μικρού μεγέθους φθόριο (F)



Αποτέλεσμα:

Η υψηλή πολωσιμότητα των μεγαλύτερων ατόμων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολικών δεσμών σε ένα διάλυμα ακόμα και αν αυτό δε δικαιολογείται μόνο από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας.

ΣΥΝΕΠΕΙΑ ΤΗΣ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

Θεμελιώδες χαρακτηριστικό όλων των πολικών οργανικών αντιδράσεων



Τα ηλεκτρονικά πλούσια τμήματα ενός μορίου αντιδρούν με τα ηλεκτρονικά φτωχά τμήματα ενός άλλου μορίου (ή άλλου τμήματος του ίδιου μορίου)

- Νέοι δεσμοί σχηματίζονται όταν το ηλεκτρονικά πλούσιο αντιδραστήριο προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε ένα ηλεκτρονικά φτωχό αντιδραστήριο.
- Δεσμοί διασπώνται όταν ένα από τα δύο προϊόντα θραύσης του μορίου αποσπάσει το κοινό ηλεκτρονικό ζεύγος.

ΠΩΣ ΥΠΟΔΗΛΩΝΕΤΑΙ Η ΚΙΝΗΣΗ ΤΟΥ ΖΕΥΓΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΠΟΛΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

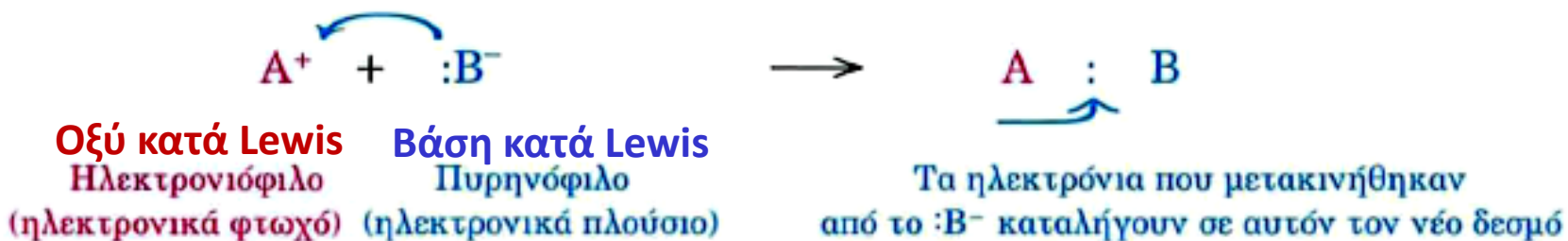
Με κυρτό βέλος



Υποδηλώνει ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης το ηλεκτρονικό ζεύγος μετακινείται από το άτομο που βρίσκεται στην ουρά του βέλους προς το άτομο που βρίσκεται στην αιχμή του.

Το κυρτό βέλος υποδεικνύει την κατεύθυνση στην κίνηση των ηλεκτρονίων είτε όταν διασπώνται οι δεσμοί του αντιδρώντος, είτε όταν σχηματίζονται νέοι δεσμοί στο προϊόν

Το κυρτό βέλος υποδεικνύει ότι τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από το $:B^-$ (ηλεκτρονικά πλούσιο) στο A^+ (ηλεκτρονικά φτωχό)



Οι όροι **ηλεκτρονιόφιλο** και **πυρηνόφιλο** χρησιμοποιούνται συνήθως όταν σχηματίζονται ή διασπώνται δεσμοί με τον άνθρακα (παρόλο που ταυτίζονται με τις έννοιες **οξύ και βάση κατά Lewis**).

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΑ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΑ

Πυρηνόφιλο: Αντιδραστήριο «φιλικό προς τον πυρήνα»

Διαθέτει κάποιο ηλεκτρονιακά πλούσιο άτομο και μπορεί να σχηματίσει νέο δεσμό προσφέροντας ένα ηλεκτρονικό ζεύγος σε κάποιο ηλεκτρονικά φτωχότερο άτομο (ηλεκτρονιόφιλο).

