



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Οργανική Χημεία Ι

Ενότητα: 10^η Διάλεξη – 17/3/2015

Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης
Πανεπιστήμιο Κρήτης



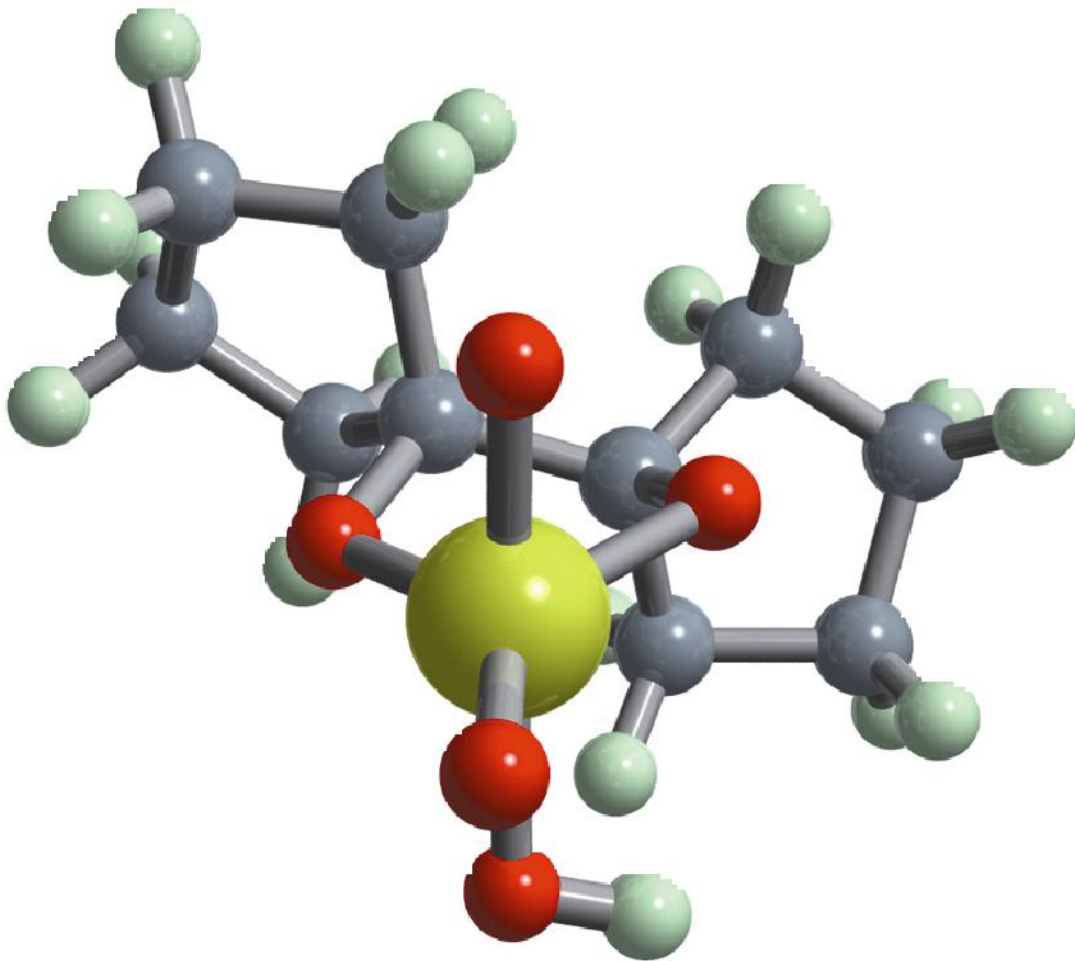
Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



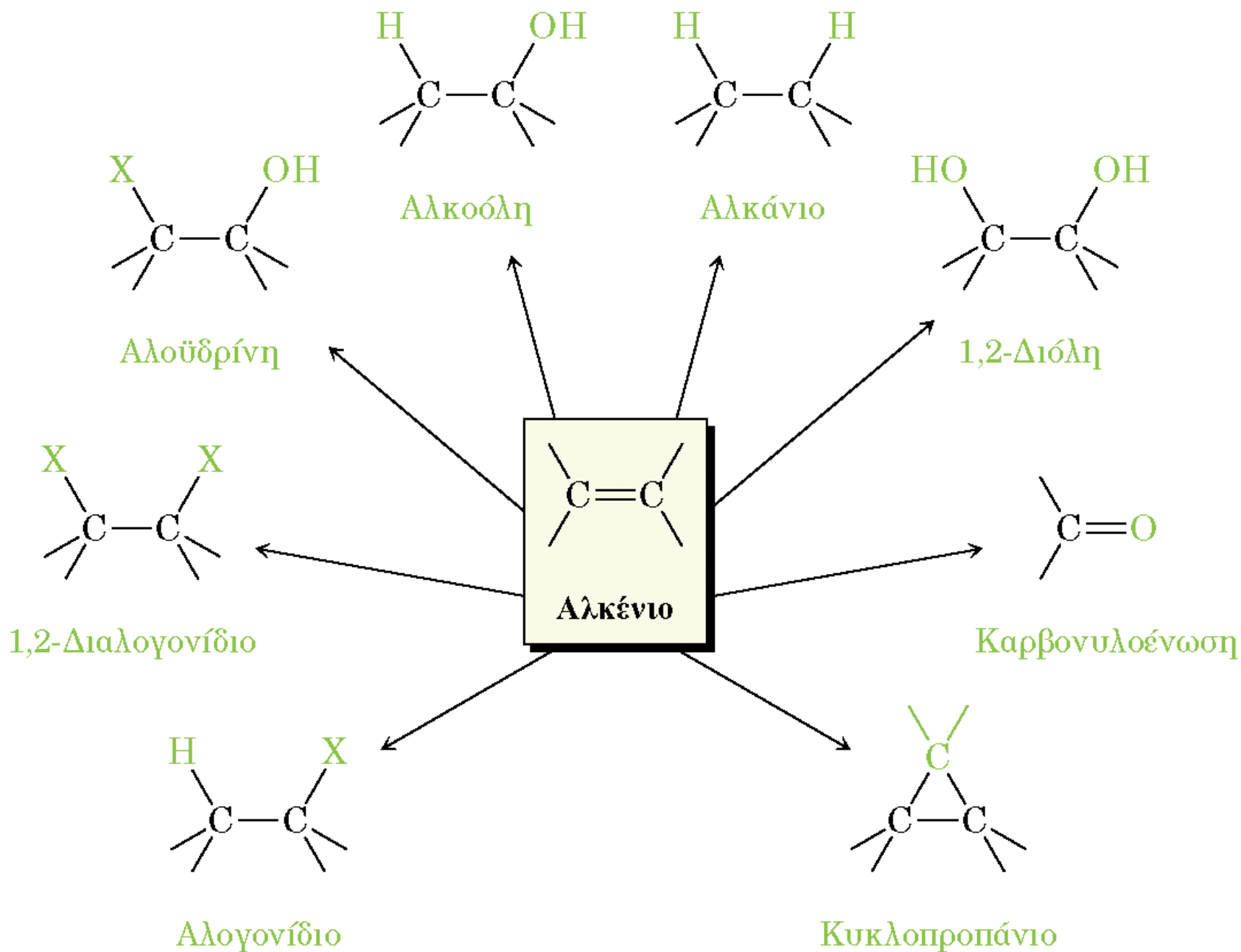
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

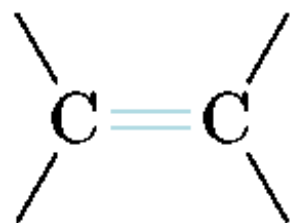




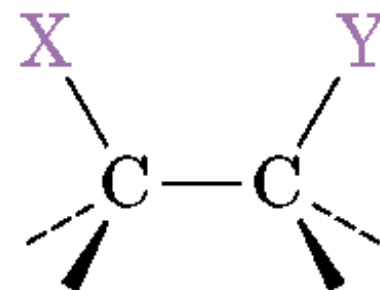
Κυκλικό υπεριοδικό ενδιάμεσο, που σχηματίζεται κατά την αντίδραση διάσπασης των αλκενίων προς σχηματισμό καρβουλοενώσεων.



Προσθήκη

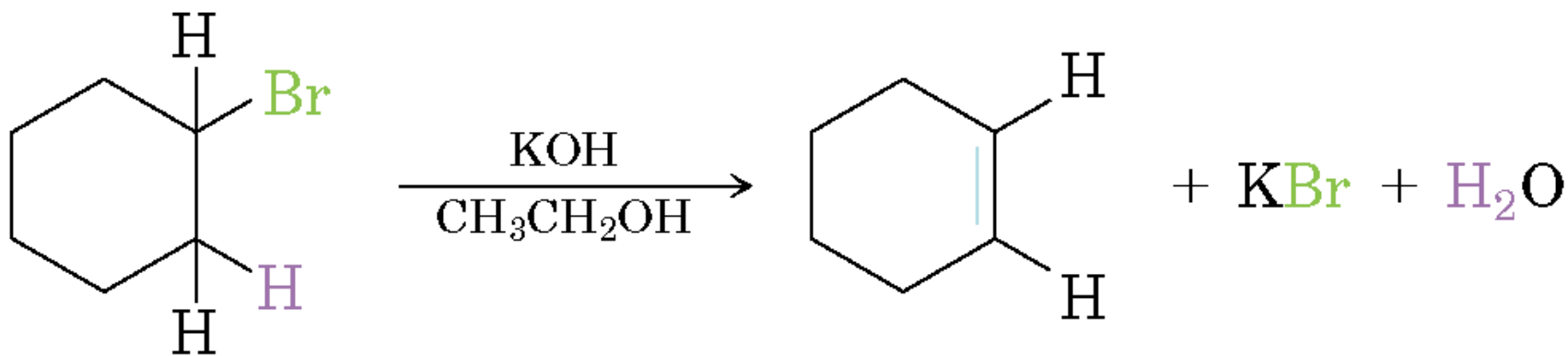


+



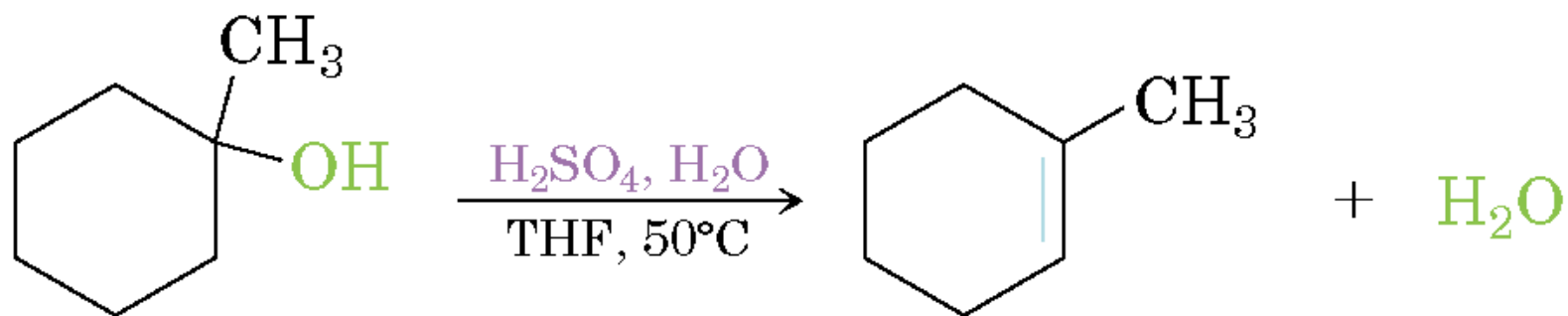
Απόσπαση





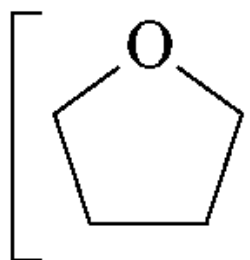
Βρωμοκυκλοεξάνιο

Κυκλοεξένιο (81%)

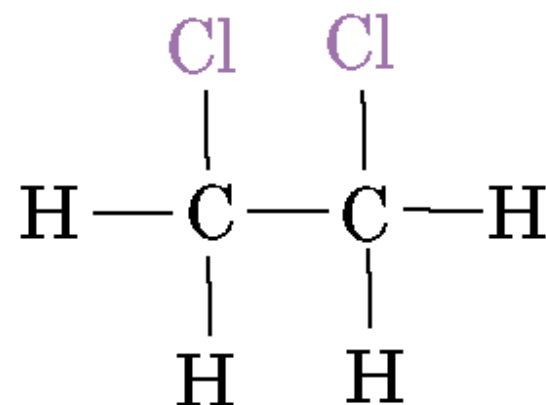
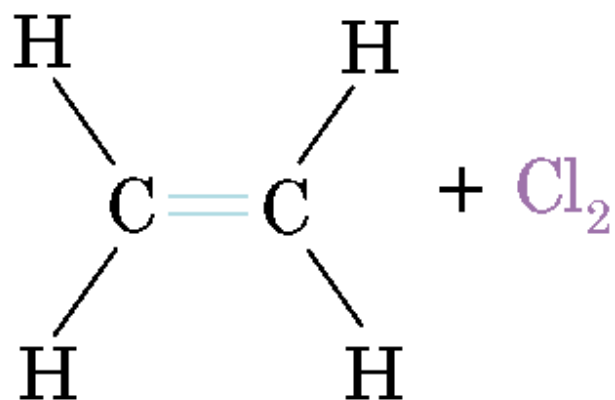


1-Μεθυλοκυκλοεξανόλη

1-Μεθυλοκυκλοεξένιο (91%)

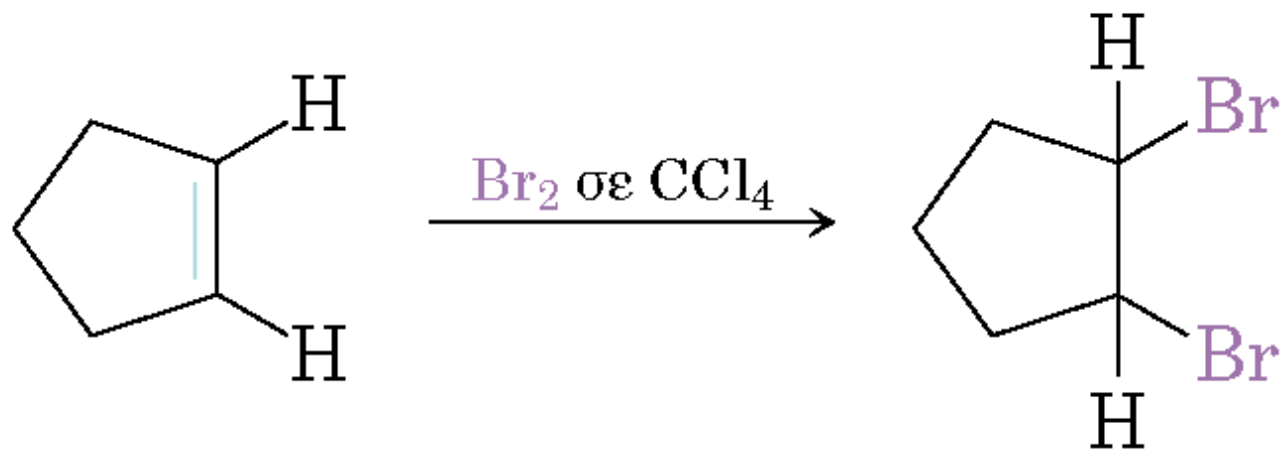


Τετραϋδροφουράνιο (THF), ένας συνήθης διαλύτης



Αιθυλένιο

1,2-Διχλωροαιθάνιο
(αιθυλενοδιχλωρίδιο)



