



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Οργανική Χημεία Ι

Ενότητα: 18^η Διάλεξη – 05/05/2015

Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης
Πανεπιστήμιο Κρήτης



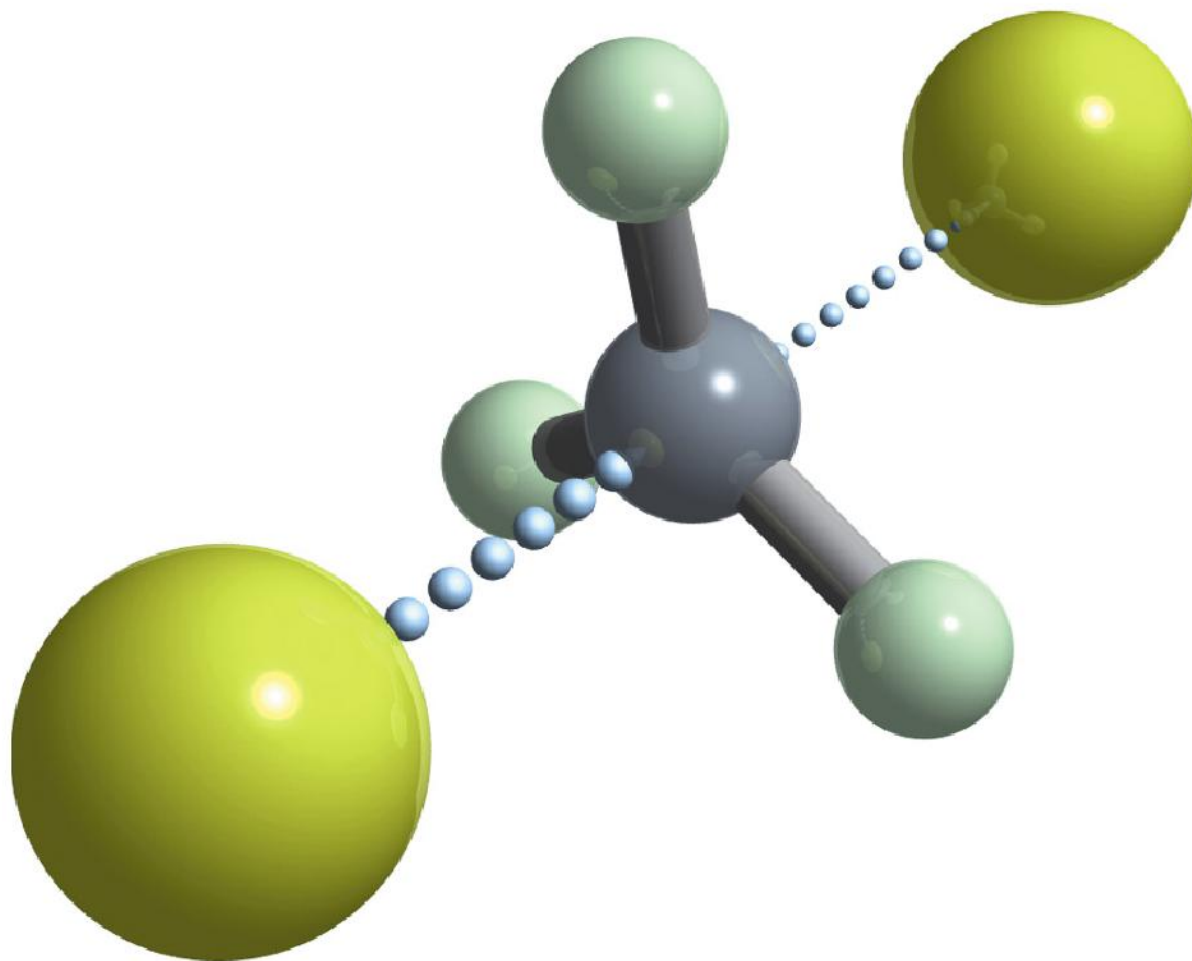
Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

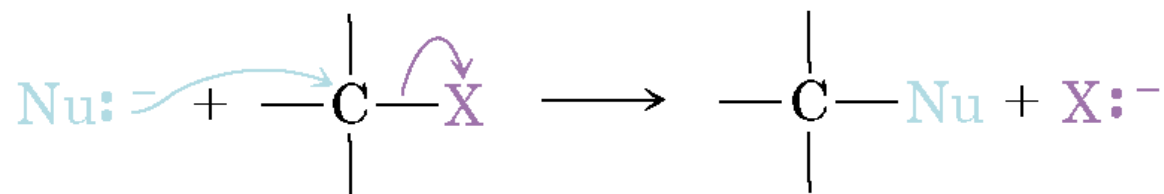




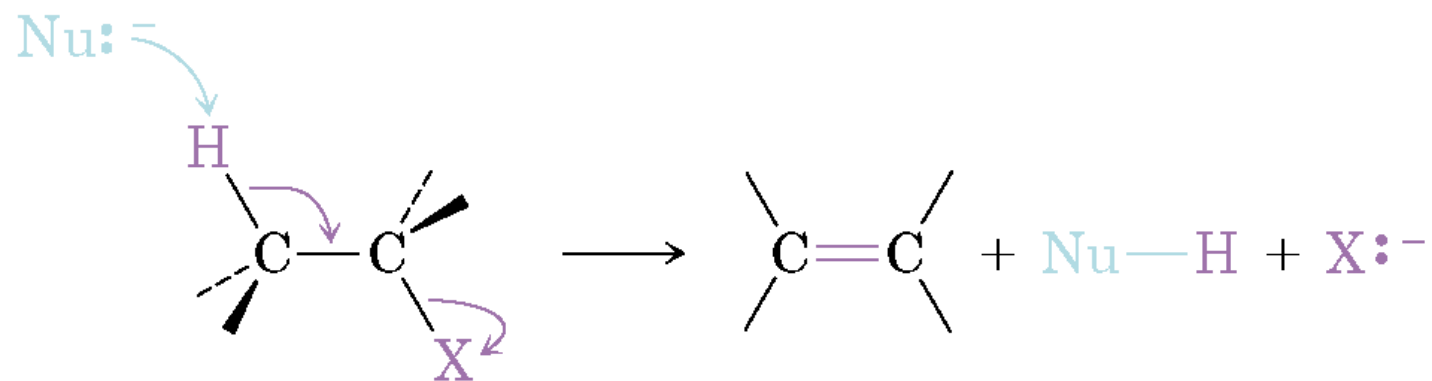
Η αντίδραση S_N2 του ιόντος ιωδίου με το βρωμομεθάνιο πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, μέσω μιας επίπεδης μεταβατικής κατάστασης.