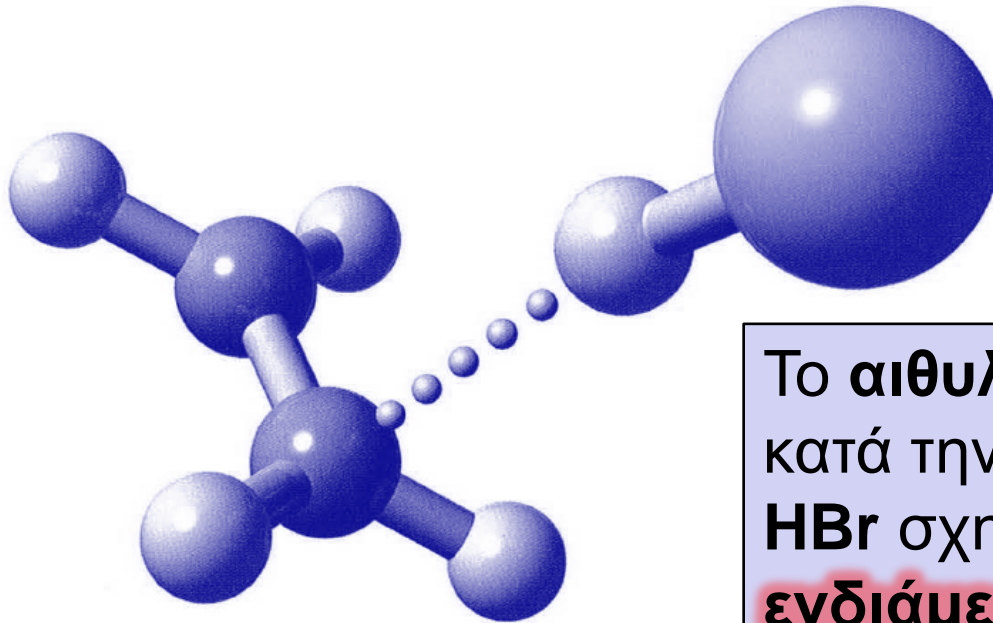
Τα πυρηνόφιλα είναι συχνά, αλλά όχι πάντοτε, αρνητικά φορτισμένα

Ηλεκτρονιόφιλο: Αντιδραστήριο «φιλικό προς τα ηλεκτρόνια».

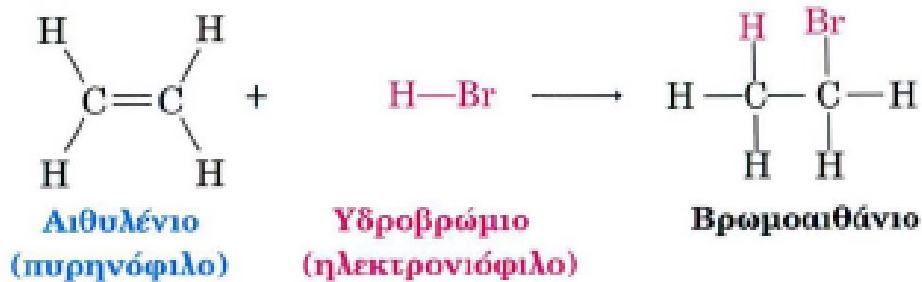
Περιέχει κάποιο ηλεκτρονιακά φτωχό άτομο και μπορεί να σχηματίσει νέο δεσμό αποδεχόμενο την προσφορά ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από κάποιο ηλεκτρονικά πλουσιότερο άτομο (πυρηνόφιλο).

Τα ηλεκτρονιόφιλα είναι πολύ συχνά, αλλά όχι πάντοτε, θετικά φορτισμένα.