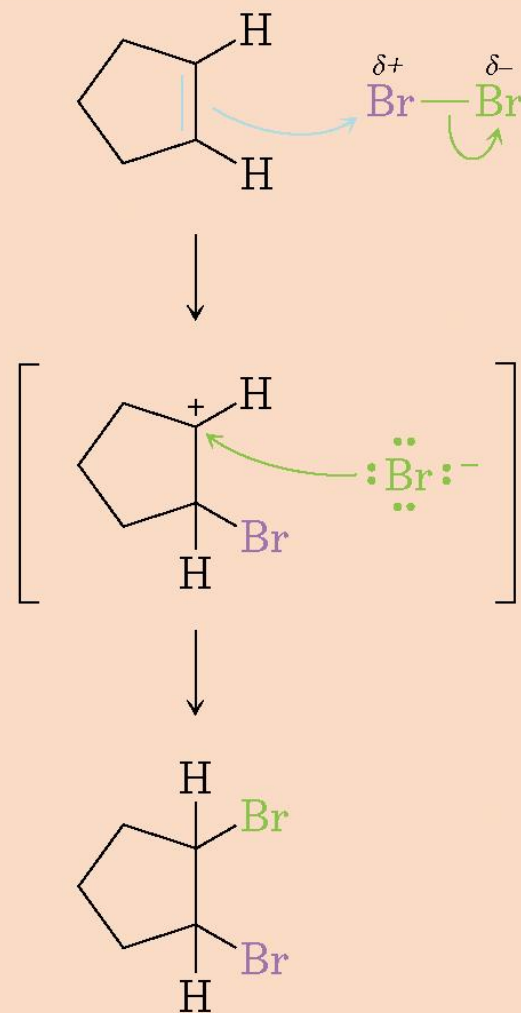
Κυκλοπεντένιο

1,2-Διβρωμοκυκλοπεντάνιο (95%)

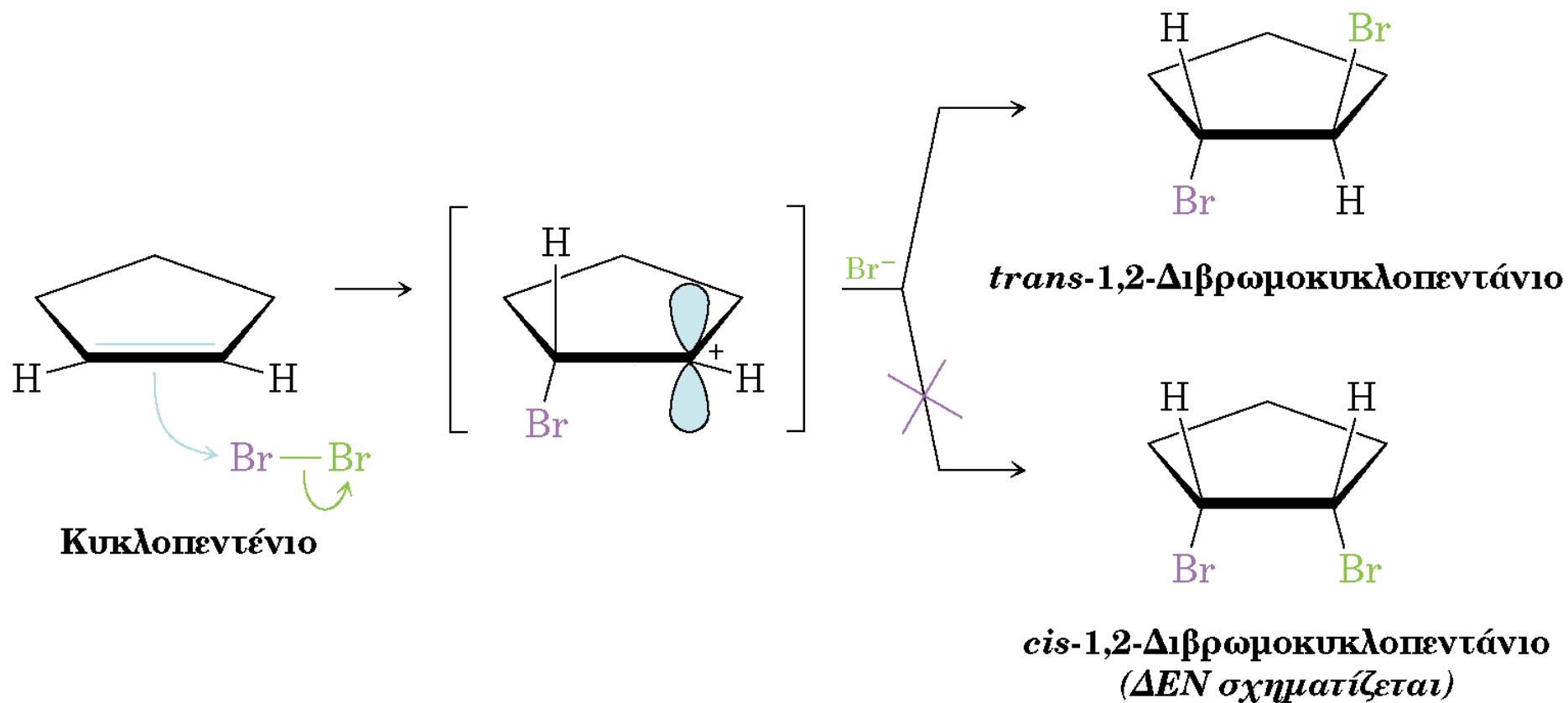
Το ζεύγος ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού προσβάλλει το πολωμένο βρώμιο, οπότε σχηματίζεται ένας δεσμός C–Br και προκαλείται διάσπαση του δεσμού Br–Br. Το ιόν του βρωμίου αποχωρεί από τον δεσμό Br–Br μαζί με τα δύο ηλεκτρόνια.

Το ιόν του βρωμίου χρησιμοποιεί στη συνέχεια ένα ζεύγος ηλεκτρονίων για να προσβάλει το ενδιάμεσο καρβοκατιόν, σχηματίζοντας έναν δεσμό C–Br, καθώς και το ουδέτερο προϊόν προσθήκης.

© 1984, JOHN McMURRY



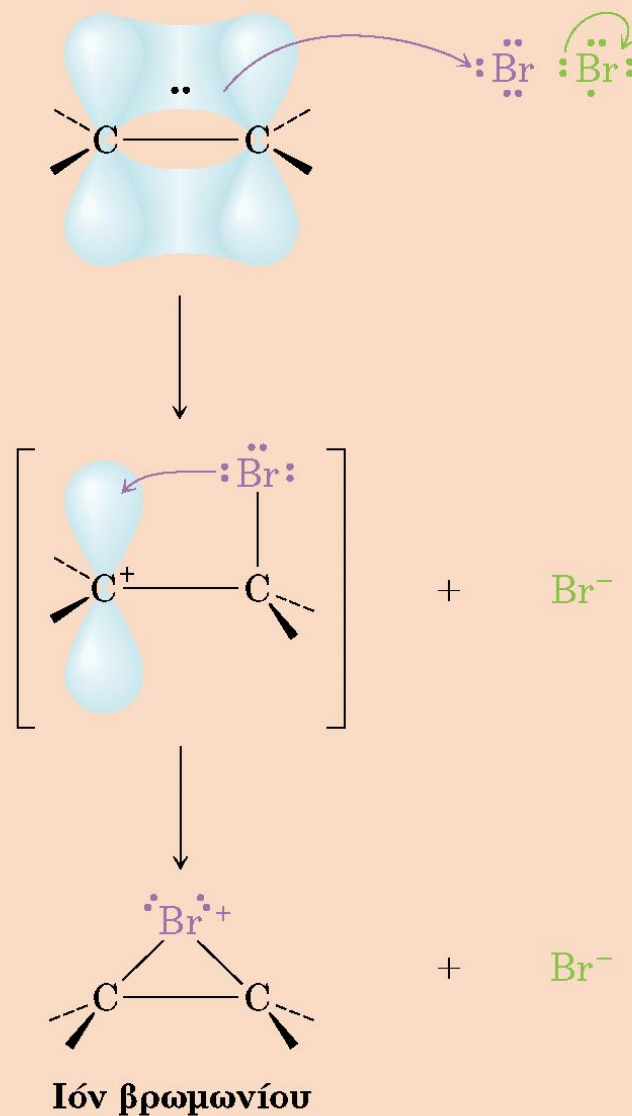
Σχήμα 7.1 Πιθανός μηχανισμός της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης του Br₂ σε ένα αλκένιο.



Σχήμα 7.2 Στεreoχημεία της αντίδρασης προσθήκης του Br_2 στο κυκλοπεντένιο. Σχηματίζεται μόνο το *trans* ισομερές.

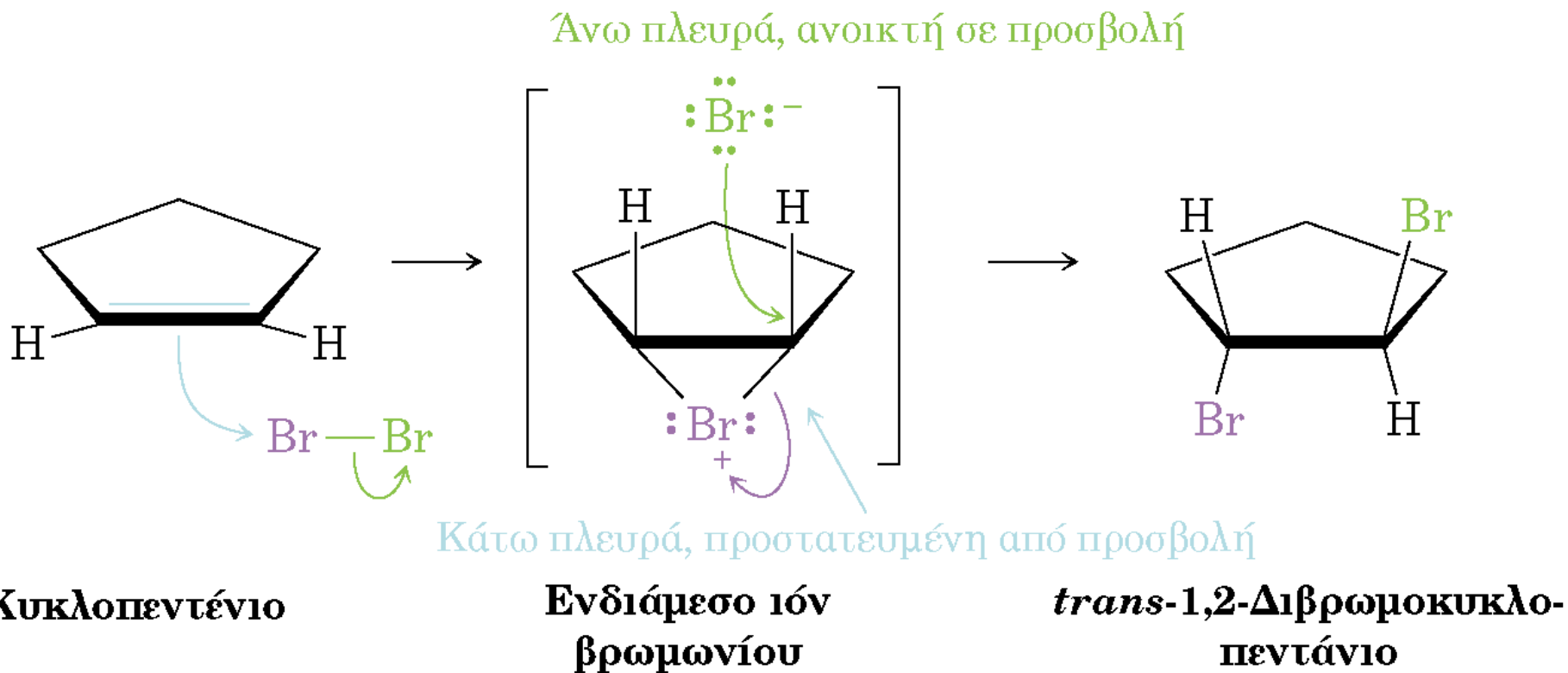
Τα π ηλεκτρόνια του αλκενίου προσβάλλουν το βρώμιο, απομακρύνοντας το ιόν του βρωμίου, οπότε δημιουργείται ένα βρωμο καρβοκατιόν.

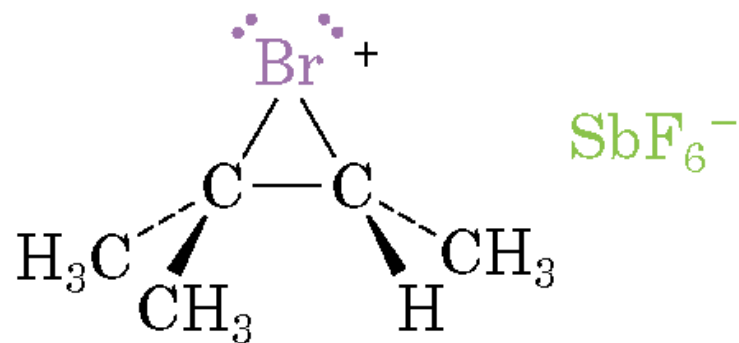
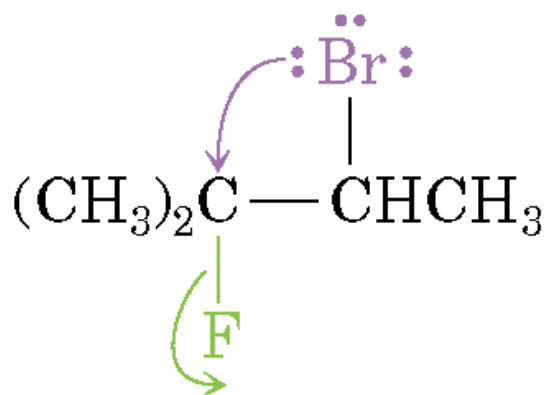
Ο γειτονικός βρωμο υποκαταστάτης σταθεροποιεί το θετικό φορτίο, χρησιμοποιώντας δύο από τα ηλεκτρόνια του για αλληλεπικάλυψη με το κενό τροχιακό p του άνθρακα, οπότε σχηματίζεται ένα κυκλικό ιόν βρωμωνίου.