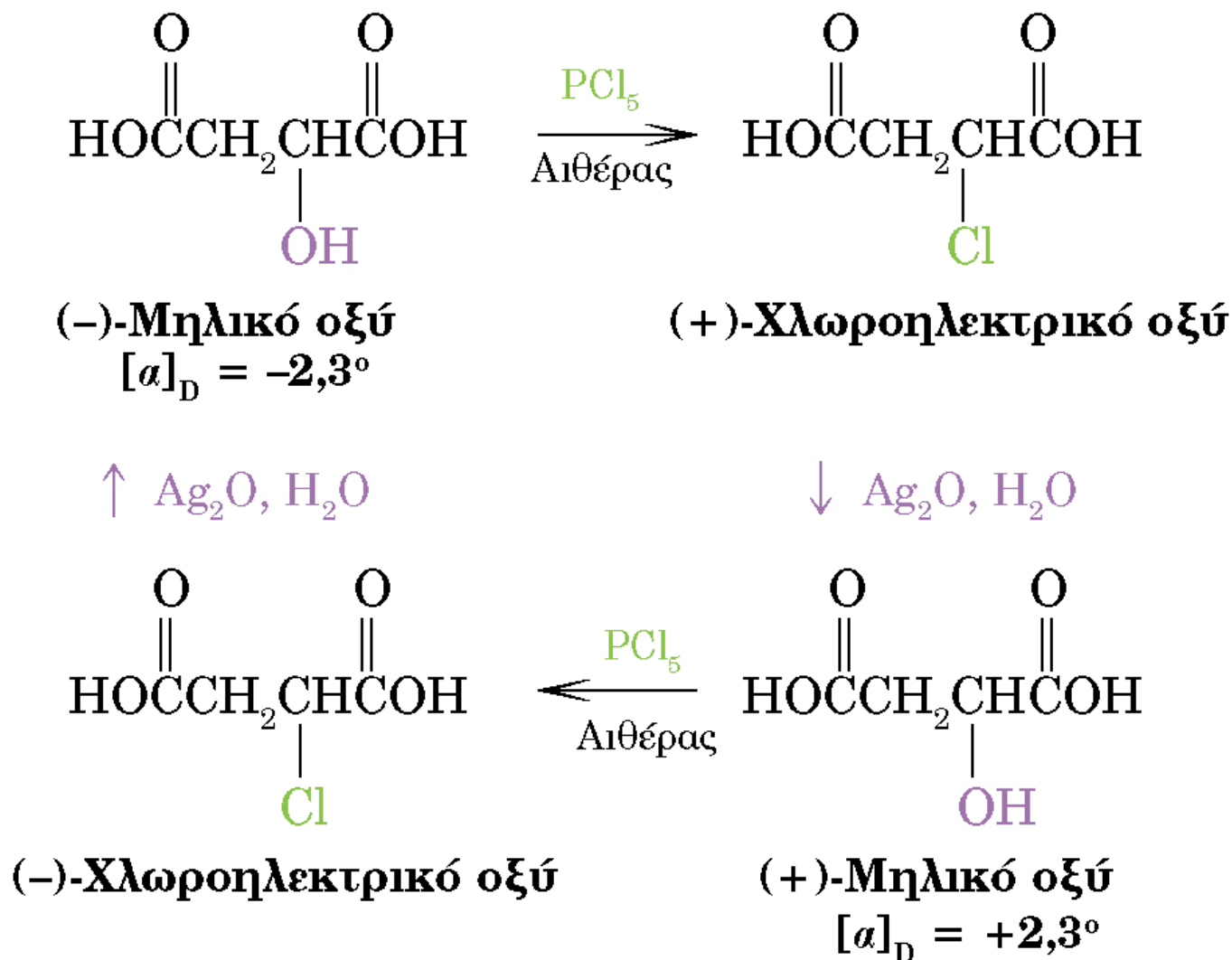


Υποκατάσταση

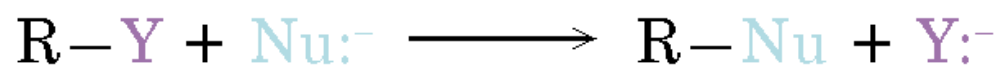


Απόσπαση

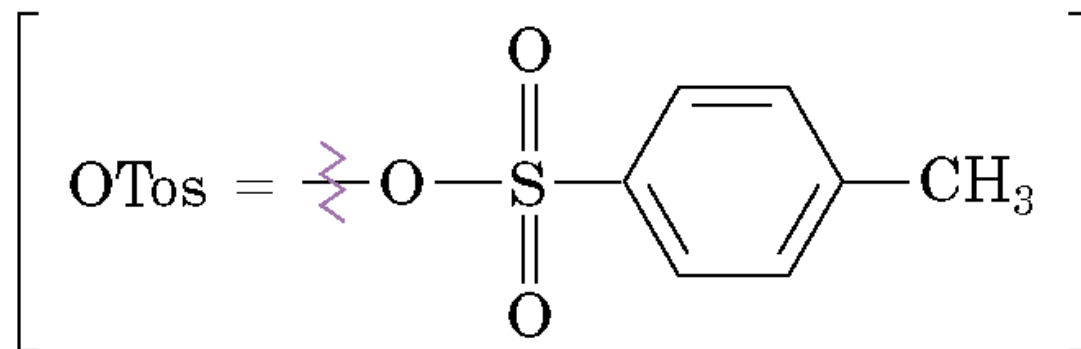




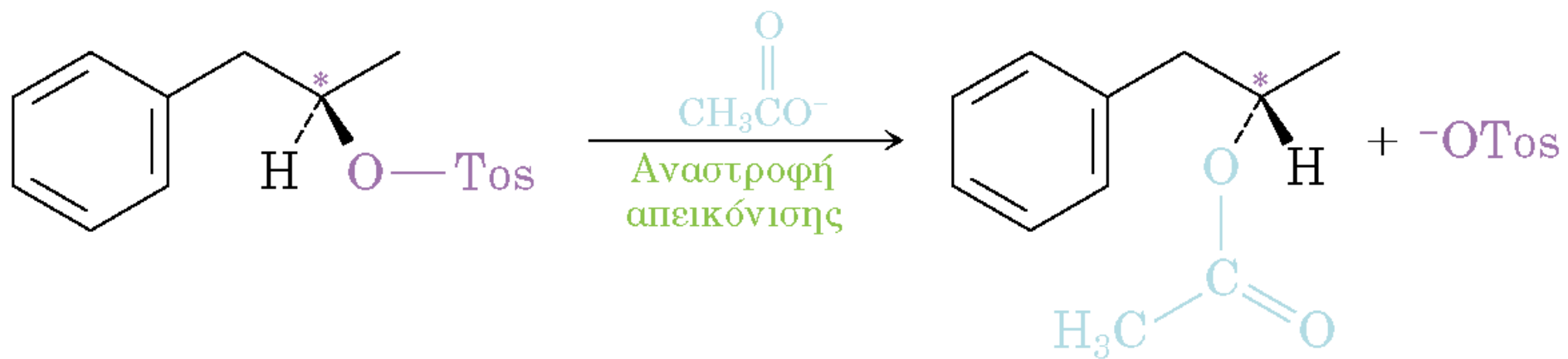
Σχήμα 11.1 Ο κύκλος αντιδράσεων του Walden, με τις αλληλομετατροπές του (+)-και (-)-μηλικού οξέος.