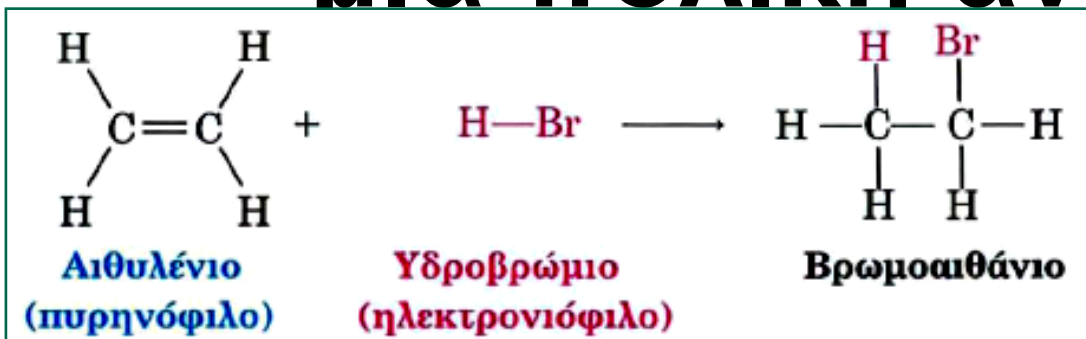
Προσθήκη HBr στο αιθυλένιο για πολική αντίδραση



Το αιθυλένιο πρωτονιώνεται κατά την αντίδρασή του με το HBr σχηματίζοντας ένα **ενδιάμεσο καρβοκατιόν**



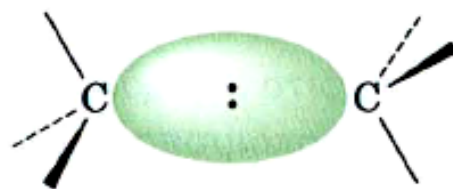
Προσθήκη HBr στο αιθυλένιο μια πολική αντίδραση



Προσθήκη

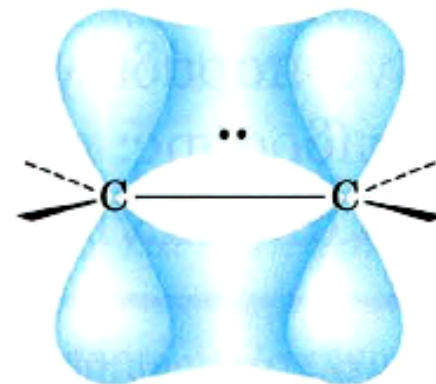
Ηλεκτρονιόφιλου

Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη



Ο δεσμός σ άνθρακα - άνθρακα:
ισχυρότερος, και τα δεσμικά ηλεκτρόνια
λιγότερο ευπρόσιτα

σ δεσμός: sp^2-sp^2



Ο δεσμός π άνθρακα - άνθρακα:
ασθενέστερος, και τα δεσμικά ηλεκτρόνια
περισσότερο ευπρόσιτα

π δεσμός: $p-p$

ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΔΙΠΛΟΥ ΔΕΣΜΟΥ

- 1) Μεγάλη ηλεκτρονική πυκνότητα στους διπλούς δεσμούς (δ.δ)
- 2) Ευκολία προσέγγισης των ηλεκτρονίων του δ.δ

Οι διπλοί δεσμοί άνθρακα – άνθρακα θα πρέπει να συμπεριφέρονται ως πυρηνόφιλα

Πράγματι η σημαντικότερη αντίδραση αλκενίων

Αντίδραση με ηλεκτρονιόφιλα

(Αντιδράσεις του ηλεκτρονικά πλούσιου διπλού δεσμού με ηλεκτρονικά φτωχά αντιδραστήρια)

ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ HBr

- Ισχυρό ανόργανο οξύ,
- Το HBr είναι και ένας ισχυρός δότης πρωτονίων (H^+)
- Το πρωτόνιο είναι θετικά φορτισμένο
- Το πρωτόνιο είναι ηλεκτρονιακά φτωχό
- Το πρωτόνιο είναι καλό ηλεκτρονιόφιλο.