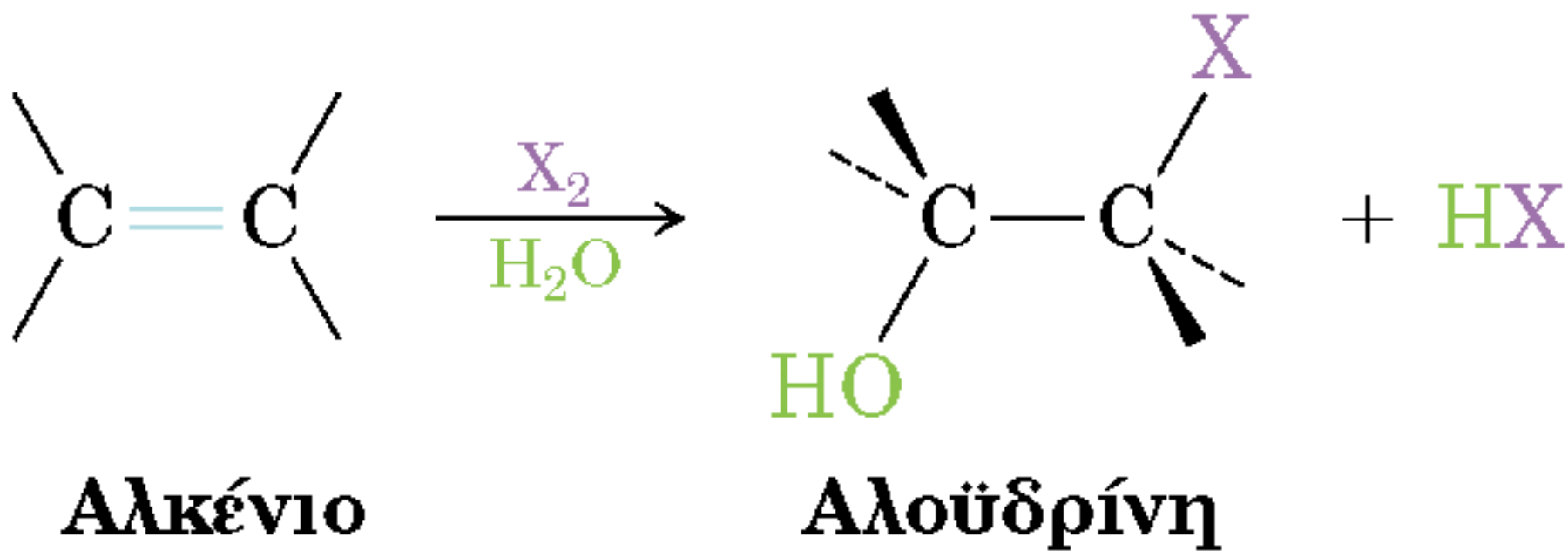
© 1984, JOHN McMURRY

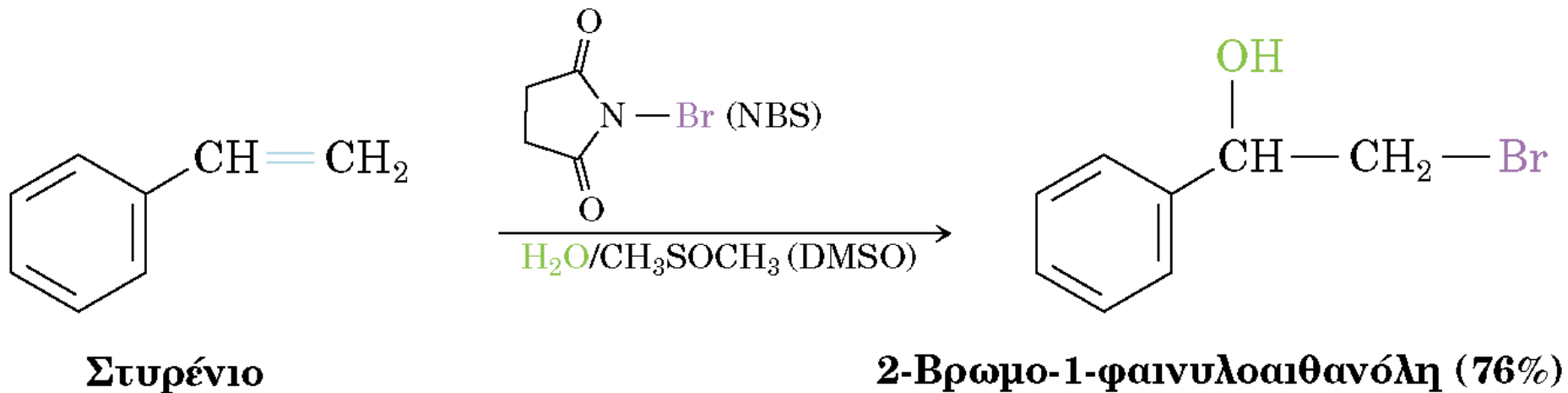
Σχήμα 7.3 Σχηματισμός ενός ενδιάμεσου ιόντος βρωμωνίου, με ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη Br^+ σε ένα αλκένιο.





Ένα ιόν βρωμωνίου,
σταθερό σε διάλυμα SO_2



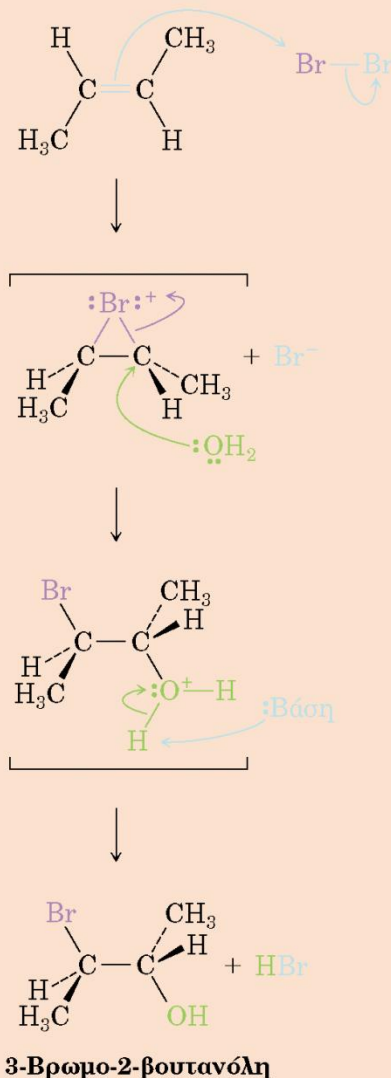


Η αντίδραση του αλκενίου με Br_2 σχηματίζει ένα ενδιάμεσο ιόν βρωμωνίου.

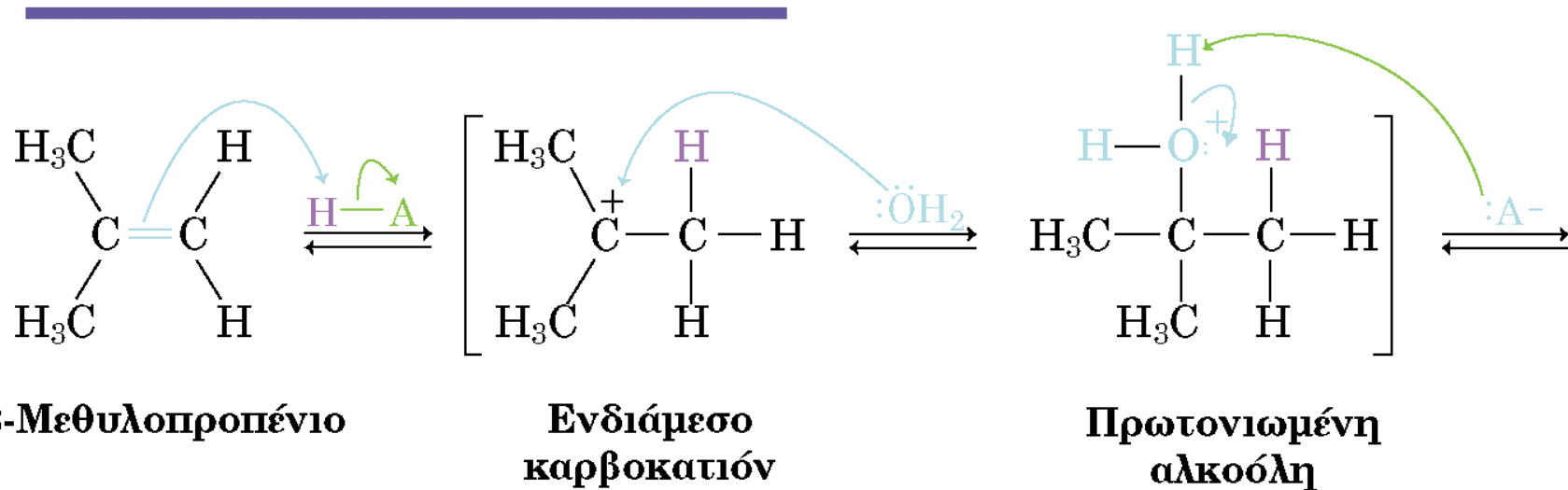
Το νερό δρα ως πυρηνόφιλο, χρησιμοποιώντας ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων για να ανοίξει το δακτύλιο του ιόντος βρωμωνίου και να σχηματίσει ένα δεσμό με τον άνθρακα. Δεδομένου ότι σ' αυτό το στάδιο το οξυγόνο προσφέρει τα ηλεκτρόνιά του, φέρει πλέον και το θετικό φορτίο.

Απώλεια ενός πρωτονίου (H^+) από το οξυγόνο οδηγεί, στη συνέχεια, στο σχηματισμό HBr και του ουδέτερου προϊόντος προσθήκης, της βρωμοϋδρίνης.

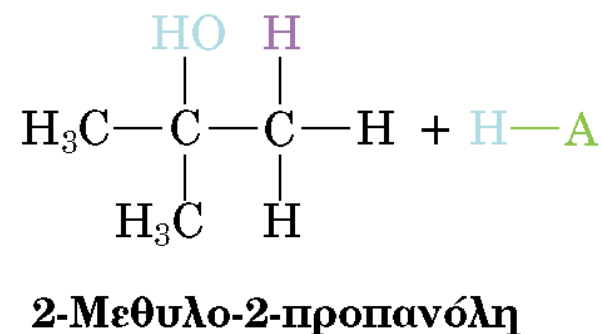
©1984, JOHN McMURRY

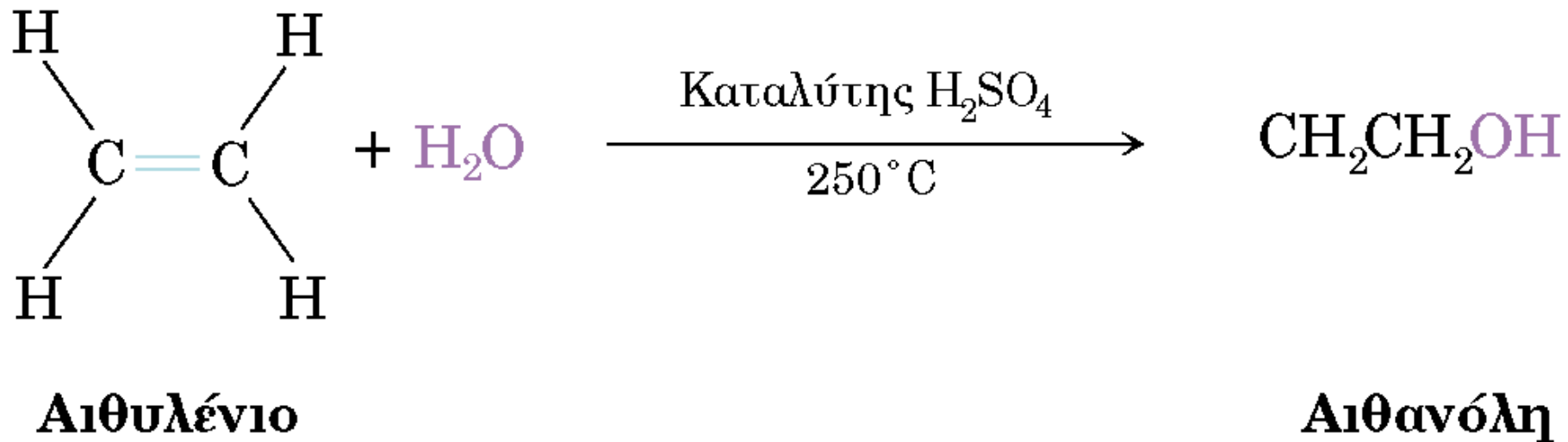


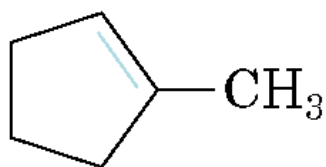
Σχήμα 7.4 Μηχανισμός σχηματισμού βρωμοϋδρίνης κατά την αντίδραση ενός αλκενίου με βρώμιο, παρουσία νερού. Το νερό δρα ως πυρηνόφιλο, αντιδρώντας με το ενδιάμεσο ιόν του βρωμωνίου.



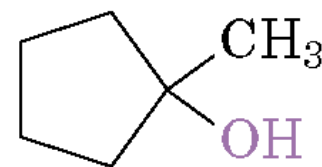
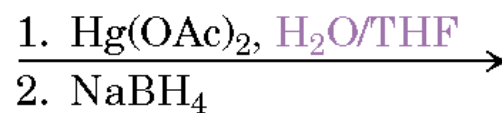
Σχήμα 7.5 Μηχανισμός ενυδάτωσης αλκενίου, παρουσία όξινου καταλύτη. Η πρωτονίωση του αλκενίου δίνει ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν που αντιδρά με το νερό.