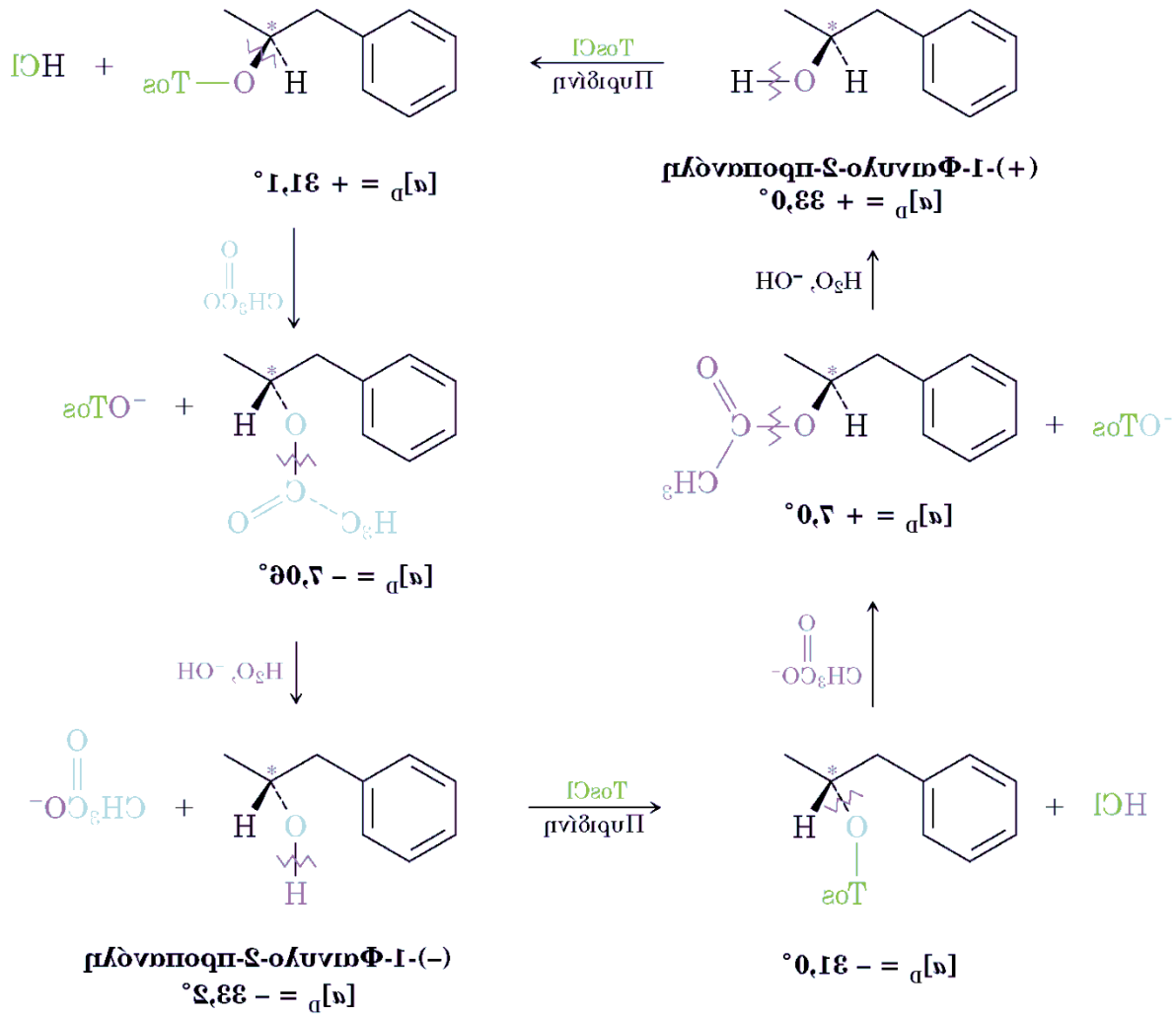


όπου $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTos}$

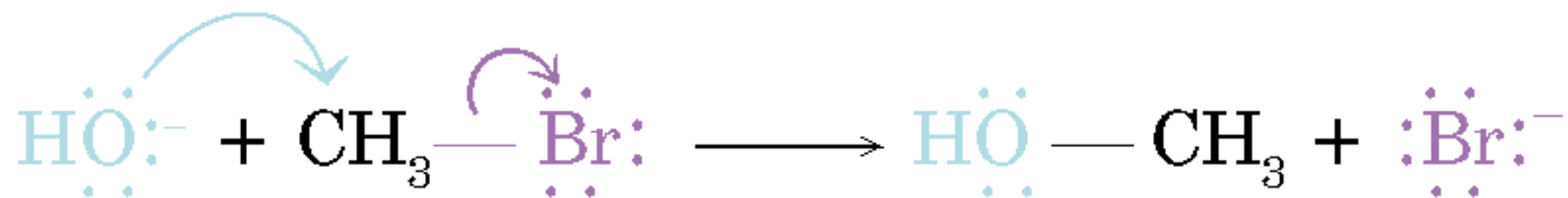


$\text{Nu} =$ Ένα πυρηνόφιλο



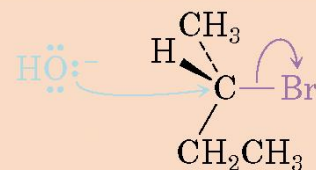


Σχήμα 11.2 Ένας κύκλος κατά Weyl που περιγράφει τη διαφοροποίηση των (+) και (-) αντιστοιχισμένων εναντιομερών του 1-φαινόλης-2-ολυνηαΦ-1. Η διαφοροποίηση των (+) και (-) αντιστοιχισμένων εναντιομερών του 1-φαινόλης-2-ολυνηαΦ-1 είναι η αιτία της διαφοροποίησης των (+) και (-) αντιστοιχισμένων εναντιομερών του 1-φαινόλης-2-ολυνηαΦ-1.

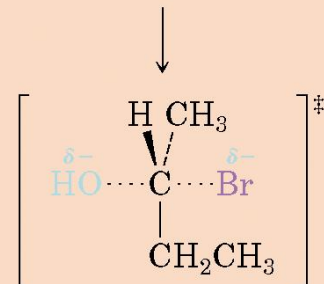


Το πυρηνόφιλο OH^- χρησιμοποιεί το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του για να προσβάλει τον άνθρακα του αλκυλαλογονιδίου, από μια κατεύθυνση 180° σε σχέση με το απομακρυνόμενο αλογόνο. Αυτό οδηγεί σε μια μεταβατική κατάσταση με έναν εν μέρει σχηματισμένο δεσμό $\text{C}-\text{OH}$ και έναν εν μέρει διασπασμένο δεσμό $\text{C}-\text{Br}$.

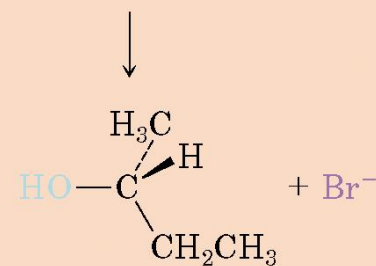
Η στεreoχημεία του άνθρακα αναστρέφεται, καθώς σχηματίζεται ο δεσμός $\text{C}-\text{OH}$ και το ανιόν του βρωμίου αποχωρεί μαζί με το ηλεκτρονικό ζεύγος του πρώην δεσμού $\text{C}-\text{Br}$.