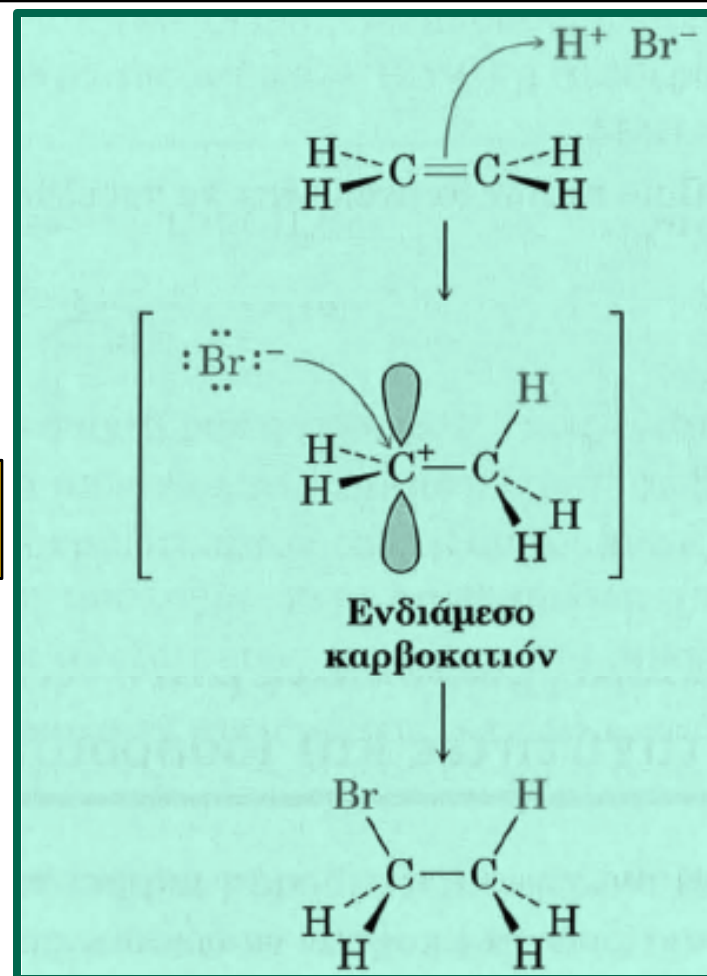
Η αντίδραση του H^+ με το αιθυλένιο είναι μια τυπική αντίδραση ηλεκτρονιόφιλου-πυρηνόφιλου

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

Το ηλεκτρονιόφιλο H^+ προσβάλλεται από τα ηλεκτρόνια π του διπλού δεσμού, οπότε σχηματίζεται ένας νέος δεσμός σ C-H. Αυτό αφήνει το άλλο άτομο του άνθρακα με ένα + φορτίο και ένα κενό τροχιακό p .

Δύο στάδια, αλληλεπιδράσεις τύπου ηλεκτρονιόφιλου - πυρηνόφιλου

Το Br^- προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στο θετικά φορτισμένο άτομο του άνθρακα, σχηματίζοντας έναν δεσμό σ C-Br, οπότε παράγεται ένα ουδέτερο προϊόν προσθήκης.



Όλες οι πολικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα ανάμεσα σε ηλεκτρονιακά φτωχά και σε ηλεκτρονικά πλούσια τμήματα των μορίων και περιλαμβάνουν τη μετακίνηση ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από το πυρηνόφιλο στο ηλεκτρονιόφιλο

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ



$K_{eq} < 1$



$K_{eq} > 1$



$$K_{eq} = \frac{[\text{Προϊόντα}]}{[\text{Αντιδρώντα}]} = \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^a [B]^\beta}$$

Ενεργειακό επίπεδο προϊόντων
χαμηλότερο από αυτό των
αντιδρώντων
Έκλυση Ενέργειας