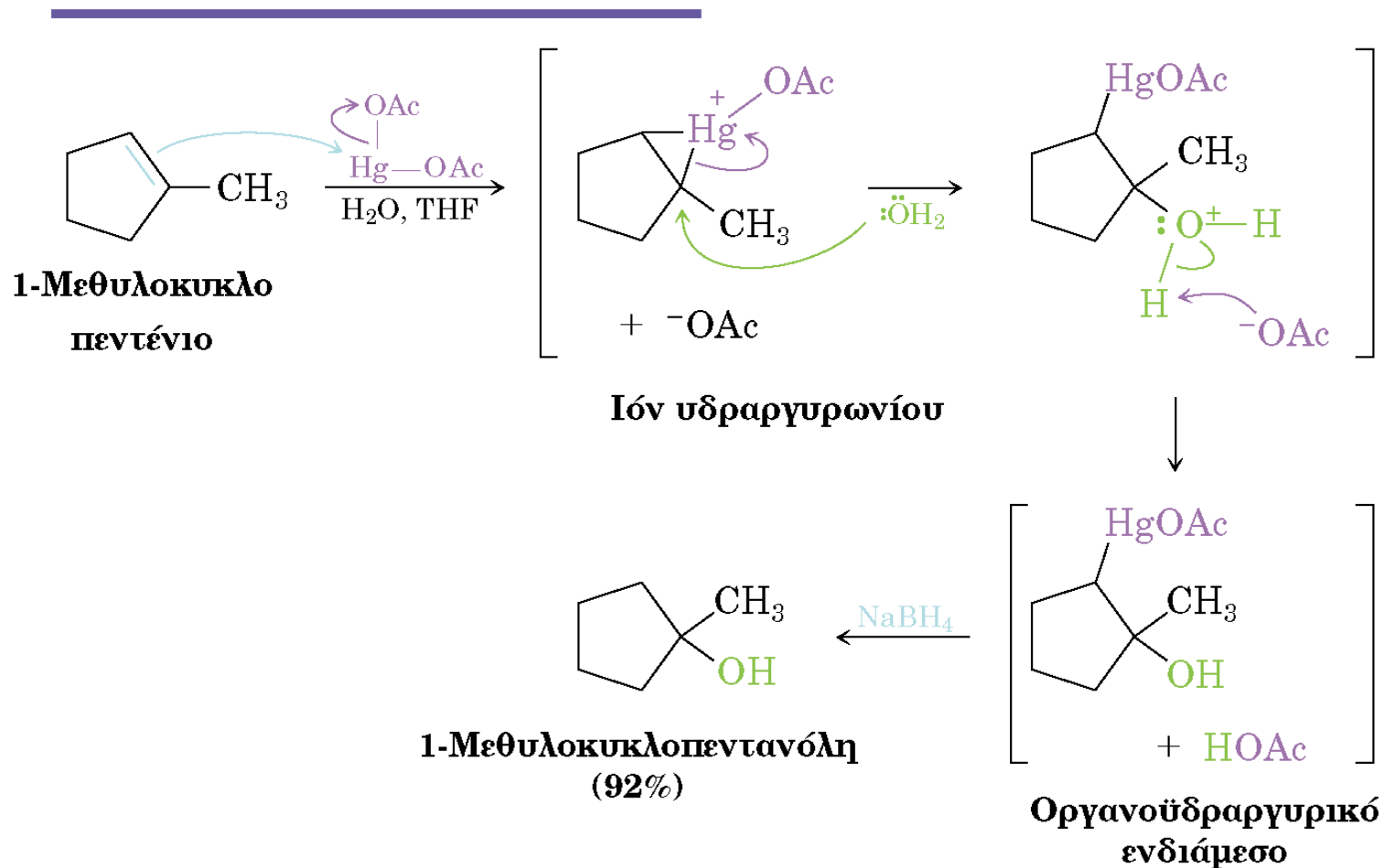




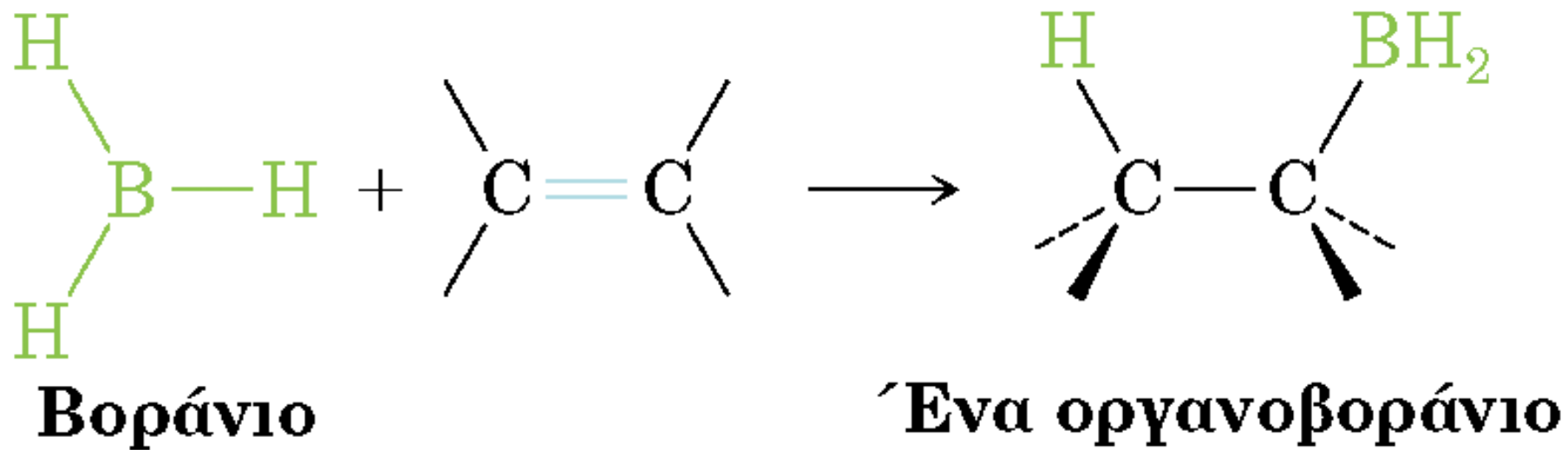
1-Μεθυλοκυκλοπεντένιο

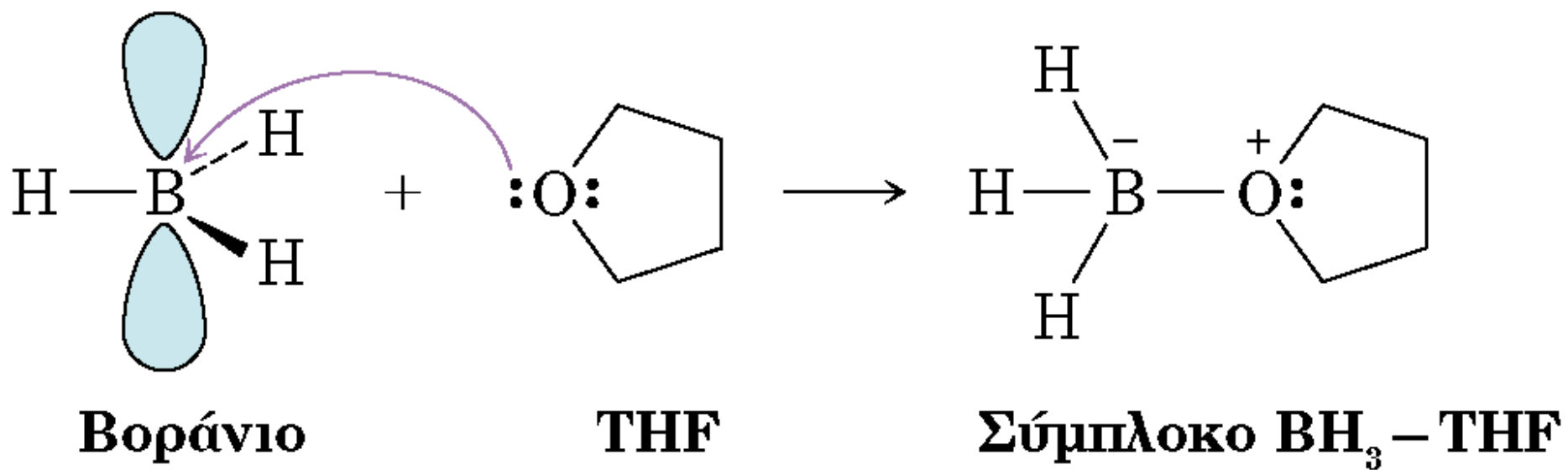


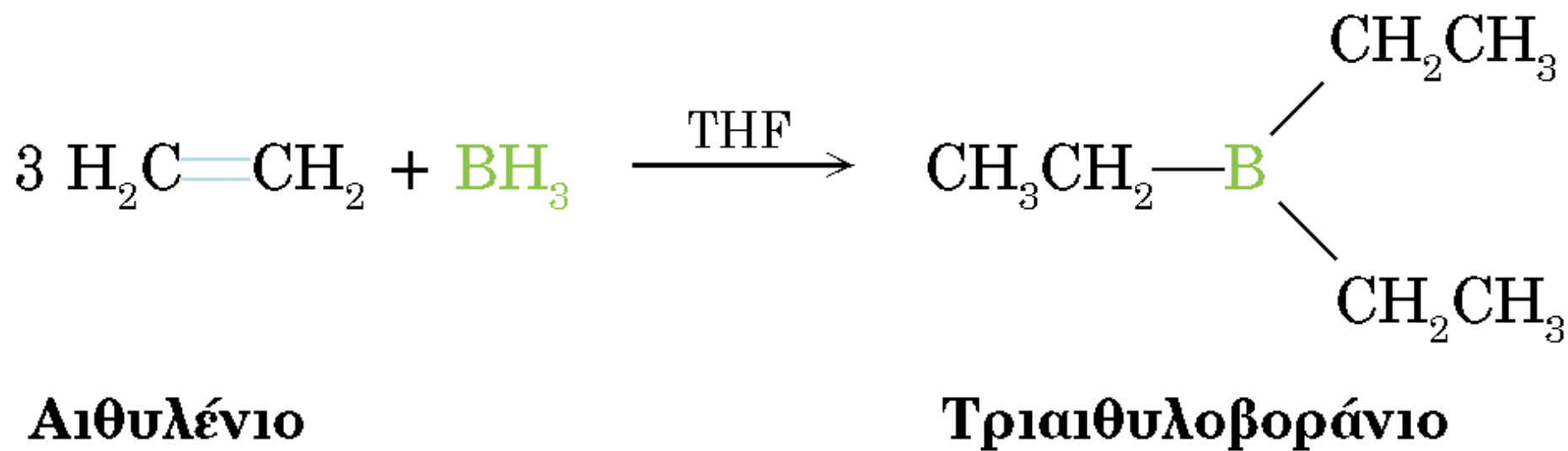
**1-Μεθυλοκυκλοπεντανόλη
(92%)**

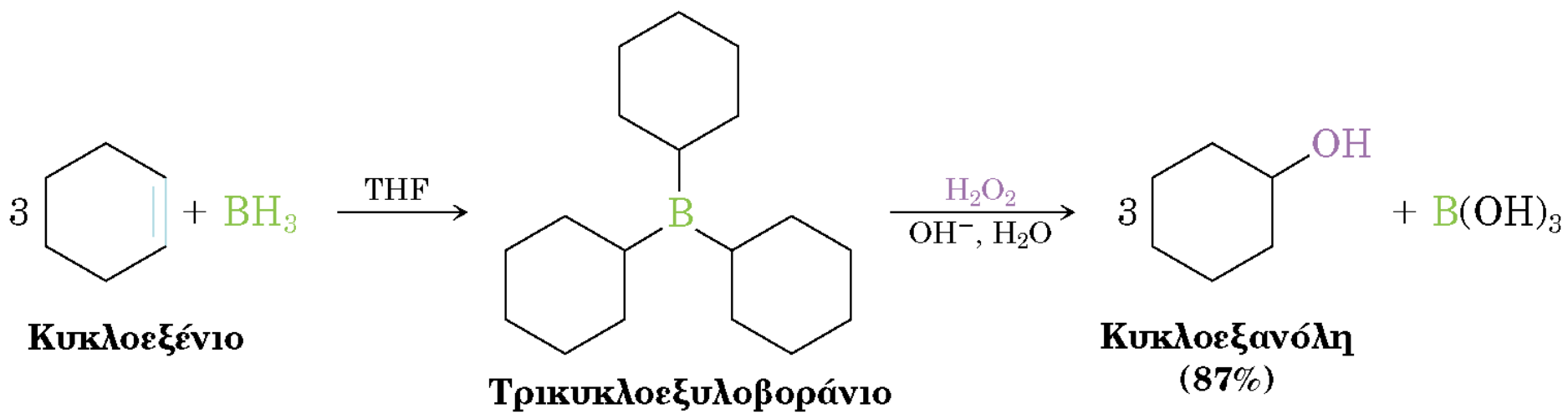


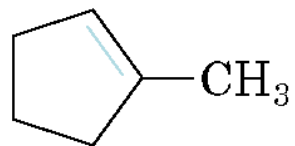
Σχήμα 7.6 Μηχανισμός της αντίδρασης οξυυδραργύρωσης ενός αλκενίου προς σχηματισμό αλκοόλης. Αυτή η αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης περιλαμβάνει ένα ενδιάμεσο ιόν υδραργυρώνιου και ο μηχανισμός της είναι παρόμοιος με αυτόν του σχηματισμού αλοϋδρινών.



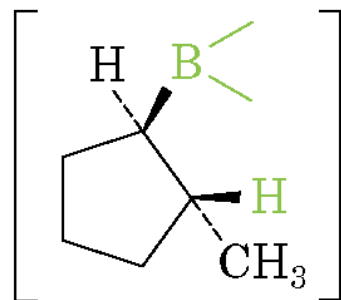




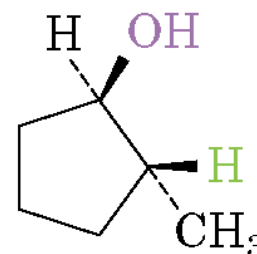
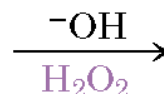




1-Μεθυλοκυκλοπεντένιο



**Αλκυλοβορανικό
ενδιάμεσο**

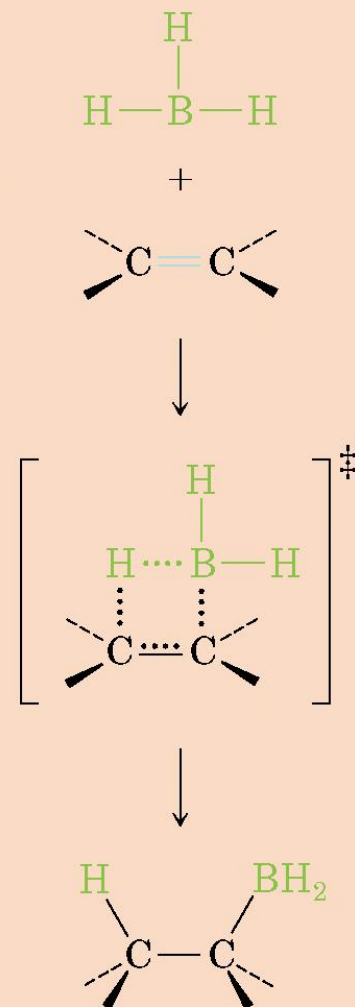


***trans*-2-Μεθυλοκυκλοπεντανόλη
(85%)**

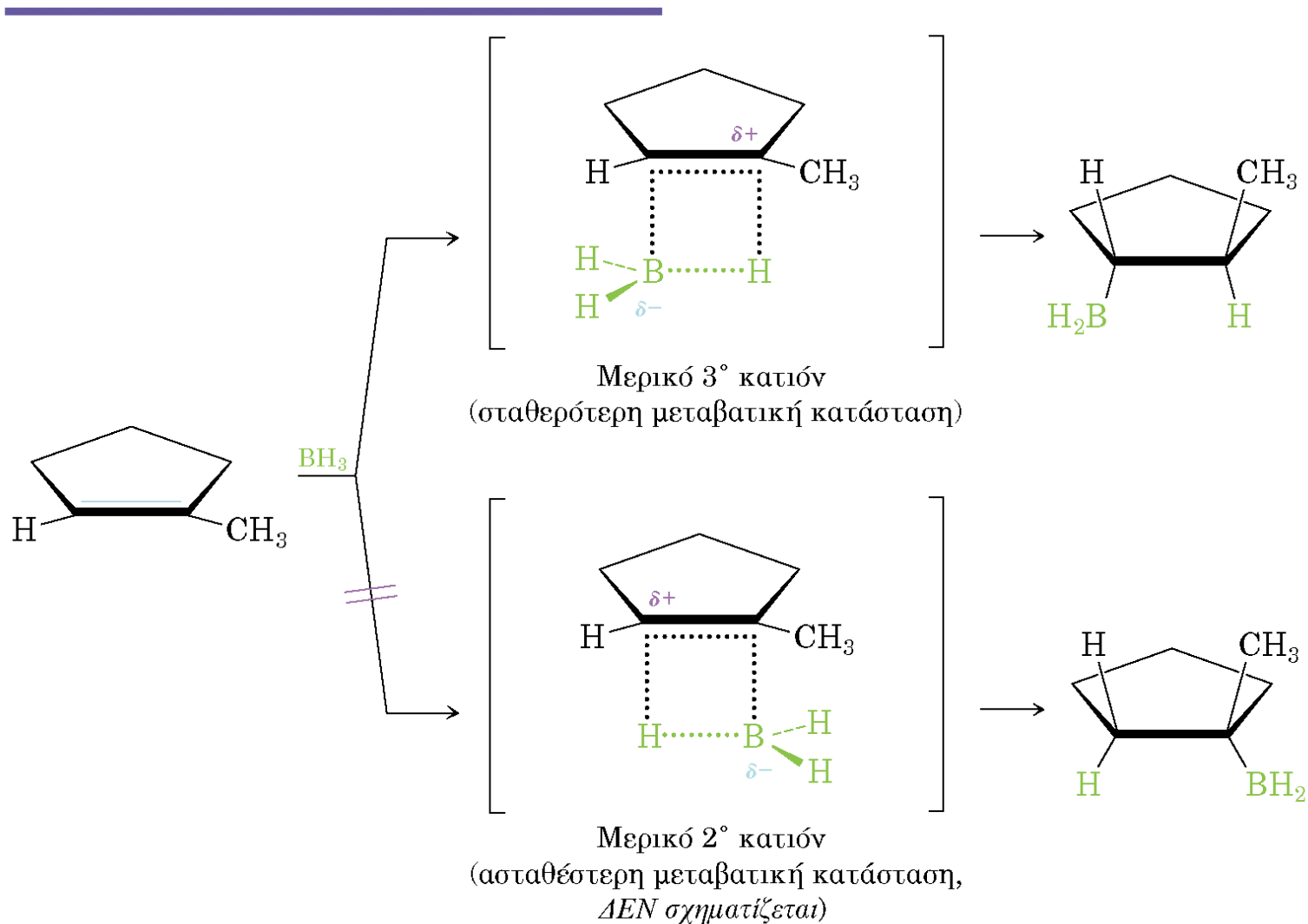
Η προσθήκη βορανίου στον αλκενικό δεσμό π πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο, μέσω μιας τετραμελούς κυκλικής μεταβατικής κατάστασης. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν δεσμούς που εν μέρει διασπώνται ή σχηματίζονται.

Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση, σχηματίζεται ένα ουδέτερο αλκυλοβορανικό προϊόν προσθήκης.