(S)-2-Βρωμοβουτάνιο



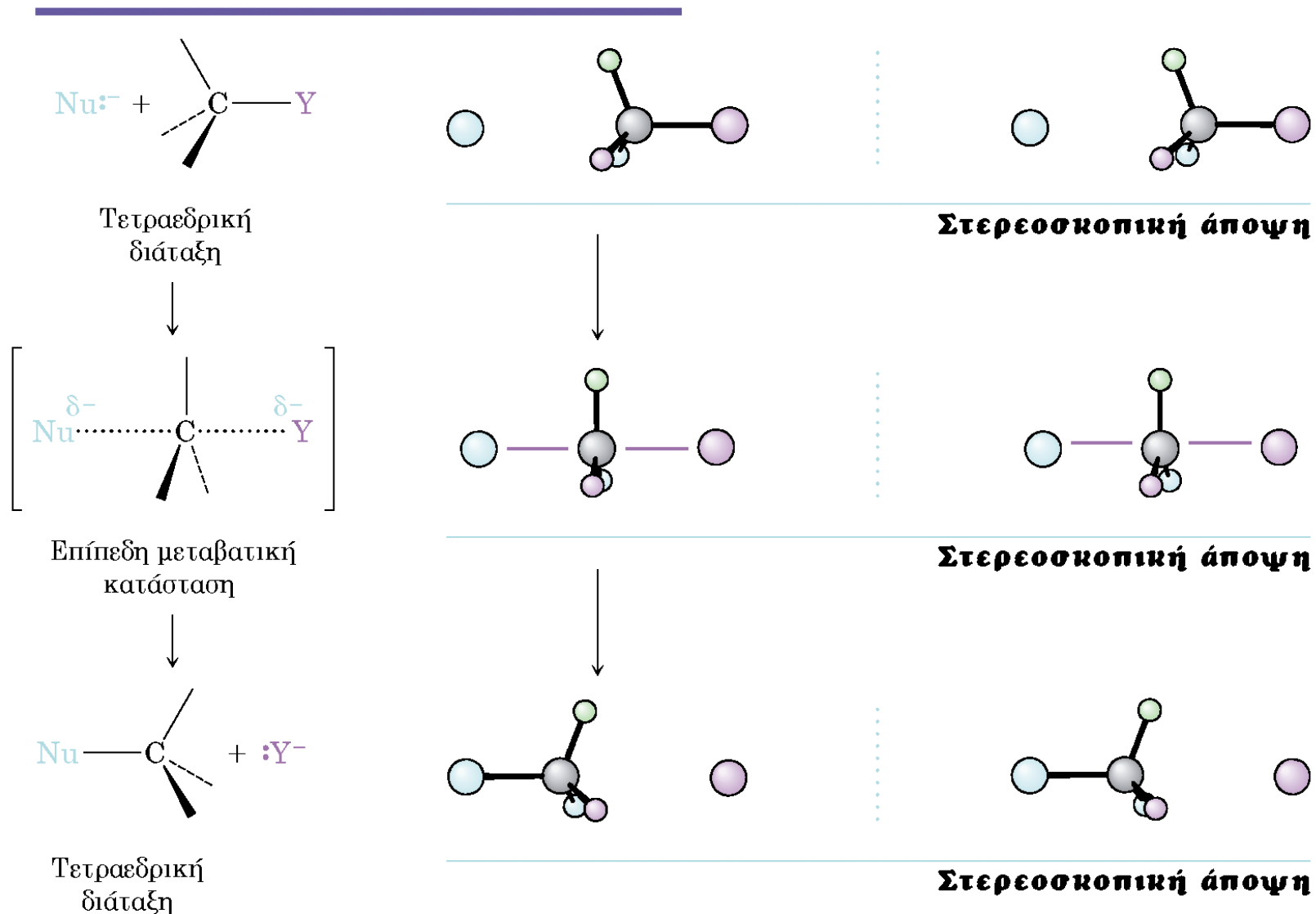
Μεταβατική κατάσταση



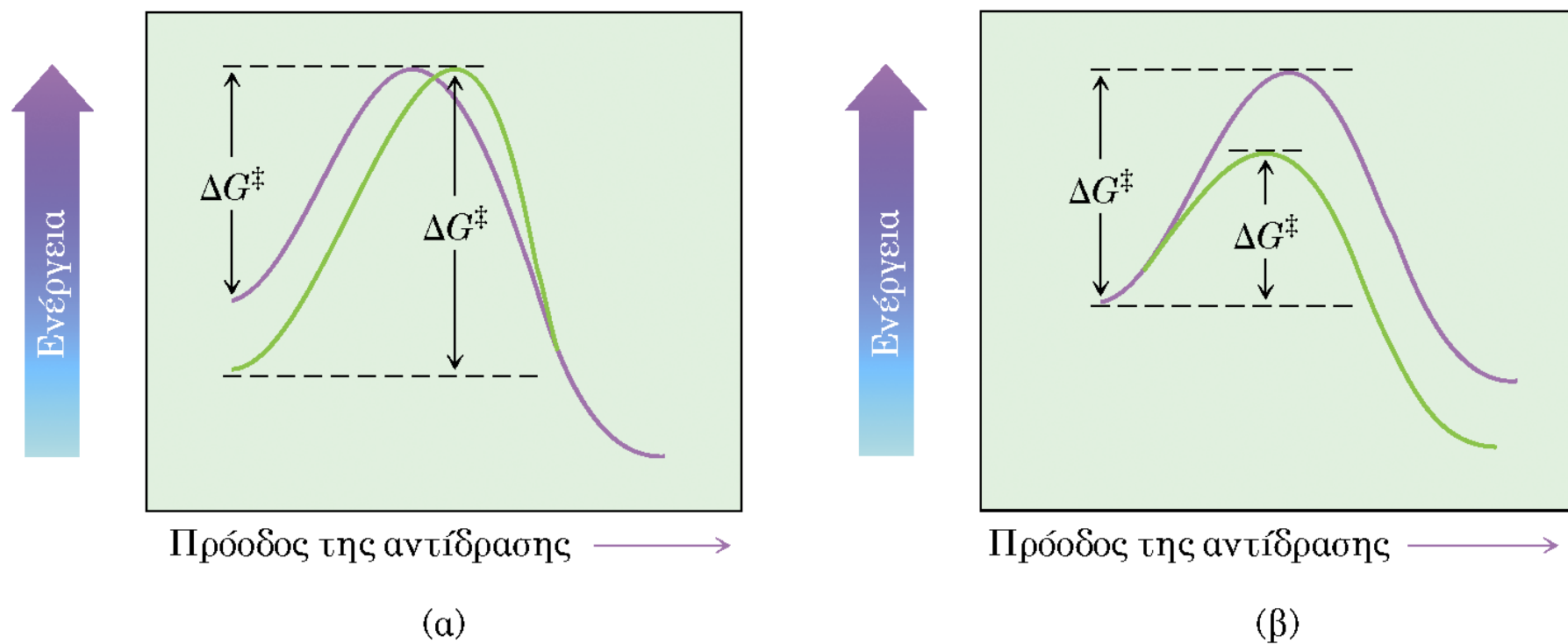
(R)-2-Βουτανόλη

© 1984, JOHN McMURRY

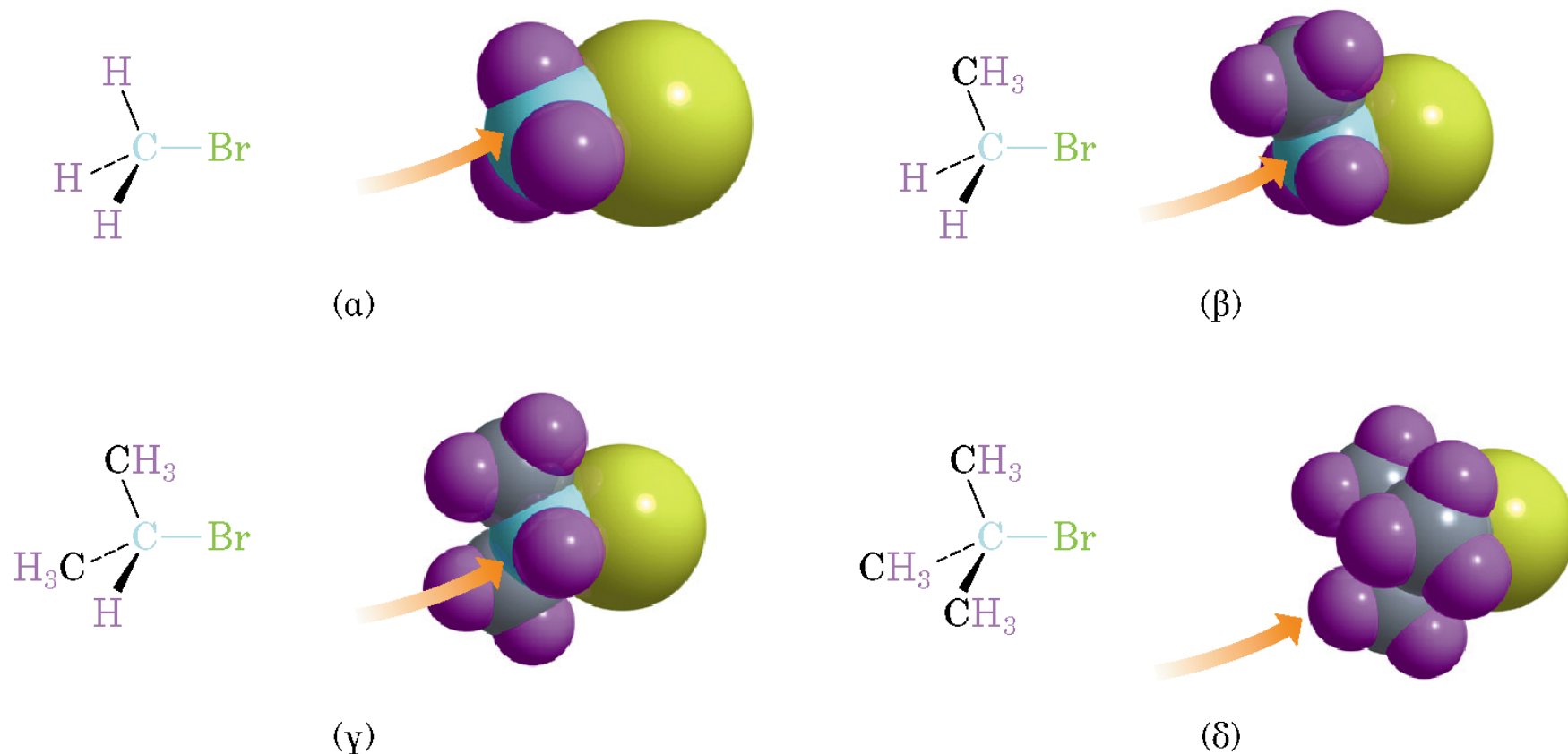
Σχήμα 11.3 Ο μηχανισμός μιας αντίδρασης $\text{S}_{\text{N}}2$. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, όπου το εισερχόμενο πυρηνόφιλο πλησιάζει από μια κατεύθυνση 180° σε σχέση με το ανιόν του αλογόνου που αποχωρεί, με συνέπεια την αναστροφή της στεreoχημείας του άνθρακα.



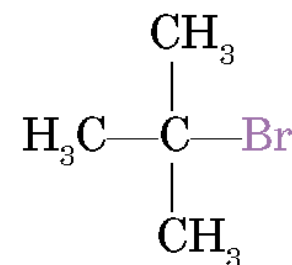
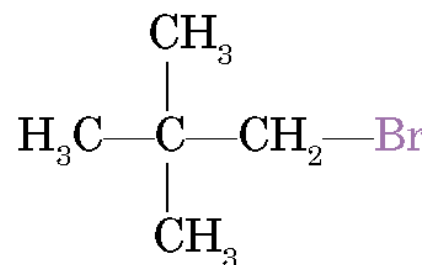
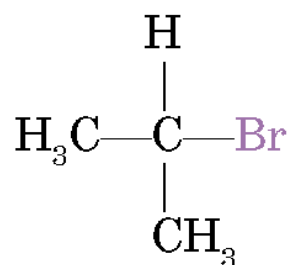
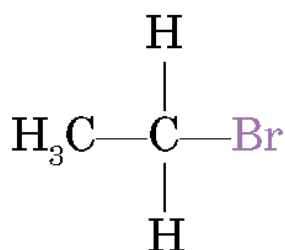
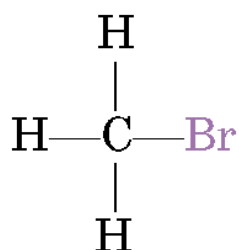
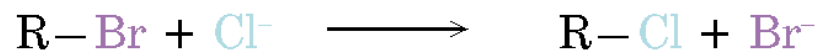
Σχήμα 11.4 Στη μεταβατική κατάσταση μιας αντίδρασης $\text{S}_{\text{N}}2$, το άτομο του άνθρακα και οι υπόλοιπες τρεις ομάδες είναι διατεταγμένες στο ίδιο επίπεδο.



Σχήμα 11.5 Το αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών των αντιδρώντων και της μεταβατικής κατάστασης στην ταχύτητα των αντιδράσεων. (α) Υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο των αντιδρώντων (κόκκινη καμπύλη) αντιστοιχεί σε ταχύτερη αντίδραση (μικρότερη ΔG^\ddagger). (β) Υψηλότερη ενέργεια μεταβατικής κατάστασης (κόκκινη καμπύλη) αντιστοιχεί σε βραδύτερη αντίδραση (μεγαλύτερη ΔG^\ddagger).



Σχήμα 11.6 Στερεοχημική παρεμπόδιση στις αντιδράσεις S_N2 . Όπως δείχνουν τα μοντέλα που σχεδιάστηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, το άτομο του άνθρακα στο βρωμομεθάνιο (α) προσεγγίζεται εύκολα, με αποτέλεσμα την ταχεία πρόοδο της αντίδρασης S_N2 . Τα άτομα του άνθρακα στο βρωμοαιθάνιο (πρωτοταγές) (β), στο 2-βρωμοπροπάνιο (δευτεροταγές) (γ) και στο 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπάνιο (τριτοταγές) (δ) είναι όλο και περισσότερο παρεμποδισμένα, με αποτέλεσμα προοδευτικά να επιβραδύνονται οι αντιδράσεις S_N2 .