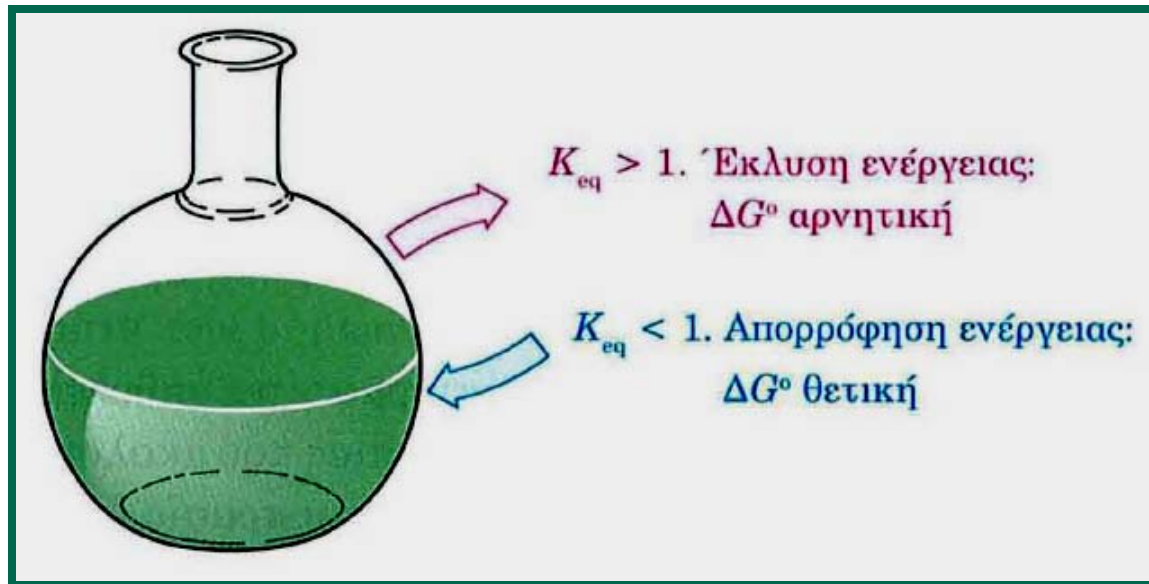
Όταν οι σταθερές ισορροπίας υπερβαίνουν την τιμή 10^3 , **θεωρούμε**
ότι έχουμε να κάνουμε με **ποσοτικές αντιδράσεις**
(η ποσότητα του αντιδρώντος που έχει παραμείνει είναι οριακά
ανιχνεύσιμη: $< 0,1\%$)

Η σταθερά ισορροπίας υποδεικνύει μόνο τη θέση της χημικής ισορροπίας και
όχι την ταχύτητα της αντίδρασης

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΤΑ Gibbs

Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs, ΔG :

Η συνολική μεταβολή της ενέργειας ανάμεσα στα προϊόντα και τα αντιδρώντα κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης



Για αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ιδανικές συνθήκες η ΔG ονομάζεται ΔG° (μεταβολή της κανονικής ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs)

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ

Κ_{eq} και ΔG°

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{προϊόντων}} - G^\circ_{\text{αντιδρώντων}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{ή} \quad K_{\text{eq}} = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

$$R = 8,315 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} = 1,987 \text{ cal/(K}\cdot\text{mol)}$$

T = Θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

$$e = 2,718$$

$\ln K_{\text{eq}}$ = Φυσικός λογάριθμος της K_{eq}

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$$

ΔH° : μεταβολή κανονικής θερμότητα αντίδρασης

$\Delta H^\circ < 0$: εξώθερμη, έκλυση θερμότητας, δημιουργία σταθερότερων δεσμών

$\Delta H^\circ > 0$: ενδόθερμη, απορροφάται θερμότητα, δημιουργία ασθενέστερων δεσμών

ΔS° : μεταβολή κανονικής εντροπίας, μέτρο της μοριακής αταξίας

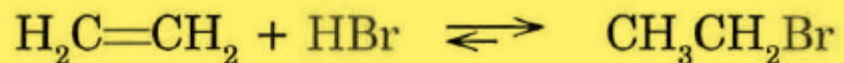
$\Delta S^\circ > 0$: αύξηση της μοριακής αταξίας

$\Delta S^\circ < 0$: μείωση της μοριακής αταξίας

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΟΡΟΙ

Όρος	Ονοματολογία	Επεξήγηση
ΔG°	Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs (kJ/mol)	Η συνολική διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα αντιδρώντα και στα προϊόντα. Όταν η ΔG° είναι αρνητική, η αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα. Η ΔG° σχετίζεται με τη σταθερά της χημικής ισορροπίας, σύμφωνα με την εξίσωση $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$
ΔH°	Μεταβολή της ενθαλπίας (kJ/mol)	Θερμότητα της αντίδρασης. Είναι η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στην ισχύ των δεσμών που διασπώνται και στην ισχύ των δεσμών που σχηματίζονται σε μια αντίδραση.
ΔS°	Μεταβολή της εντροπίας (J/K·mol)	Συνολική μεταβολή στην ελευθερία κίνησης ή στην αταξία μιας αντίδρασης. Συνήθως είναι αρκετά μικρότερη από τη ΔH° .