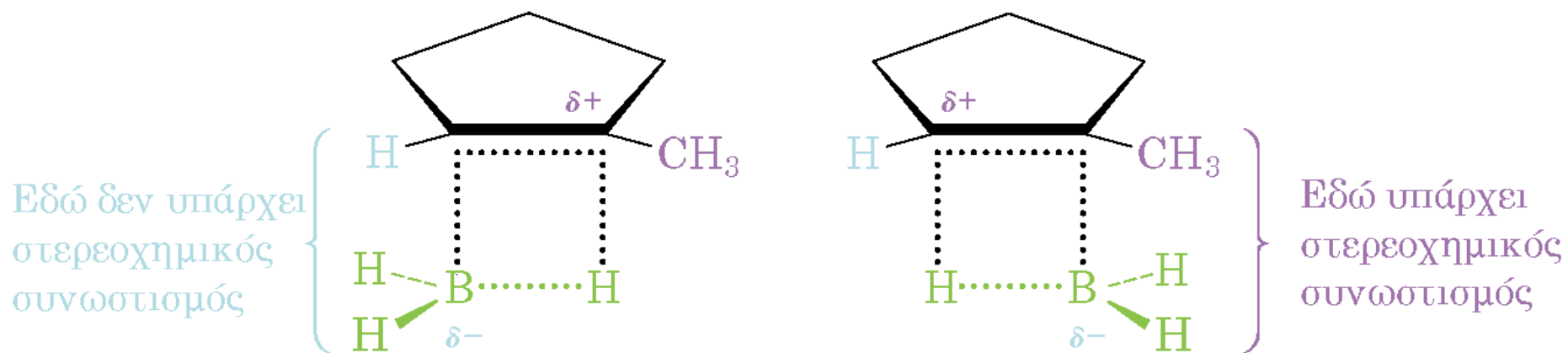
© 1984, JOHN McMURRY

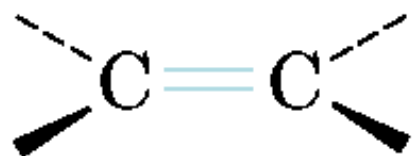


Σχήμα 7.7 Μηχανισμός υδροβορίωσης ενός αλκενίου. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, στο οποίο και οι δύο δεσμοί C-H και C-B σχηματίζονται ταυτόχρονα από την ίδια πλευρά του διπλού δεσμού.



Σχήμα 7.8 Ο μηχανισμός υδροβορίωσης του 1-μεθυλοκυκλοπεντενίου. Η μεταβατική κατάσταση που ευνοείται είναι αυτή στην οποία το μερικό θετικό φορτίο βρίσκεται στον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα.



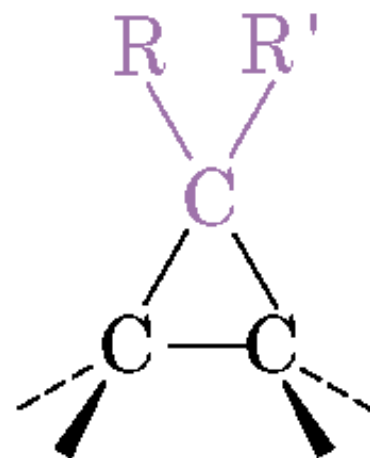
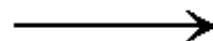


Αλκένιο

+



Καρβένιο

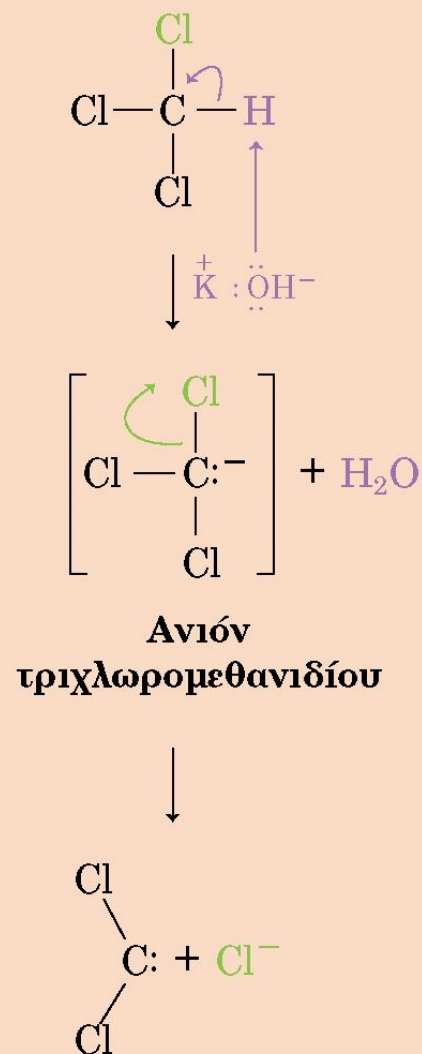


Κυκλοπροπάνιο

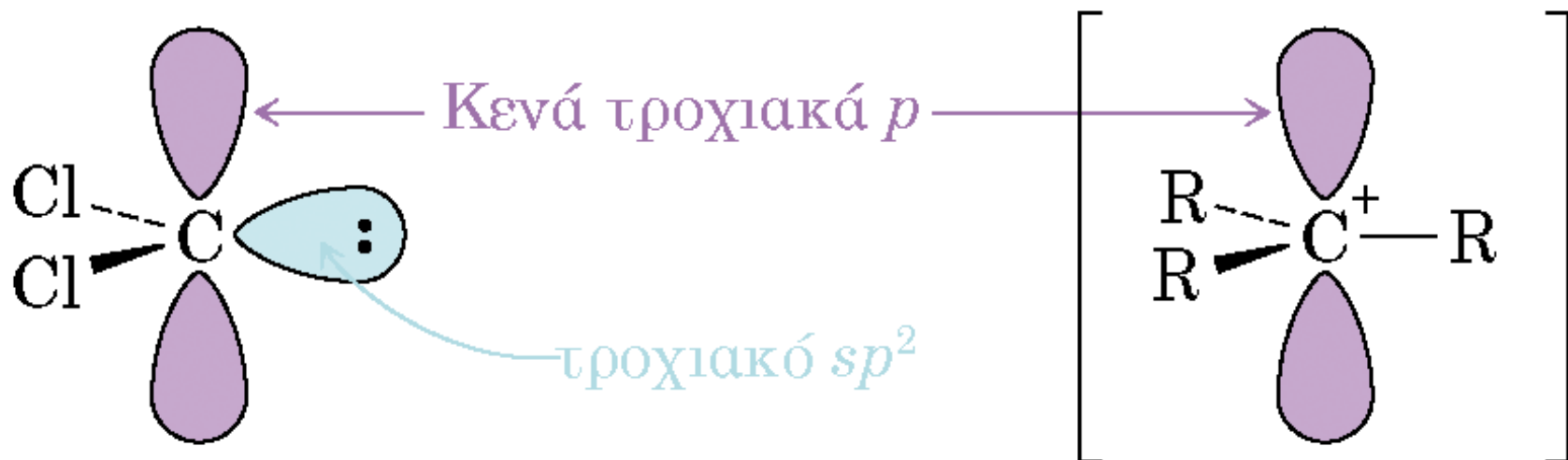
Η ισχυρή βάση αποσπά το πρωτόνιο του χλωροφορμίου, αφήνοντας πίσω της το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C–H και σχηματίζοντας το ανιόν του τριχλωρομεθανιδίου.

Απώλεια ενός ιόντος χλωρίου με τα ηλεκτρόνιά του από τον δεσμό C–Cl οδηγεί στον σχηματισμό του ουδέτερου διχλωροκαρβενίου.

© 1984, JOHN McMURRY

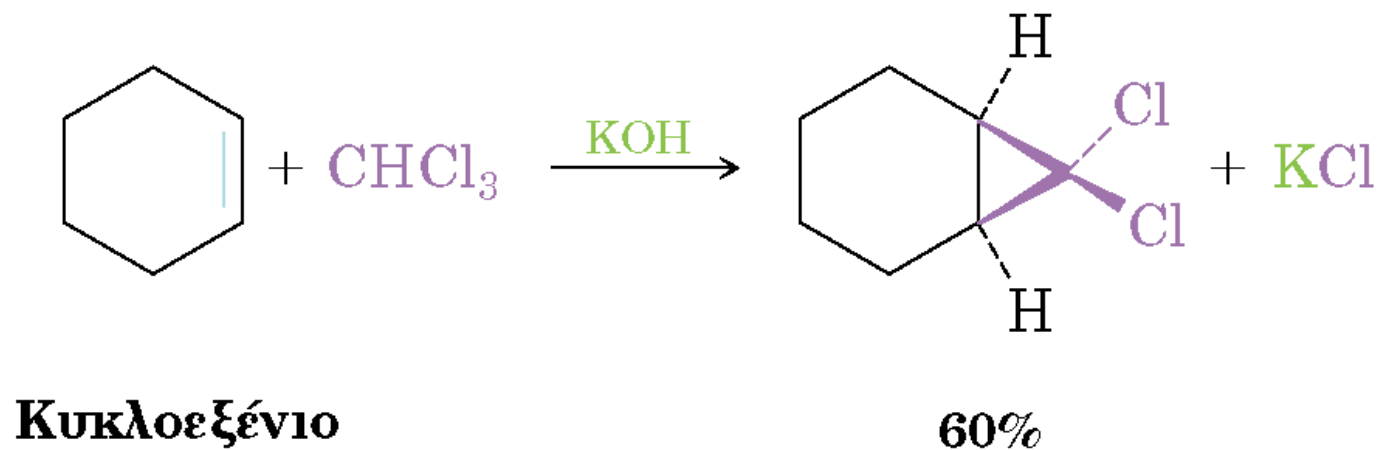
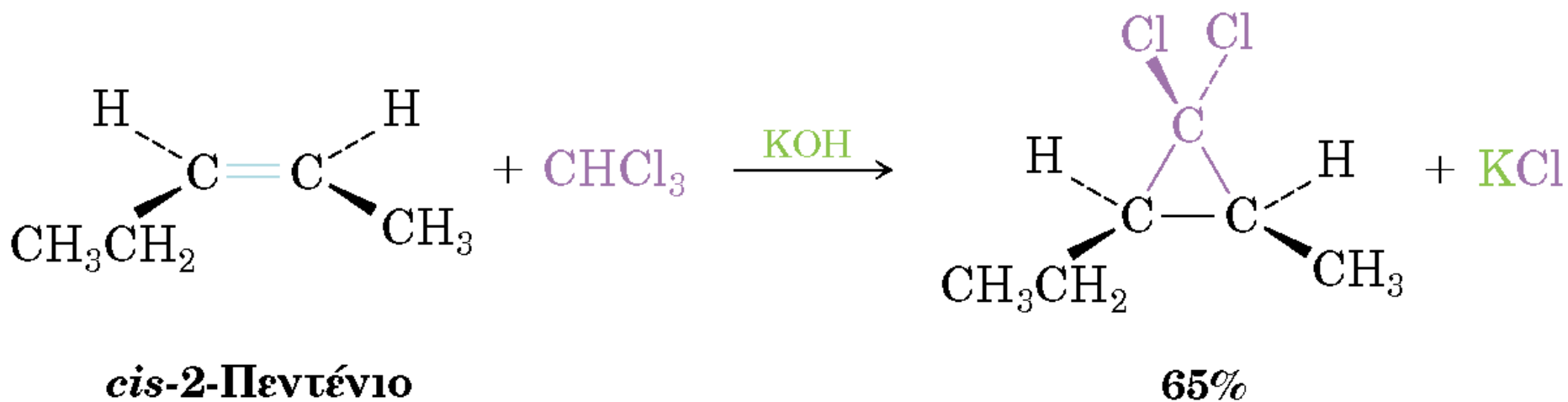


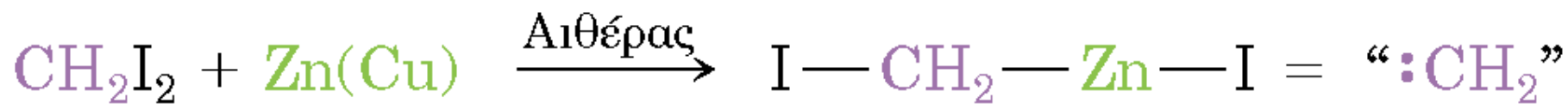
Σχήμα 7.9 Μηχανισμός σχηματισμού του διχλωροκαρβενίου, κατά την αντίδραση του χλωροφορμίου με ισχυρή βάση.



Διχλωροκαρβένιο

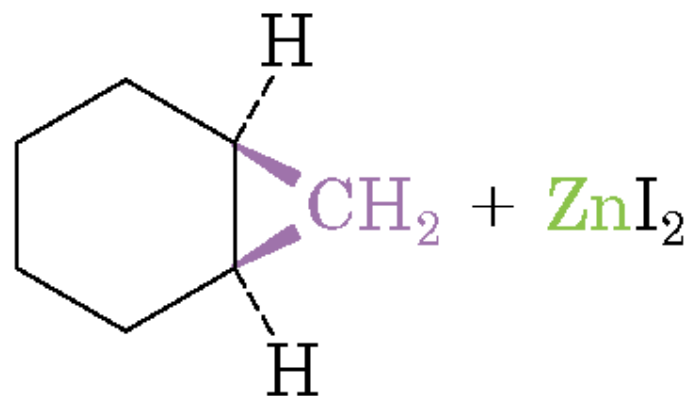
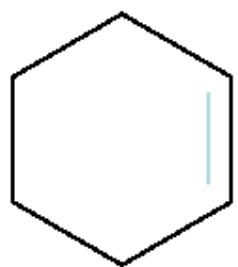
**Ένα καρβοκατιόν
(sp^2 -υβριδισμένο)**





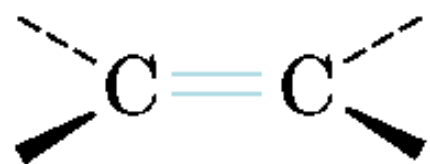
Διωδομεθάνιο

**(Ιωδομεθυλο)ιωδιούχος
ψευδάργυρος (ένα καρβενοειδές)**

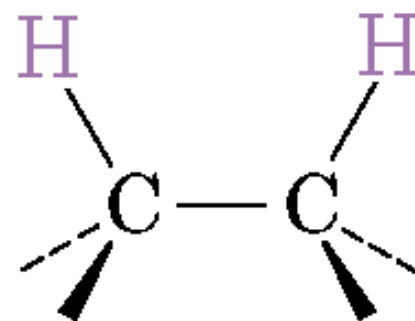


Κυκλοεξένιο

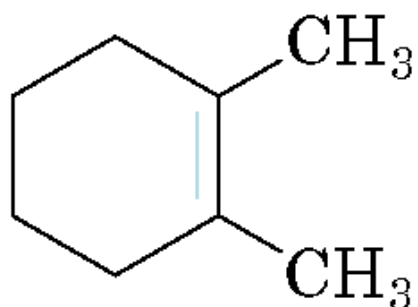
Δικυκλο[4.1.0]επτάνιο (92%)



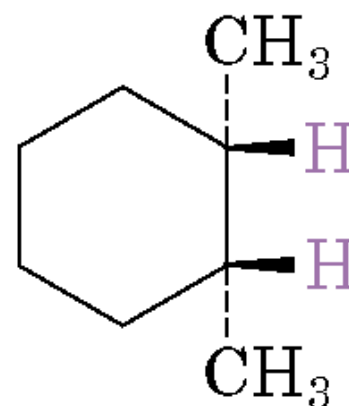
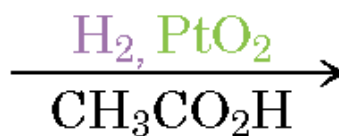
Αλκένιο