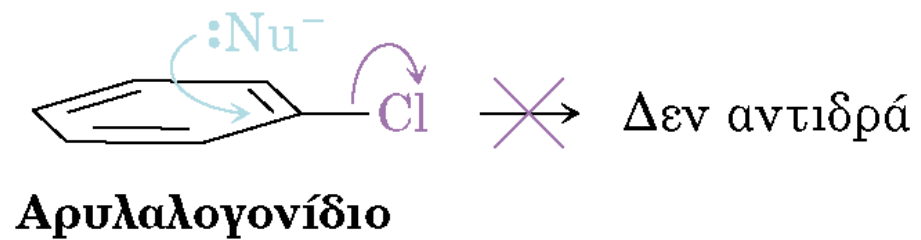
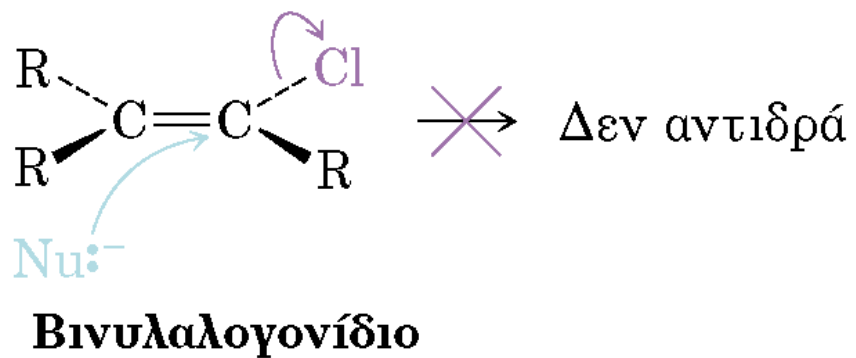
Σχετική	(Μέθυλο)	(Πρωτοταγές)	(Δευτεροταγές)	(Νεοπέντυλο)	(Τριτοταγές)
δραστικότητα	2.000.000	40.000	500	1	<1

Περισσότερο
δραστικό



Δραστικότητα του υποστρώματος

Λιγότερο
δραστικό

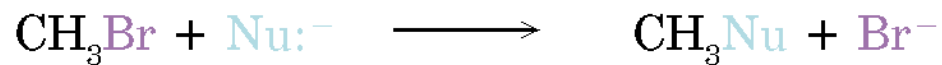




Πίνακας 11.1 Μερικές αντιδράσεις S_N2 με το βρωμομεθάνιο:



Προσβάλλον πυρηνόφιλο		Προϊόν	
Χημικός τύπος	Ονομασία	Χημικός τύπος	Ονομασία
H ⁺	Υδρίδιο	CH ₄	Μεθάνιο
CH ₃ S ⁻	Μεθυλοθειολικό ανιόν	CH ₃ SCH ₃	Διμεθυλο σουλφίδιο
HS ⁻	Υδροσουλφιδικό ανιόν	HSCH ₃	Μεθανοθειόλη
N≡C ⁻	Κυανιούχο ανιόν	N≡CCH ₃	Ακετονιτρίλιο
I ⁻	Ιωδιούχο ιόν	ICH ₃	Ιωδομεθάνιο
HO ⁻	Υδροξείδιο	HOCH ₃	Μεθανόλη
CH ₃ O ⁻	Μεθοξείδιο	CH ₃ OCH ₃	Διμεθυλαιθέρας
N=N=N ⁻	Αζίδιο	N ₃ CH ₃	Αζιδομεθάνιο
Cl ⁻	Χλωριούχο ιόν	ClCH ₃	Χλωρομεθάνιο
CH ₃ CO ₂ ⁻	Οξικό ανιόν	CH ₃ CO ₂ CH ₃	Οξικό μεθύλιο
H ₃ N:	Αμμωνία	H ₃ N ⁺ CH ₃ Br ⁻	Βρωμιούχο μεθυλαμμώνιο
(CH ₃) ₃ N:	Τριμεθυλαμίνη	(CH ₃) ₃ N ⁺ CH ₃ Br ⁻	Βρωμιούχο τετραμεθυλαμμώνιο



Nu =	HS ⁻	CN ⁻	I ⁻	CH ₃ O ⁻	HO ⁻	Cl ⁻	NH ₃	H ₂ O
Σχετική δραστικότητα	125.000	125.000	100.000	25.000	16.000	1000	700	1

Περισσότερο
δραστικό

Δραστικότητα του πυρηνόφιλου

Λιγότερο
δραστικό

Πίνακας 11.2 Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνόφιλου χαρακτήρα.

Πυρηνόφιλο

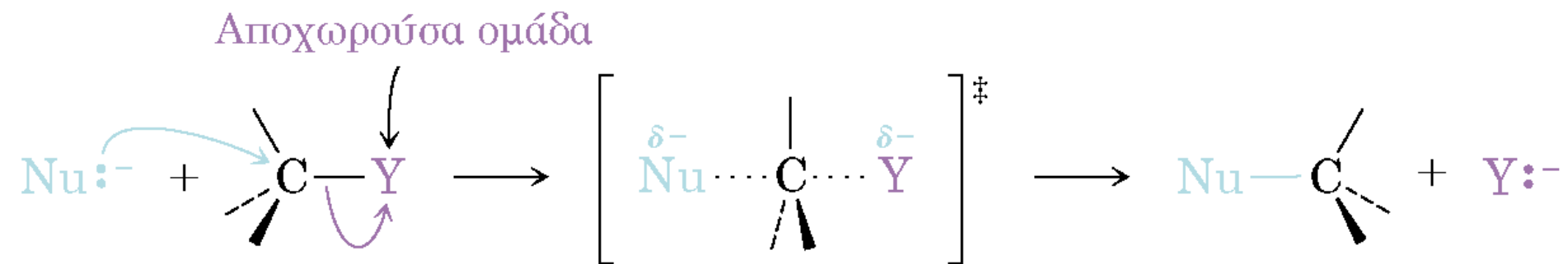
Ταχύτητα της αντίδρασης S_N2 με το CH_3Br

pK_a του συζυγούς οξέος

CH_3O^-	HO^-	$CH_3CO_2^-$	H_2O
25	16	0,3	0,001
15,5	15,7	4,7	-1,7

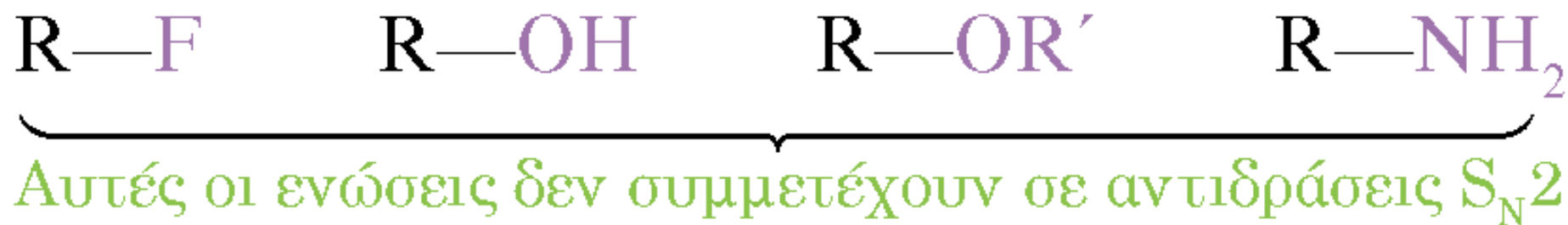
	TosO^-	I^-	Br^-	Cl^-	F^-	$\text{HO}^-, \text{H}_2\text{N}^-, \text{RO}^-$
Σχετική δραστηκότητα	60.000	30.000	10.000	200	1	~ 0
Περισσότερο δραστική						Λιγότερο δραστική

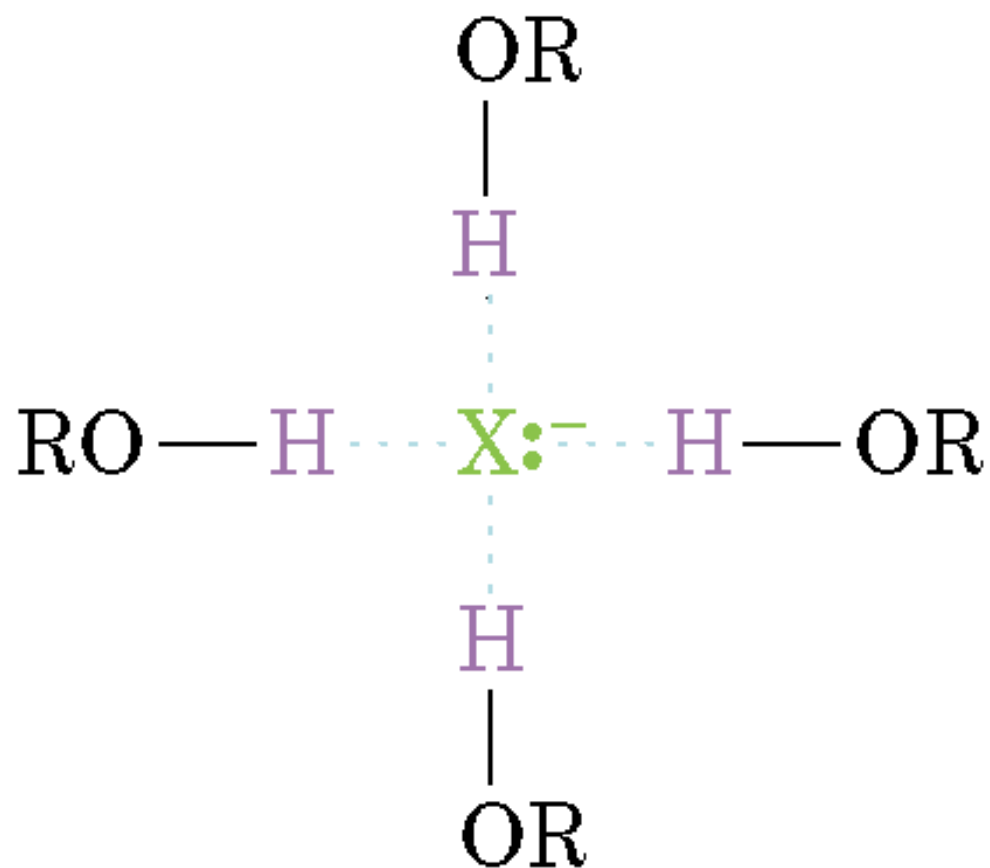
Δραστηκότητα της αποχωρούσας ομάδας



Μεταβατική κατάσταση

(Το αρνητικό φορτίο κατανέμεται μεταξύ των Nu: και Y)