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕ ΗΒr



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]}{[\text{HBr}] [\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]} = 7,5 \times 10^7$$

$$K_{\text{eq}} = 7,5 \times 10^7 \quad \text{και} \quad \ln K_{\text{eq}} = 18,1$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K_{\text{eq}} = -[8,315 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})] \times (298 \text{ K}) \times (18,1) \\ &= -44.800 \text{ J/mol} = -44,8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

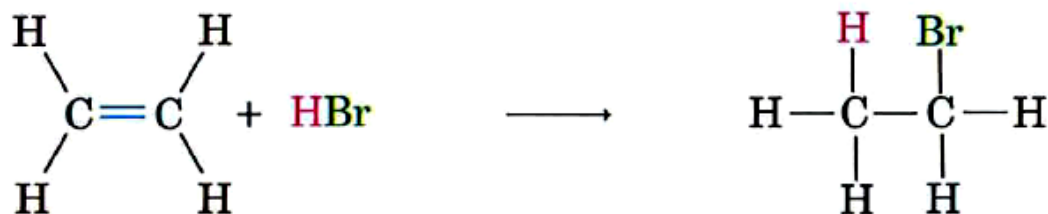
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -44,8 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H^\circ = -84,1 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S^\circ = -0,132 \text{ kJ}/(\text{K}\cdot\text{mol}) \\ T = 298 \text{ K} \end{array} \right.$$



Πειραματική
τιμή

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕ ΗΒr

Πίνακες
ενεργειών
διάστασης (D)
δεσμών



<i>Δεσμοί που σχηματίστηκαν</i>		<i>Δεσμοί που διασπάστηκαν</i>	
C—H	$D = 420 \text{ kJ/mol}$	H—Br	$D = 366 \text{ kJ/mol}$
C—C	$D = 376 \text{ kJ/mol}$	C=C	$D = 611 \text{ kJ/mol}$
C—Br	$D = 285 \text{ kJ/mol}$		
Σύνολο	$D = 1081 \text{ kJ/mol}$	Σύνολο	$D = 977 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H^\circ = 977 \text{ kJ/mol} - 1081 \text{ kJ/mol} = -104 \text{ kJ/mol}$$