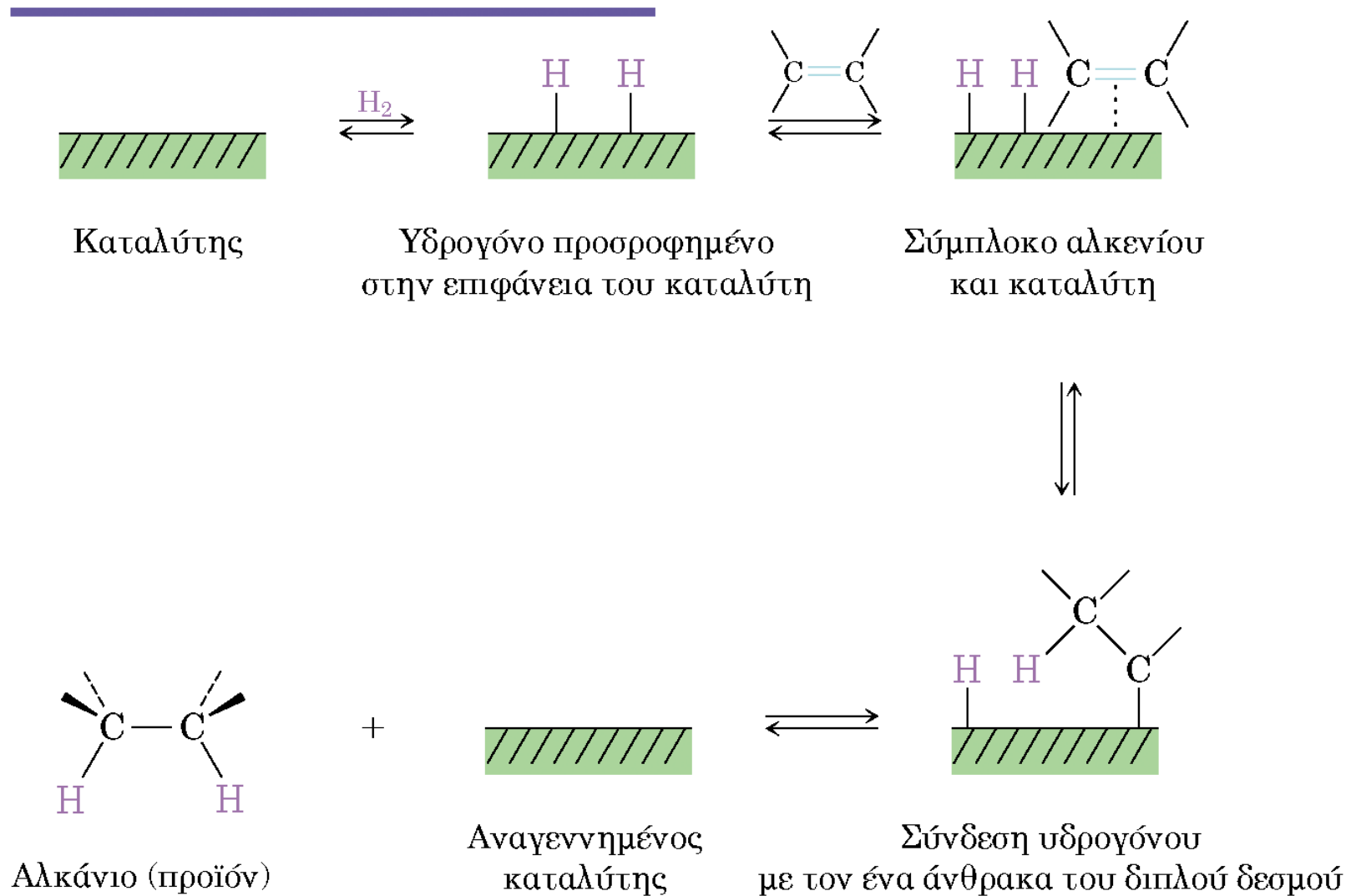
Αλκάνιο



1,2-Διμεθυλοκυκλοεξένιο

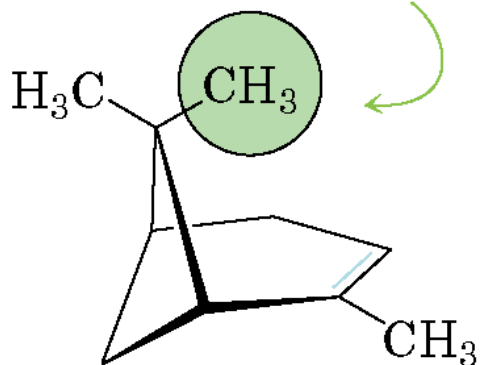


***cis*-1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο
(82%)**

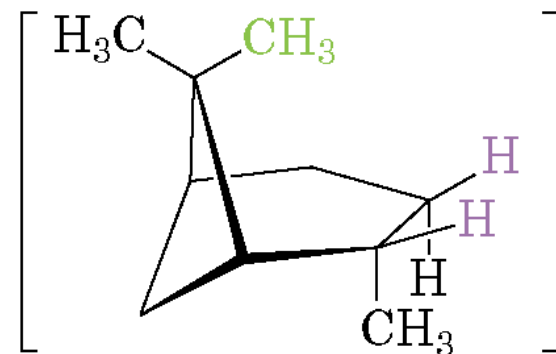
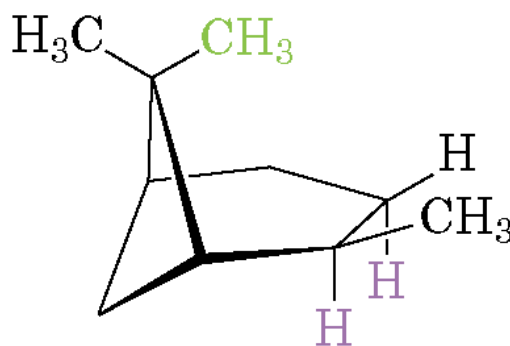


Σχήμα 7.10 Μηχανισμός υδρογόνωσης αλκενίου. Η αντίδραση πραγματοποιείται με «συν» στερεοχημεία στην επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη.

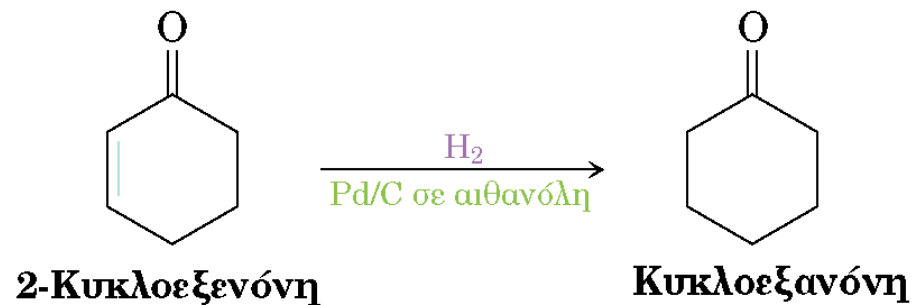
Άνω πλευρά του διπλού δεσμού,
παρεμποδισμένη από την
μεθυλομάδα



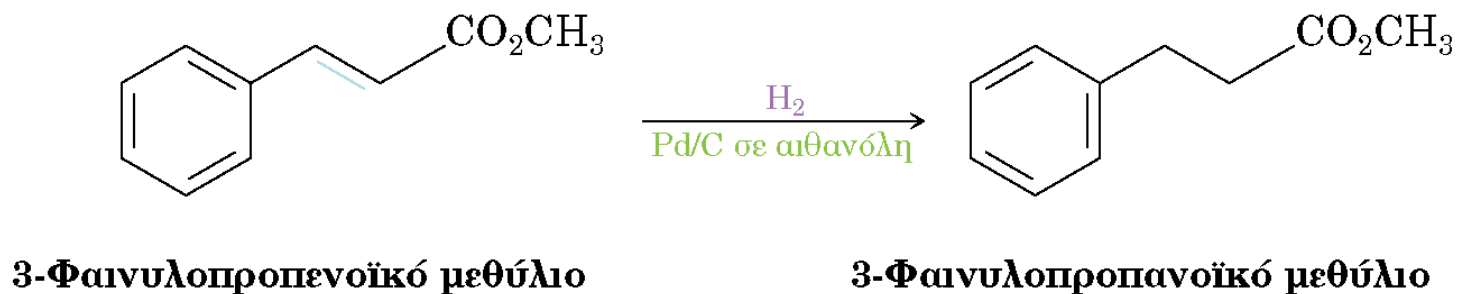
α-Πινένιο



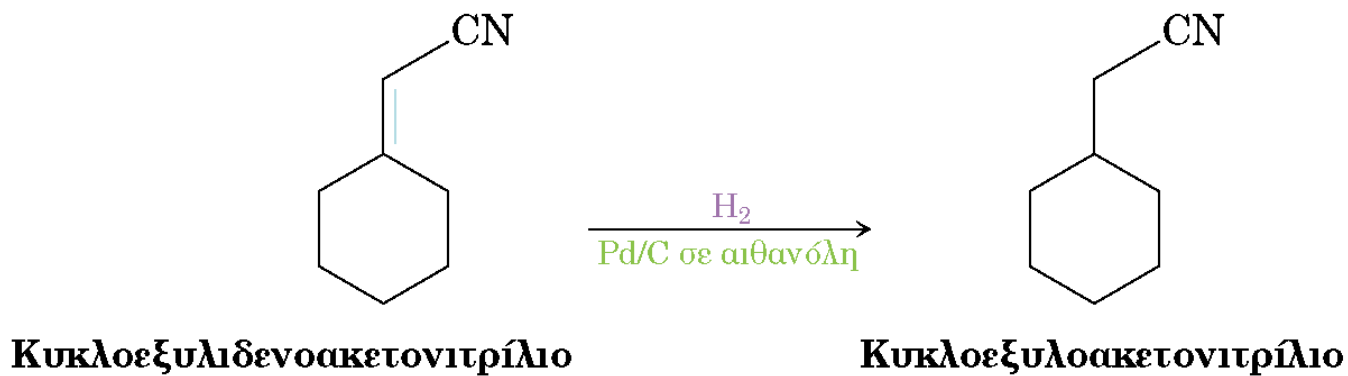
(ΔΕΝ σχηματίζεται)



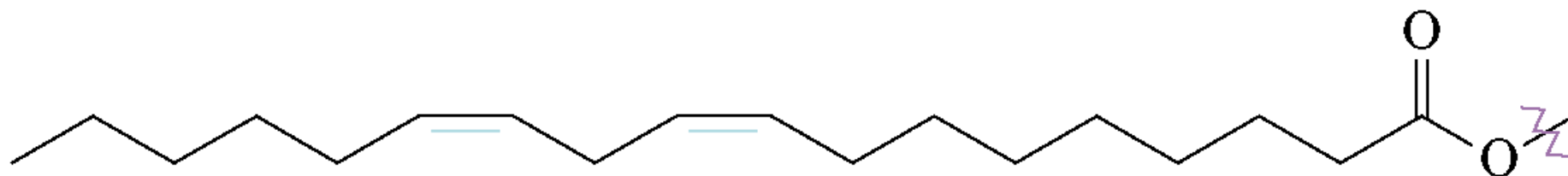
Η κετόνη δεν ανάγεται



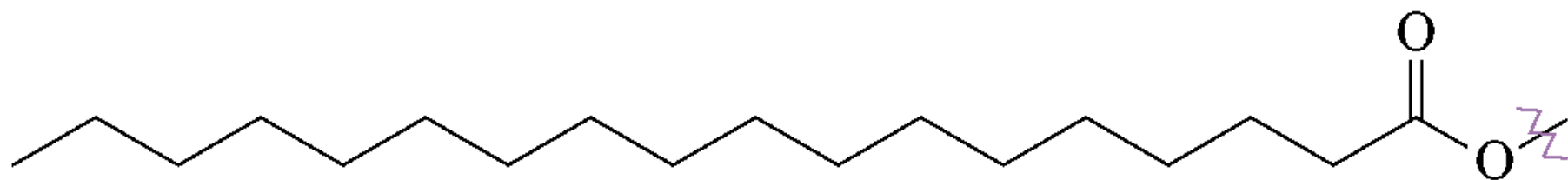
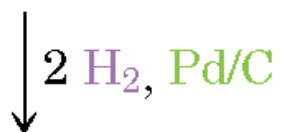
Ο βενζολικός δακτύλιος και ο εστέρας δεν ανάγονται



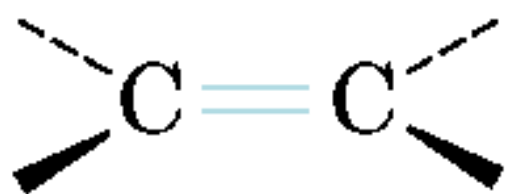
Το νιτρίλιο δεν ανάγεται



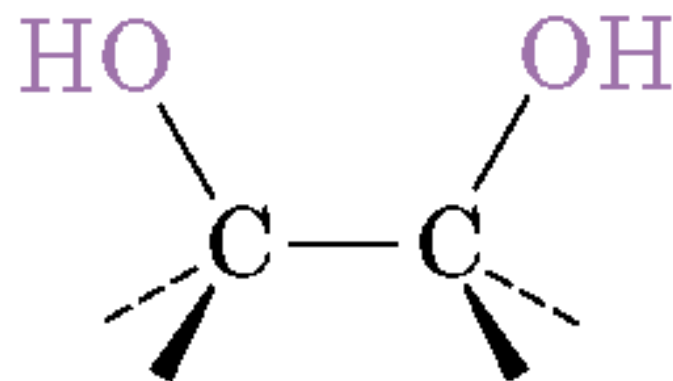
Λινολεϊκό οξύ (συστατικό φυτικών ελαίων)