Ένα επιδιαλυτωμένο ανιόν

(μειωμένος πυρηνόφιλος χαρακτήρας, οφειλόμενος σε αυξημένη σταθερότητα της βασικής κατάστασης)

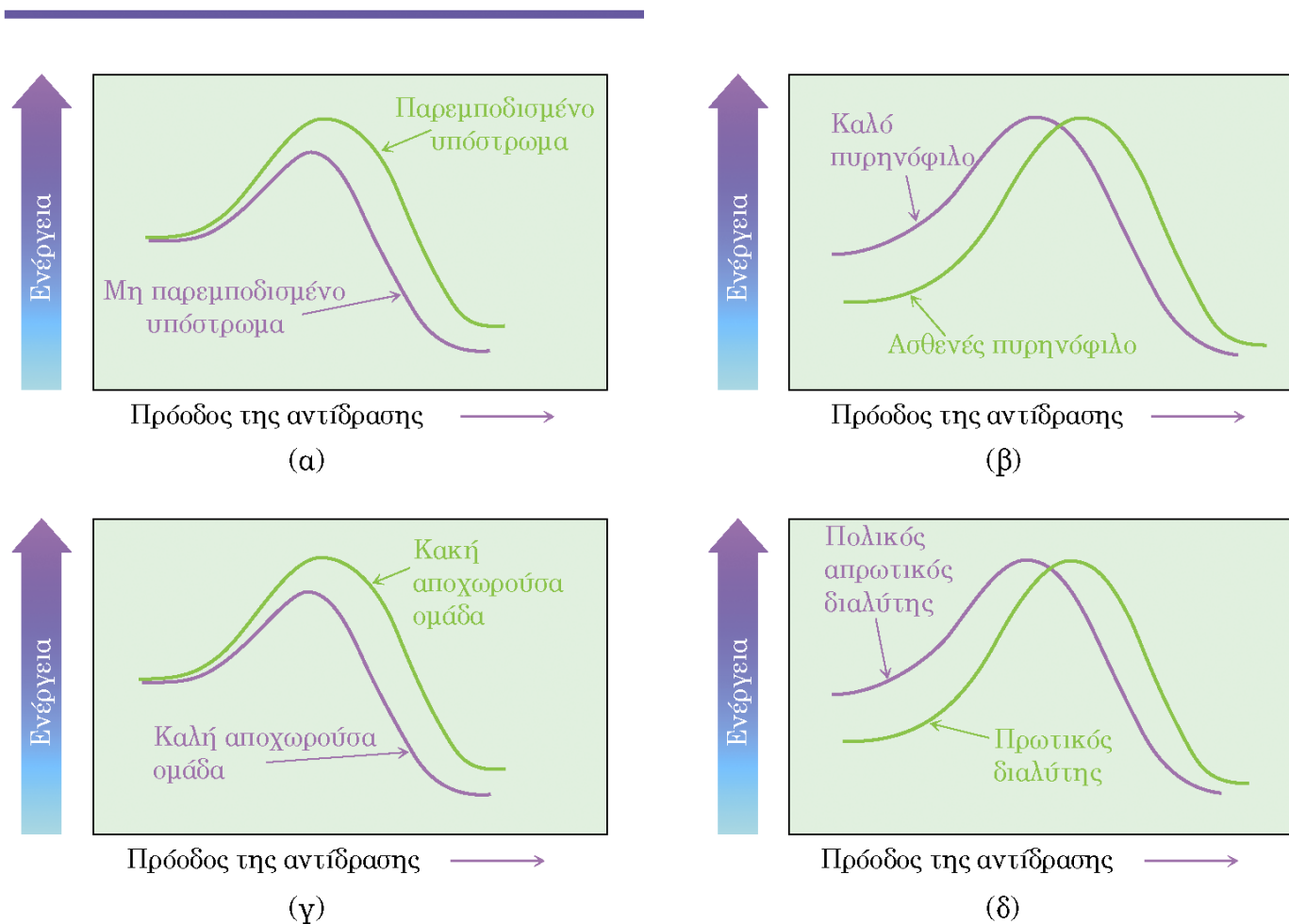


Διαλύτης =	HMPA	CH ₃ CN	DMF	DMSO	H ₂ O	CH ₃ OH
Σχετική δραστικότητα	200.000	5.000	2.800	1300	7	1

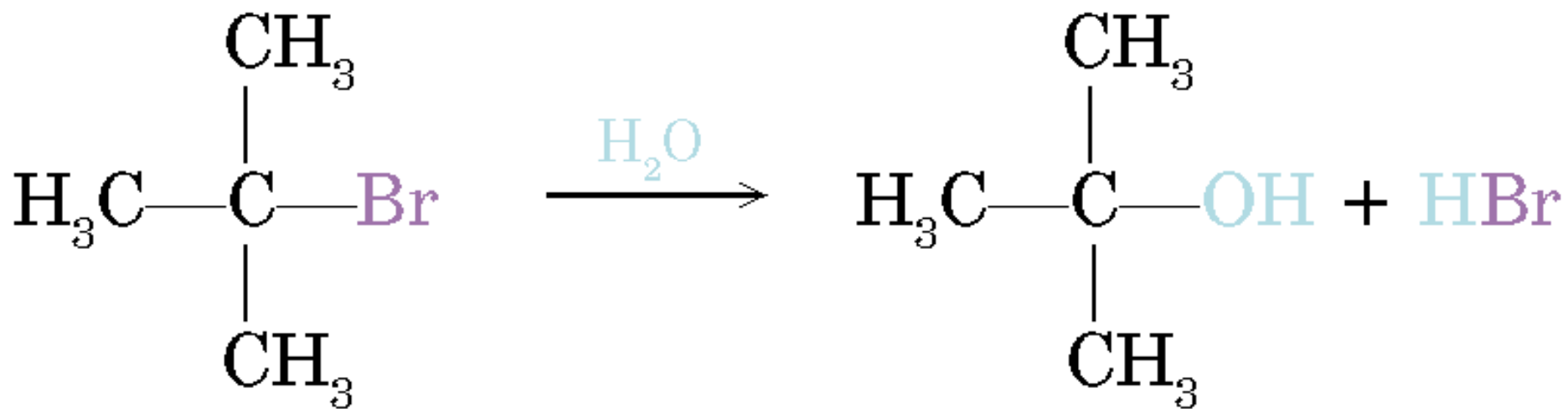
Περισσότερο
αποτελεσματικός

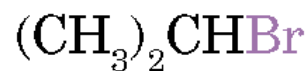
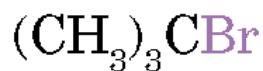
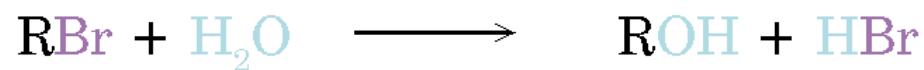


Λιγότερο
αποτελεσματικός



Σχήμα 11.7 Ενεργειακά διαγράμματα αντιδράσεων που δείχνουν τις επιδράσεις (α) της δομής του υποστρώματος, (β) του πυρηνόφιλου, (γ) της αποχωρούσας ομάδας και (δ) του διαλύτη, πάνω στις ταχύτητες των αντιδράσεων S_N2 . Οι επιδράσεις του υποστρώματος και της αποχωρούσας ομάδας γίνονται αισθητές κυρίως στη μεταβατική κατάσταση. Οι επιδράσεις του πυρηνόφιλου και του διαλύτη γίνονται αισθητές κυρίως στη βασική κατάσταση των αντιδρώντων.