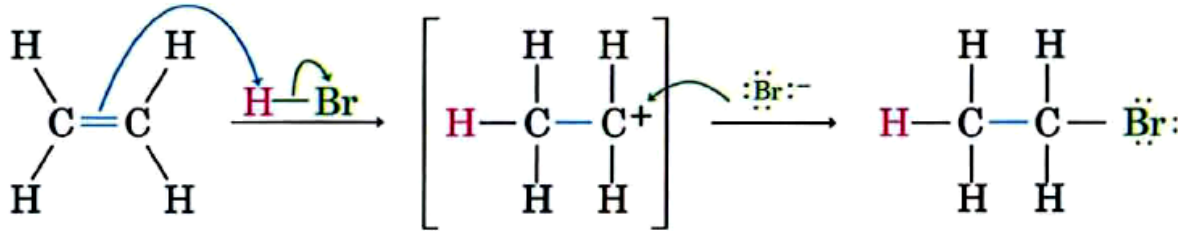
Θερμοδυναμική
προσέγγιση

Επιδιαλύτωση
Ισχύς δεσμών
Μοριακή αταξία

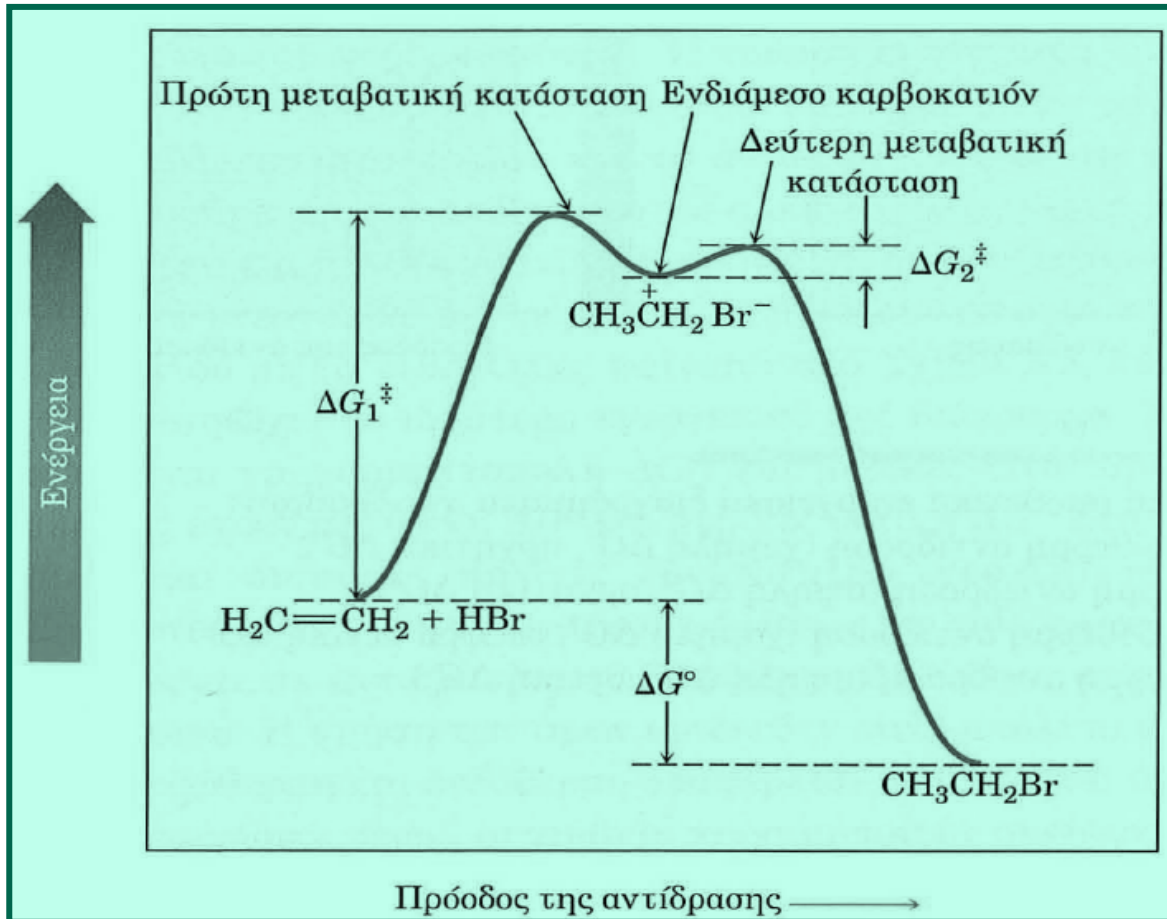
Θεωρητική
τιμή

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΝΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



Αντίδραση
δύο σταδίων

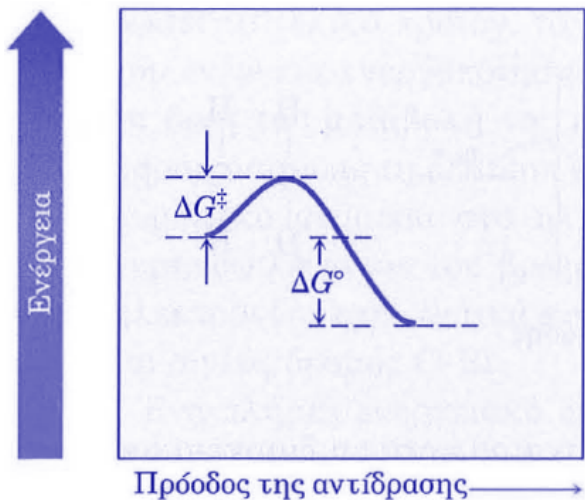


Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα αντιδρώντα και στη μεταβατική κατάσταση ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης, ΔG^* . Η ΔG^* προσδιορίζει το πόσο γρήγορα συμβαίνει μια αντίδραση σε δεδομένη θερμοκρασία

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΝΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Γρήγορες



Αργές