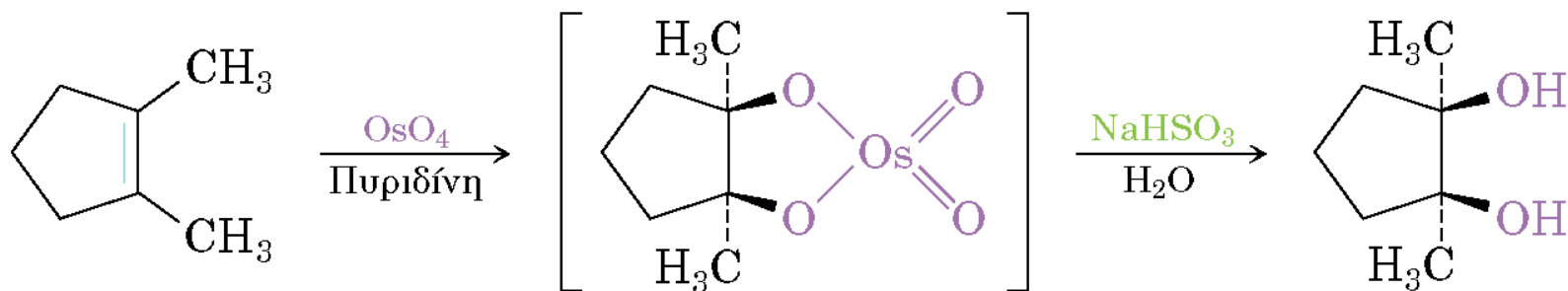
Στεατικό οξύ



Αλκένιο



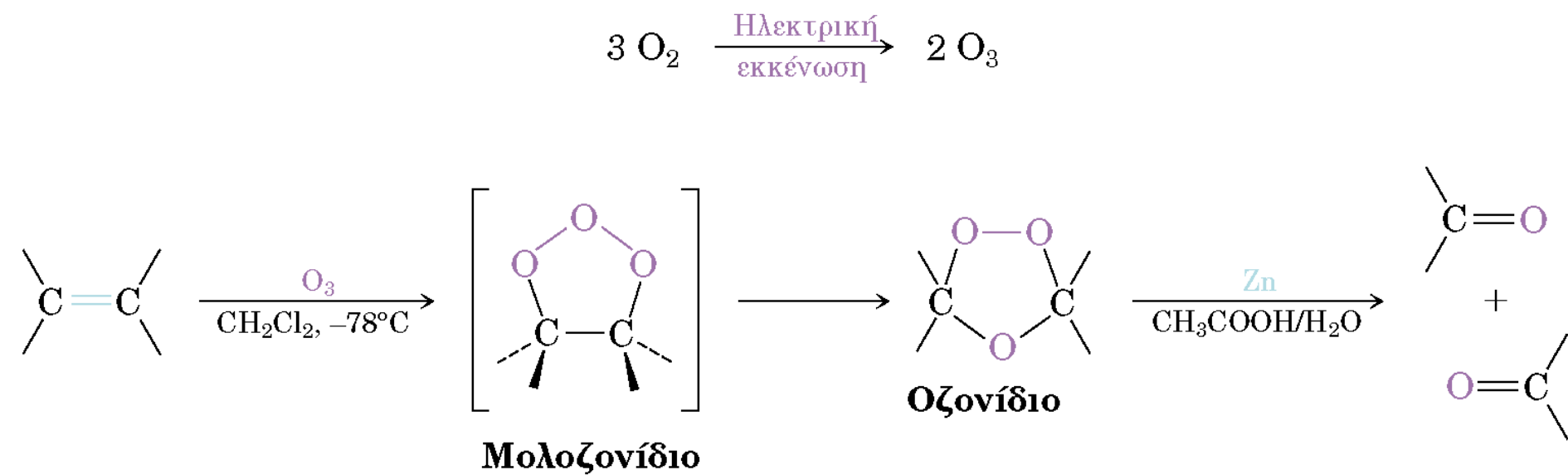
1,2-Διόλη

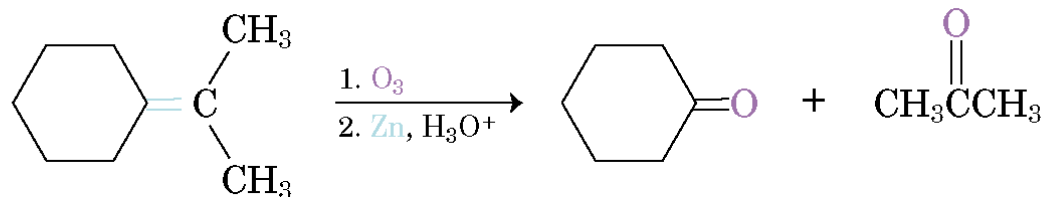


1,2-Διμεθυλοκυκλοπεντένιο

Ένα κυκλικό οσμικό ενδιάμεσο

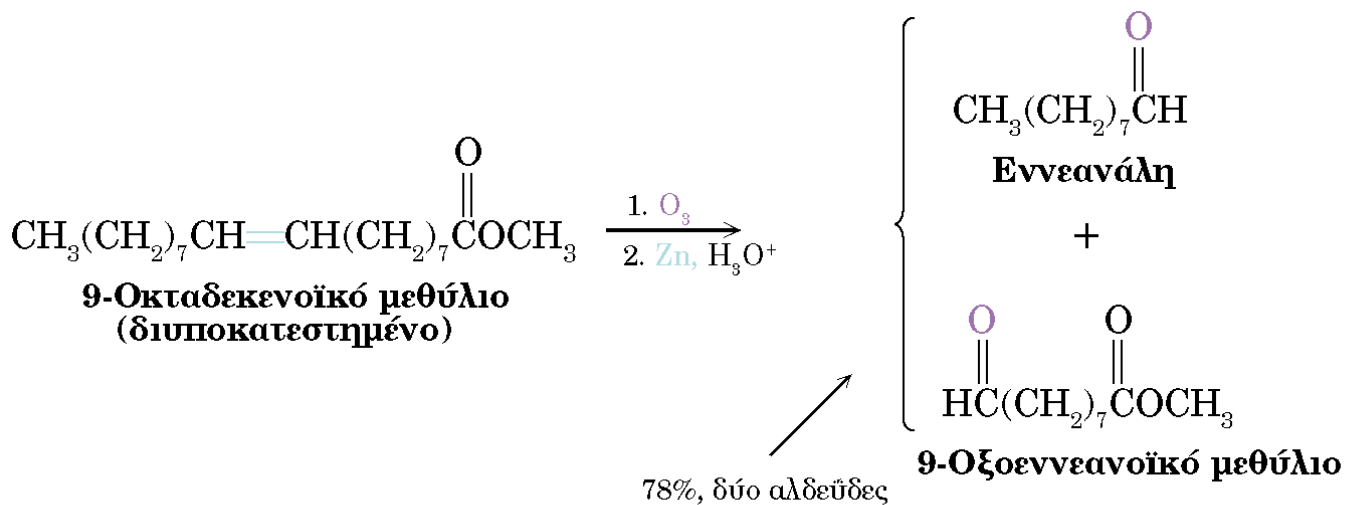
***cis*-1,2-Διμεθυλο-1,2-κυκλο-
πεντανοδιόλη (87%)**





Ισοπροπυλιδενοκυκλοεξάνιο
(τετραϋποκατεστημένο)

Κυκλοεξανόνη **Ακετόνη**
84% δύο κετόνες

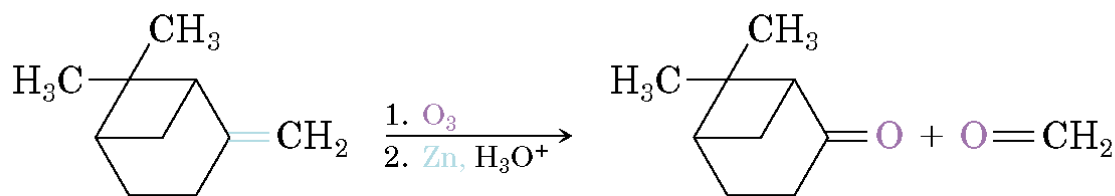


9-Οκταδεκενοϊκό μεθύλιο
(δισυποκατεστημένο)

78%, δύο αλδεϋδες

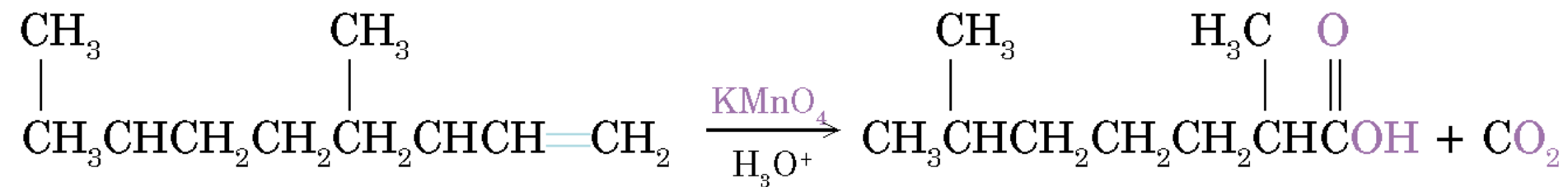
Εννεανάλη

9-Οξοεννεανοϊκό μεθύλιο



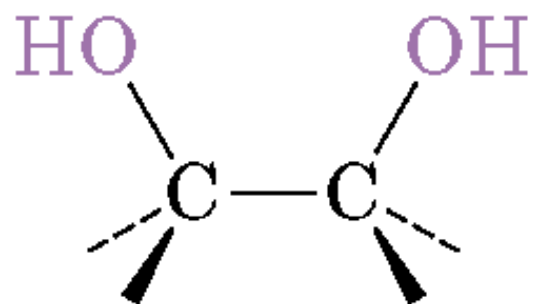
β-Πινένιο
(δισυποκατεστημένο)

Νοπινόνη **Φορμαλδεϋδη**
76%, μια κετόνη, μια αλδεϋδη

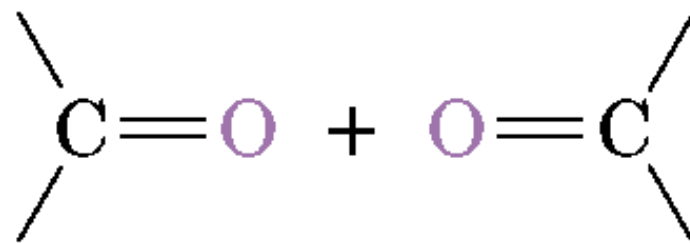
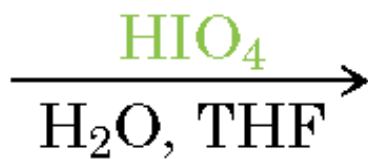


3,7-Διμεθυλο-1-οκτένιο

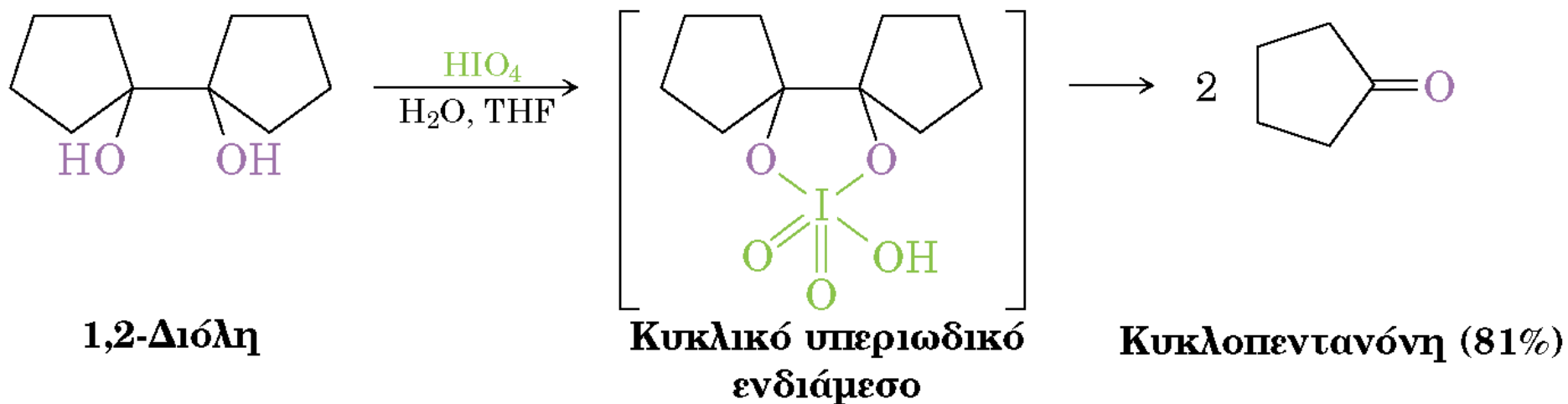
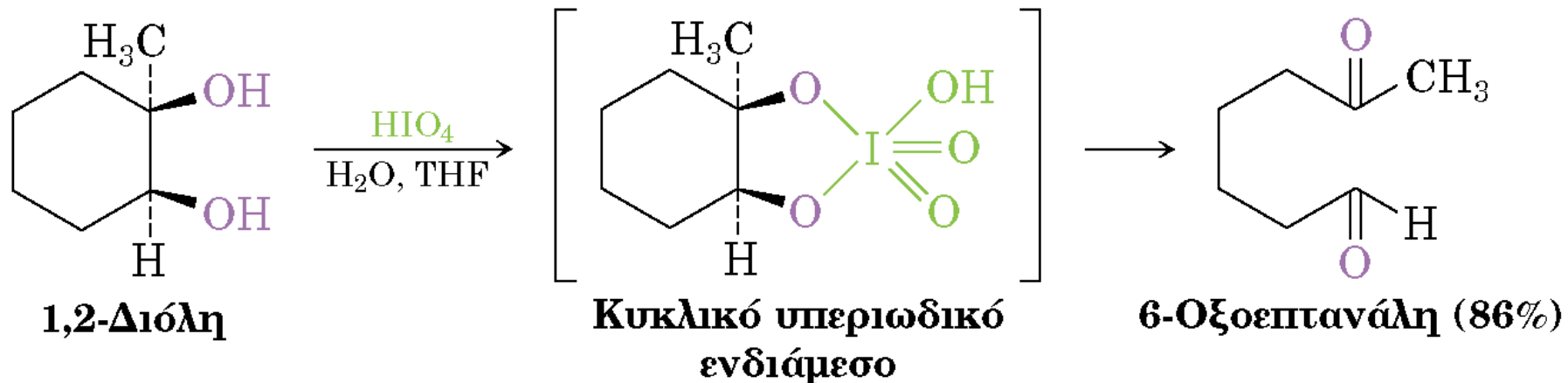
2,6-Διμεθυλοεπτανοϊκό οξύ (45%)

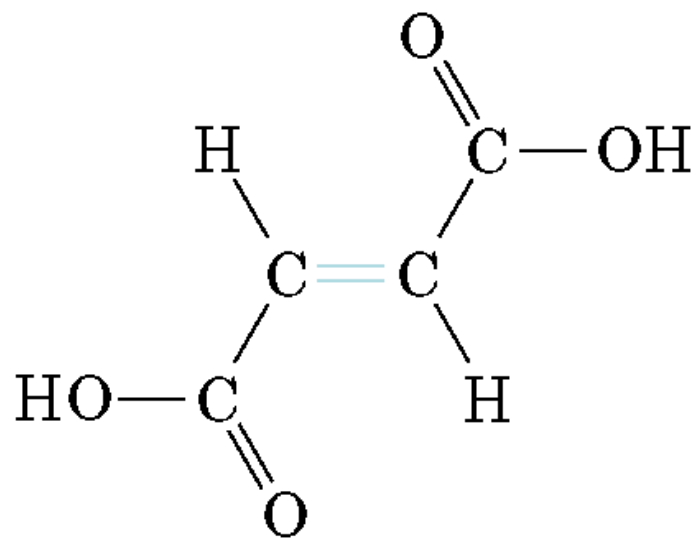


1,2-Διόλη

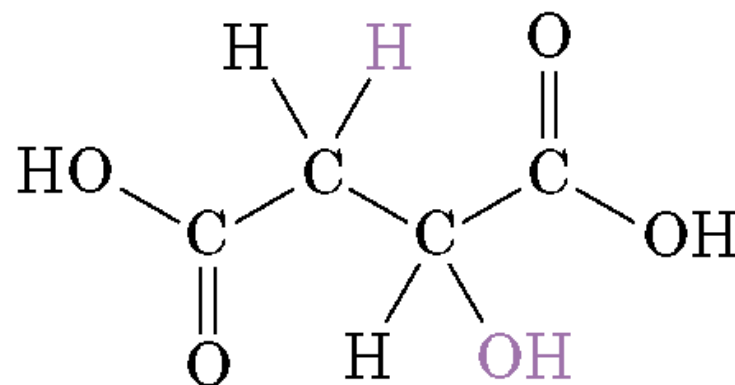
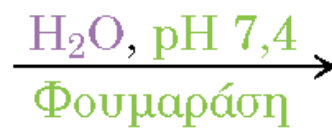