Σχετική
δραστηκότητα

1.200.000

12

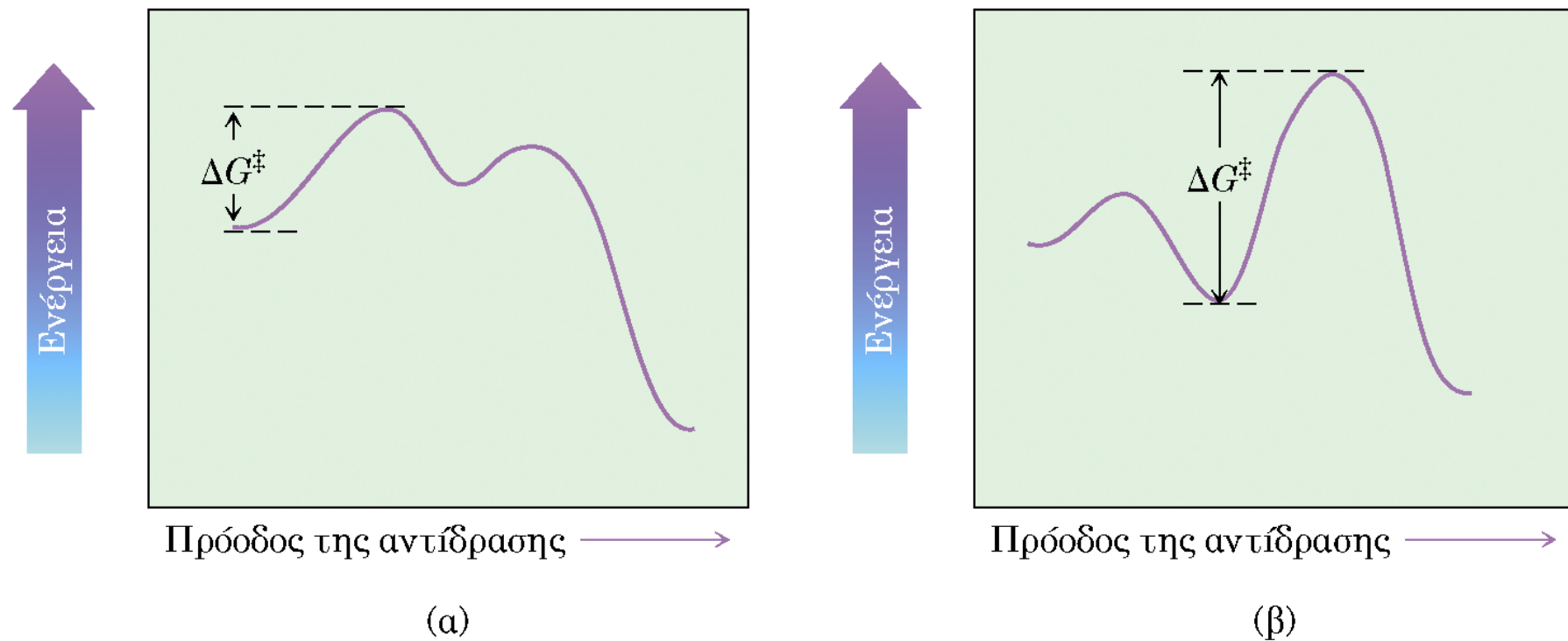
1

1

Περισσότερο
δραστικό

Δραστηκότητα

Λιγότερο
δραστικό



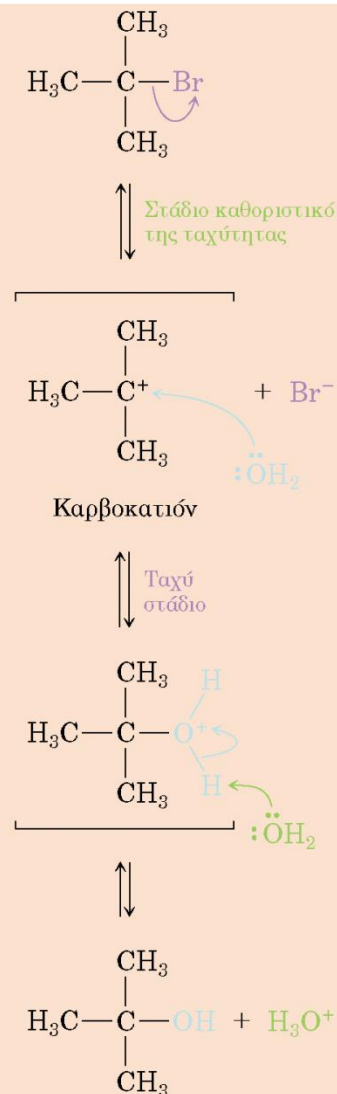
Σχήμα 11.8 Ενεργειακά διαγράμματα δύο υποθετικών αντιδράσεων. Το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας σε κάθε μια προσδιορίζεται από τη διαφορά ανάμεσα στο ενεργειακό επίπεδο ενός χαμηλού σημείου και στο ενεργειακό επίπεδο ενός υψηλού σημείου που ακολουθεί. Στην περίπτωση (α) το καθοριστικό της ταχύτητας είναι το πρώτο στάδιο· στην περίπτωση (β) καθοριστικό της ταχύτητας είναι το δεύτερο στάδιο.

Η αυθόρμητη διάσπαση του αλκυλοβρωμιδίου εκδηλώνεται σε ένα αργό στάδιο –το καθοριστικό της ταχύτητας–, στο οποίο σχηματίζονται ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν και ένα ανιόν βρωμίου.

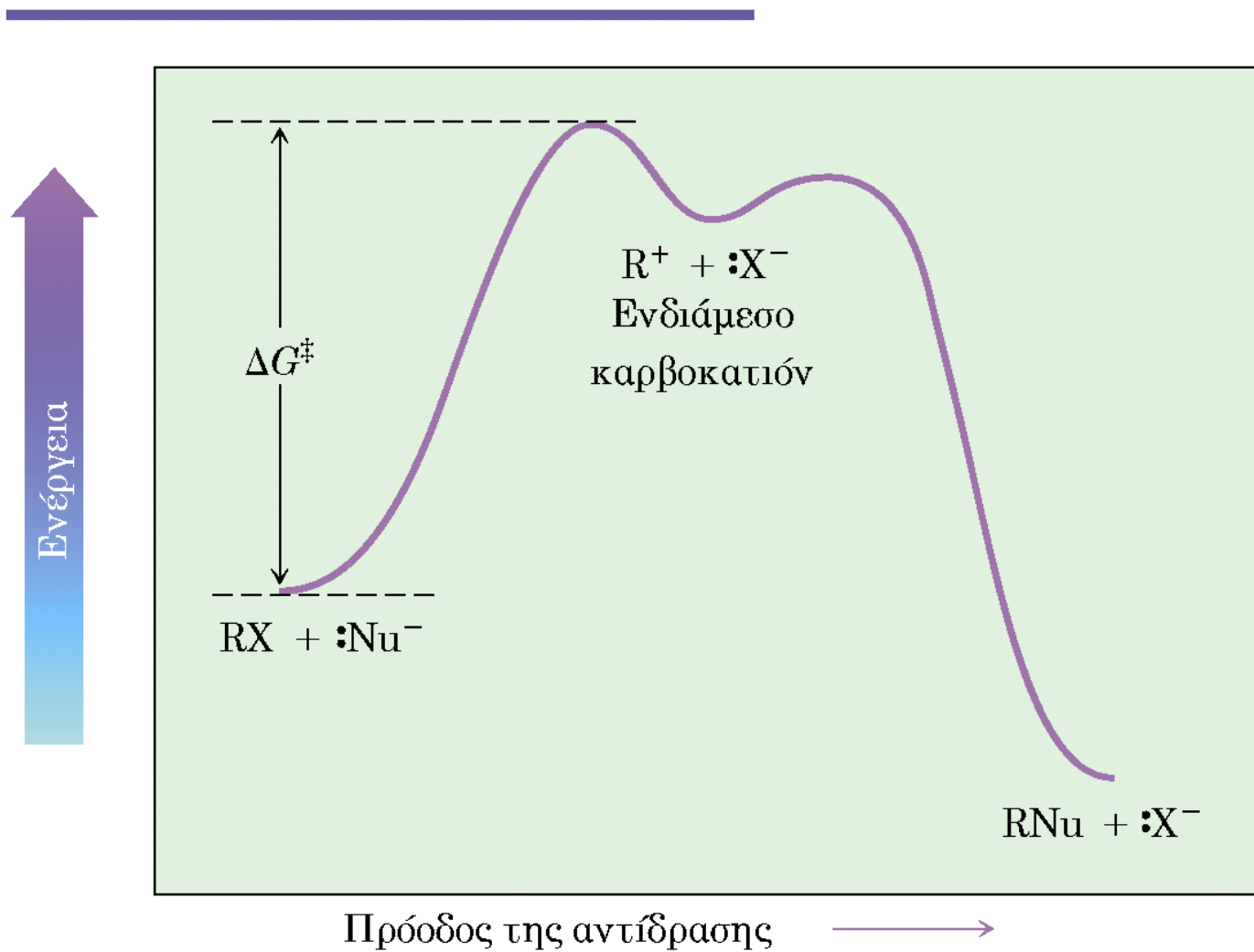
Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν αντιδρά με το νερό, που δρα ως πυρηνόφιλο, σε ένα ταχύ στάδιο, σχηματίζοντας ως προϊόν πρωτονιωμένη αλκοόλη.

Η απώλεια ενός πρωτονίου από την πρωτονιωμένη αλκοόλη σχηματίζει κατόπιν το τελικό προϊόν, την ουδέτερη αλκοόλη.