Δύο καρβονυλικές ενώσεις

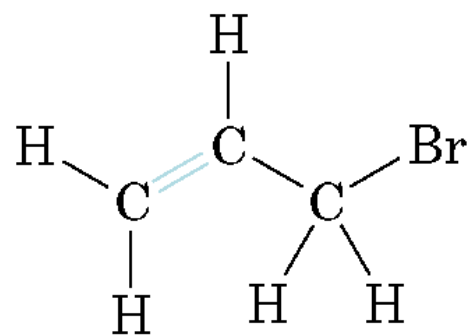




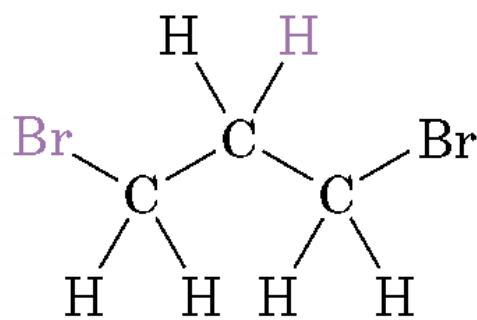
Φουμαρικό οξύ



Μηλικό οξύ

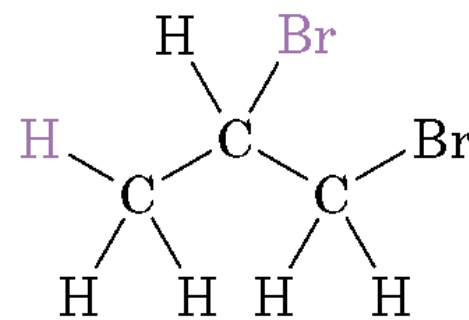


3-Βρωμοπροπένιο



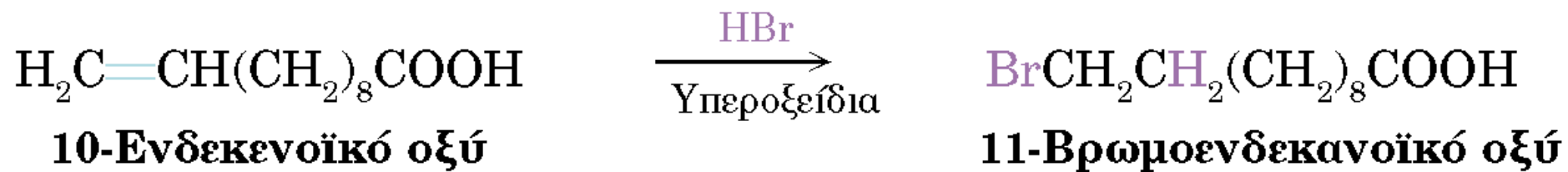
1,3-Διβρωμοπροπάνιο

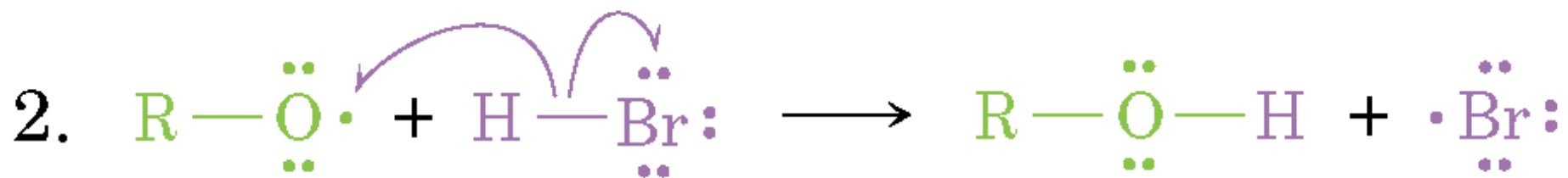
+

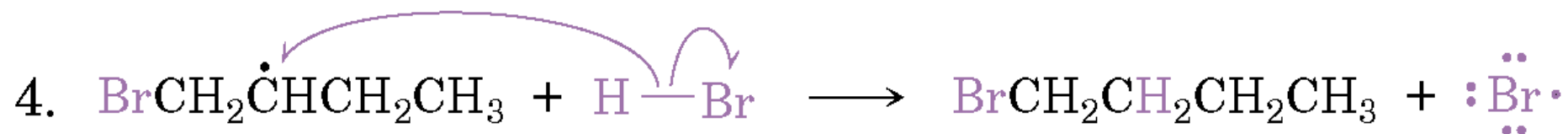
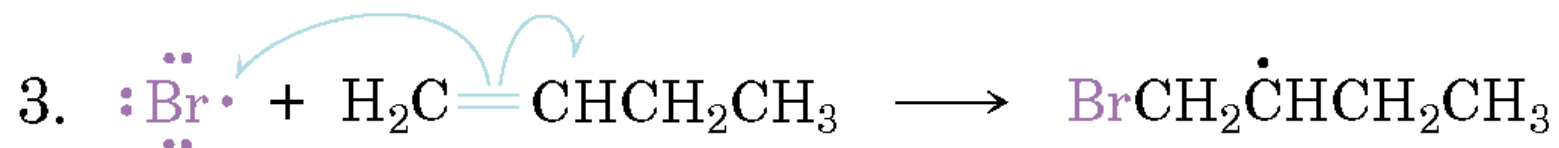


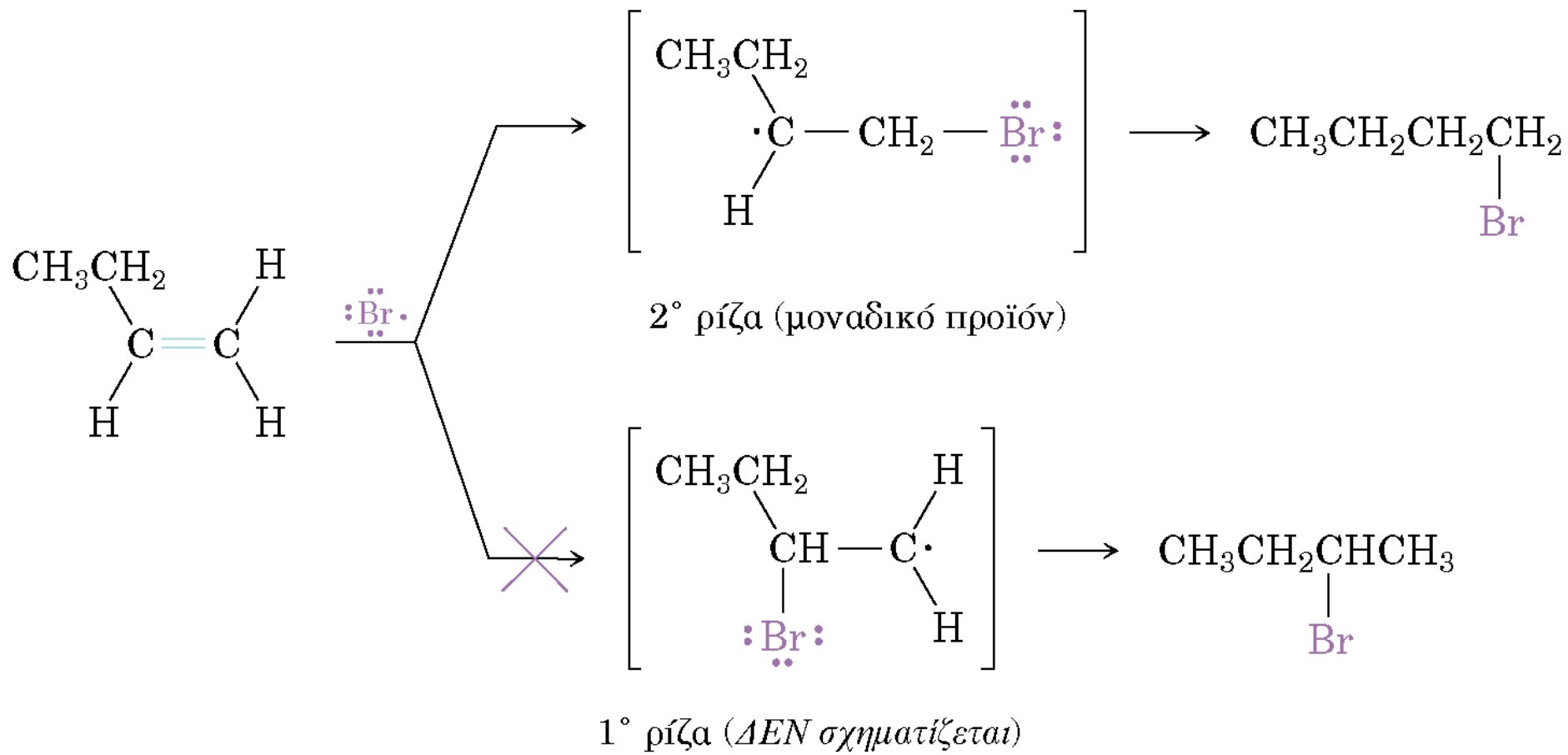
1,2-Διβρωμοπροπάνιο

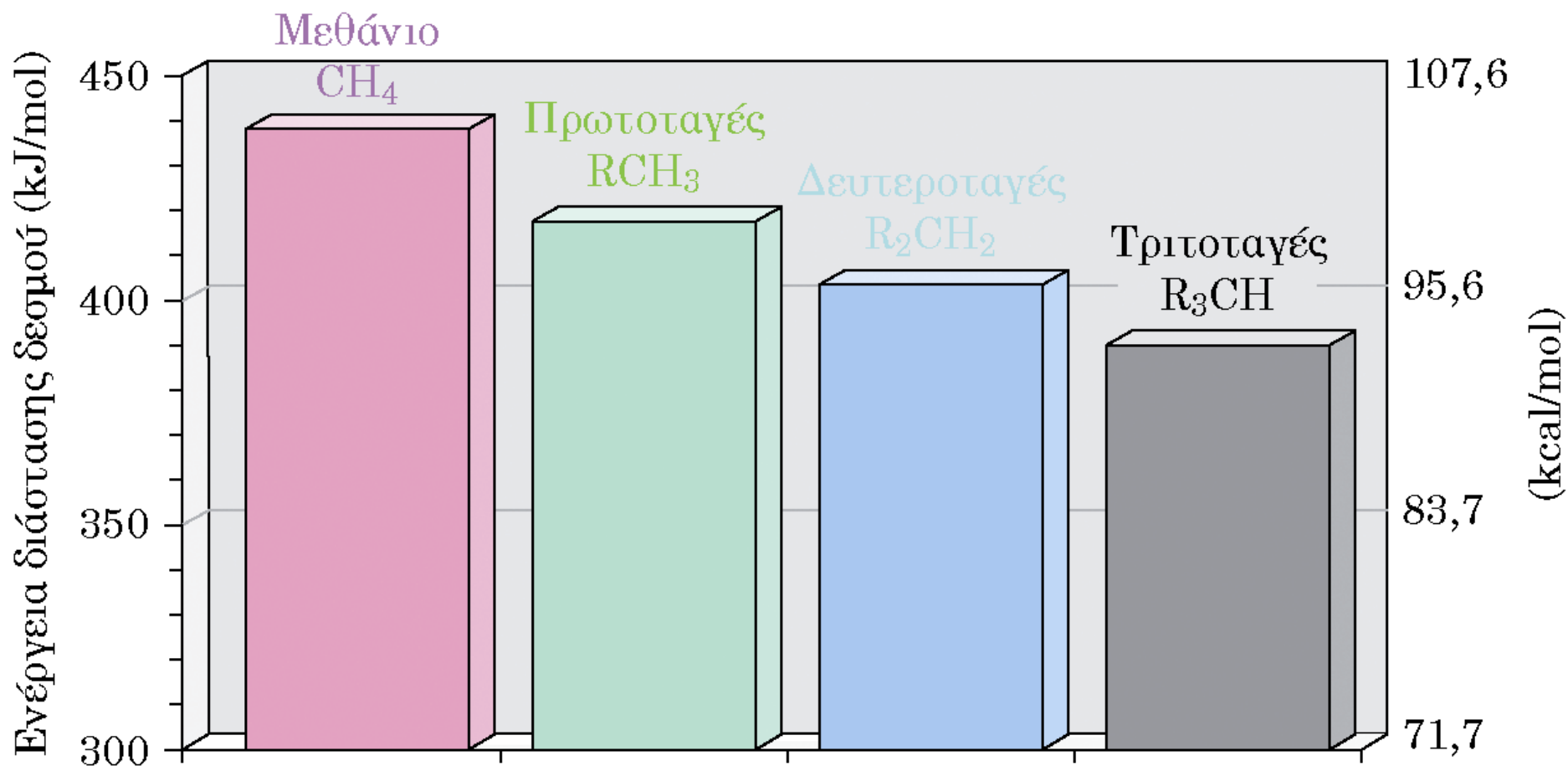
Μίγμα προϊόντων



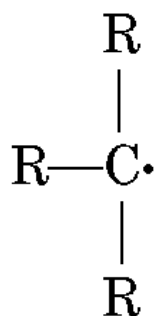








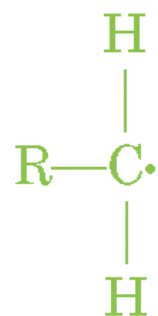
Σχήμα 7.11 Διάγραμμα της ενέργειας διάστασης δεσμού C–H ως προς το είδος της υποκατάστασης. Η σειρά ισχύος των δεσμών είναι: μεθάνιο > 1° > 2° > 3°.



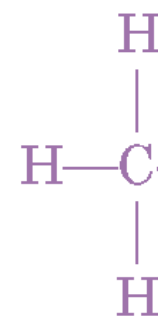
Τριτοταγής (3°)



Δευτεροταγής (2°)



Πρωτοταγής (1°)



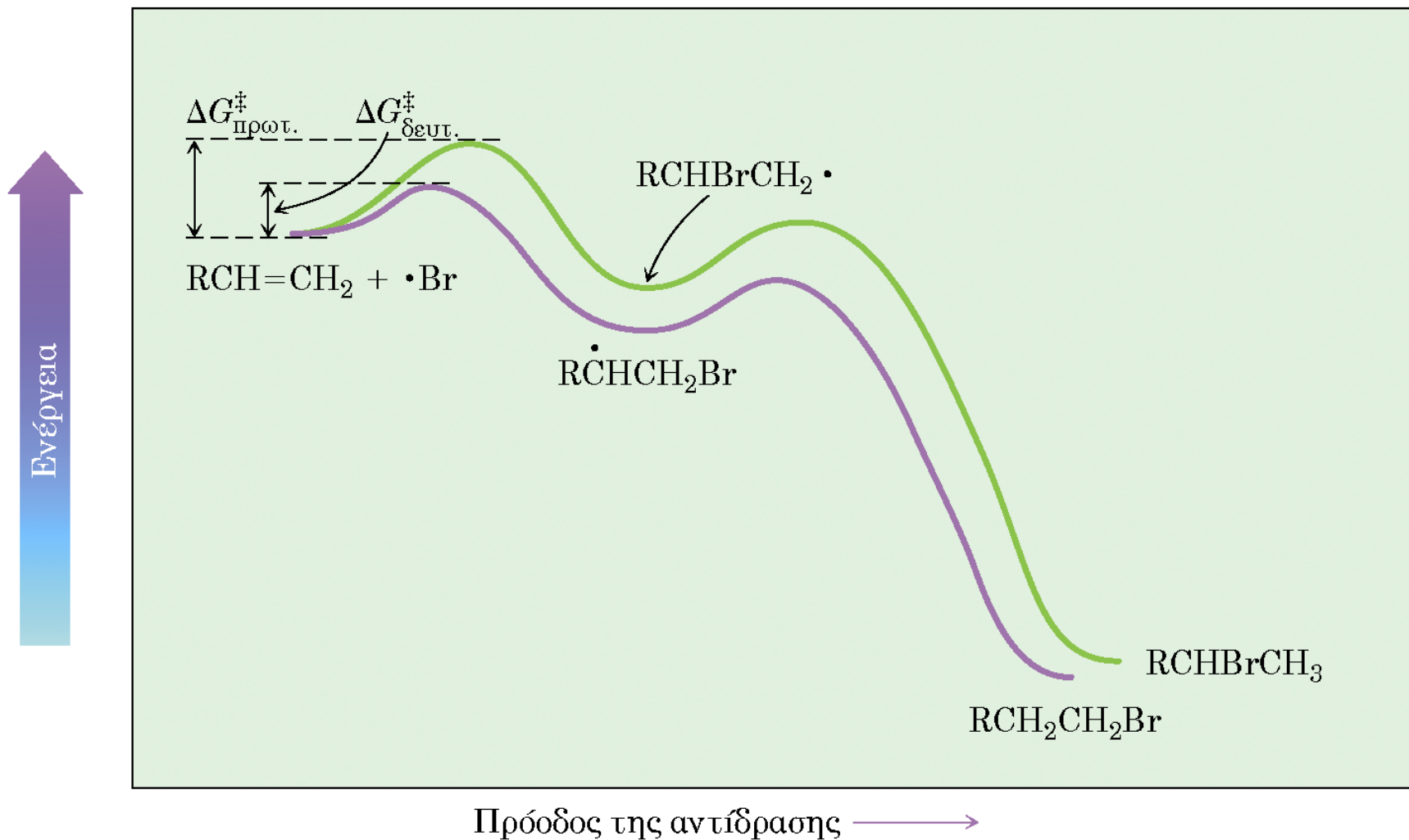
Μέθυλο

Σταθερότερη



Σταθερότητα

Ασταθέστερη



Σχήμα 7.12 Ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης προσθήκης μιας ρίζας βρωμίου σε ένα αλκένιο. Η σταθερότερη δευτεροταγής ρίζα σχηματίζεται ταχύτερα από την ασταθέστερη πρωτοταγή.

Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Χρηματοδότηση

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



Σημειώματα

Σημείωμα αδειοδότησης

- Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση, Όχι Παράγωγο Έργο 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

- Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:
 - που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
 - που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
 - που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο
- Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Κρήτης Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης. «Οργανική Χημεία Ι». Έκδοση: 1.0. Ηράκλειο 2015. 10^η Διάλεξη – 17/3/2015 . Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://opencourses.uoc.gr/courses/course/view.php?id=350>.

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.