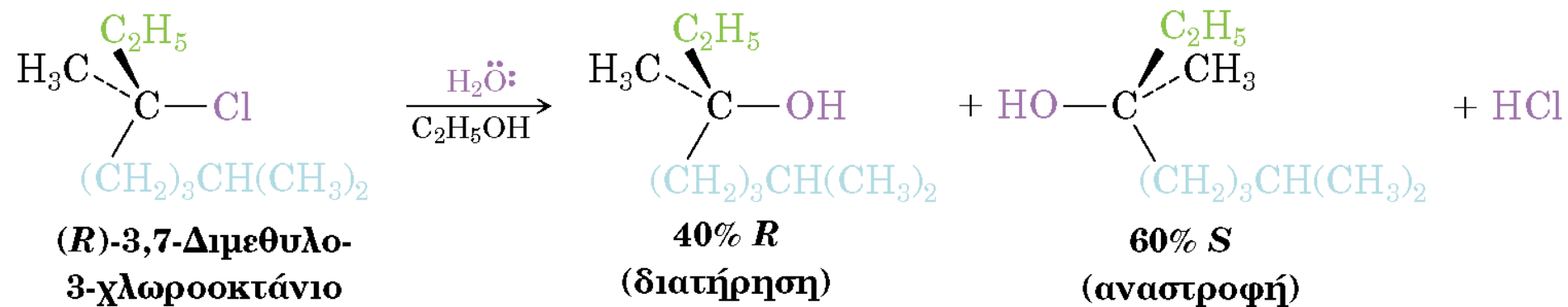
© 1984, JOHN McMURRY



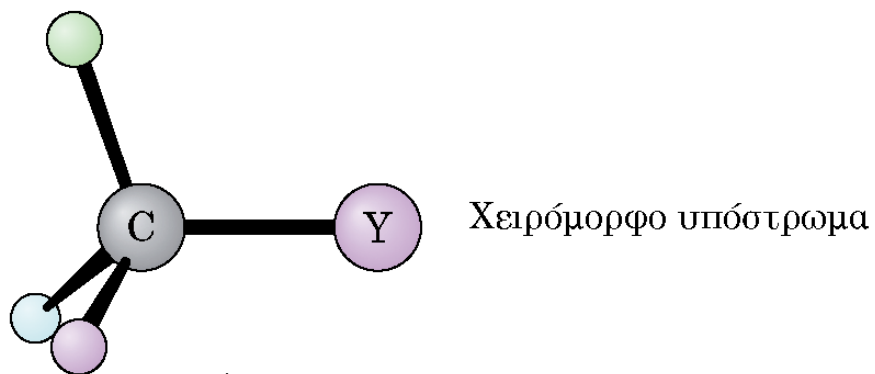
Σχήμα 11.9 Ο μηχανισμός της αντίδρασης S_N1 μεταξύ 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπανίου και H_2O . Το πρώτο από τα τρία στάδια –η αυθόρμητη, μονομοριακή διάσπαση του αλκυλοβρωμιδίου προς σχηματισμό καρβοκατιόντος– είναι εκείνο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.



Σχήμα 11.10 Ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης S_N1 . Το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας είναι η αυθόρμητη διάσπαση του αλκυλαλογονιδίου.

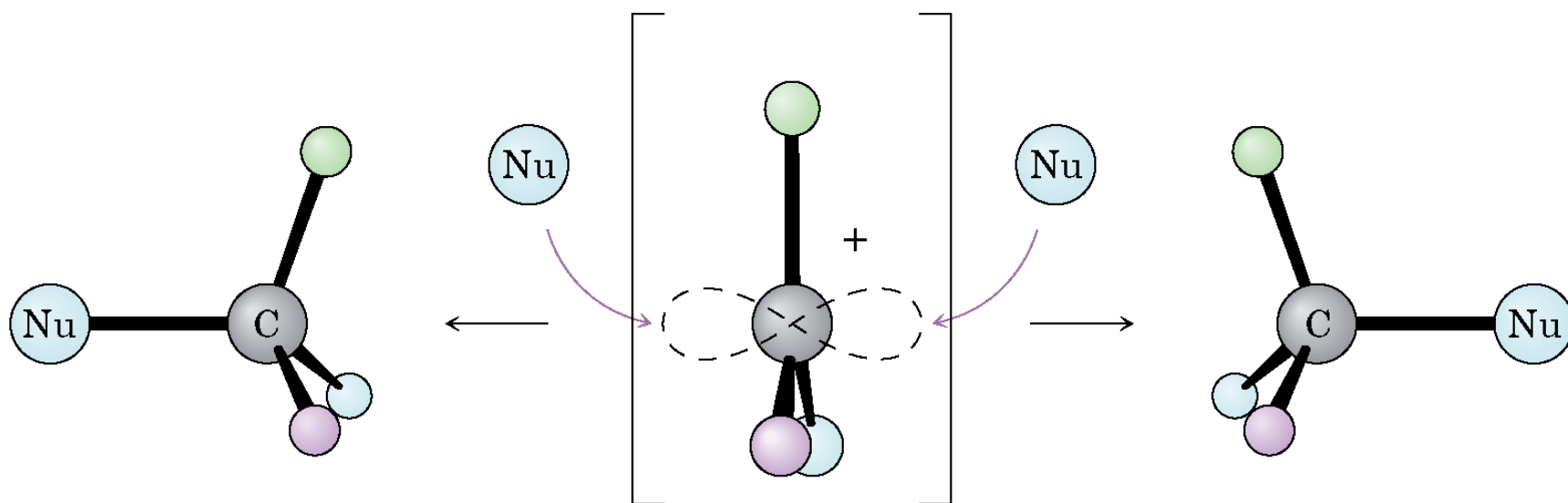


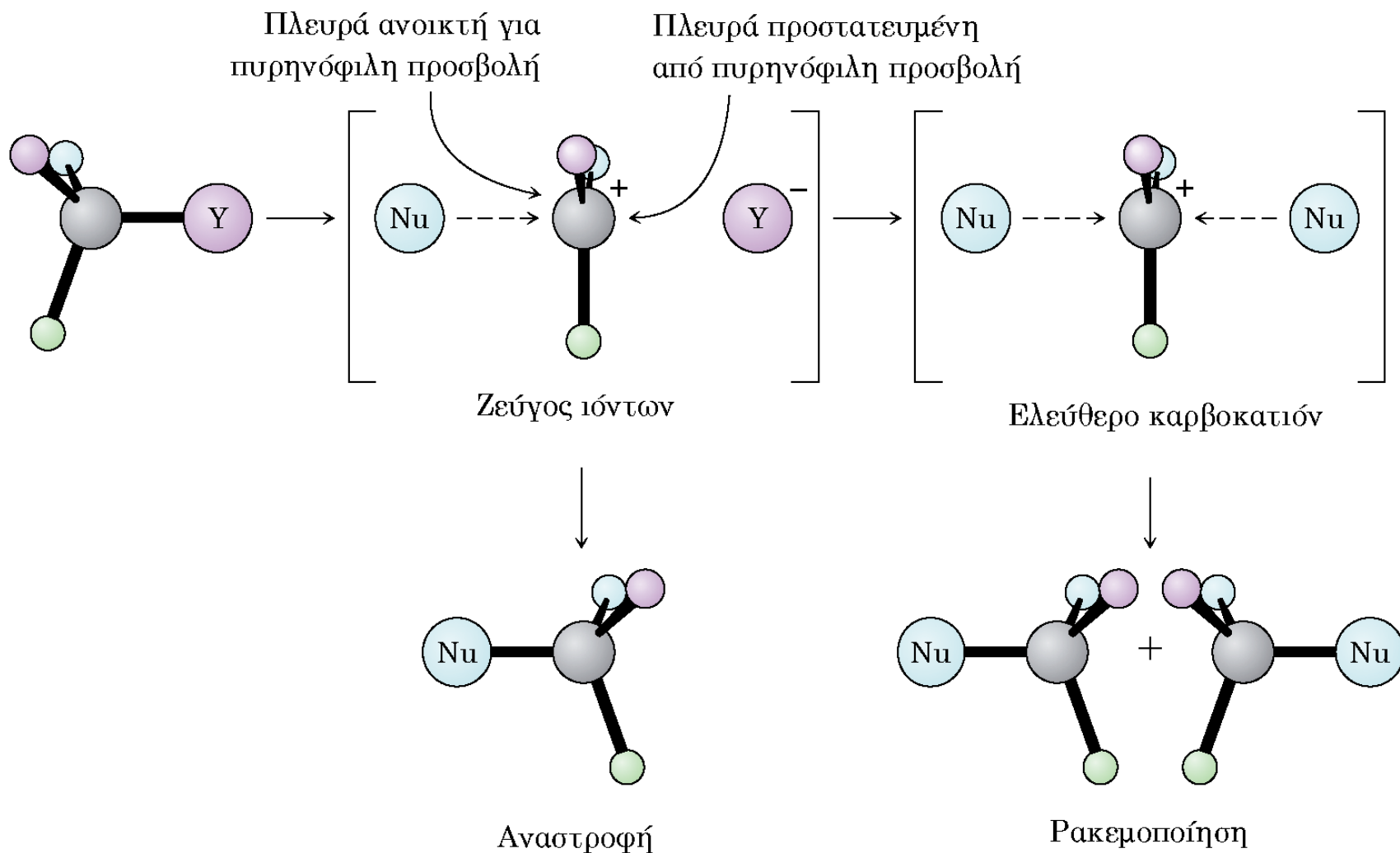
Σχήμα 11.11 Στερεοχημεία της αντίδρασης S_N1 . Από ένα οπτικώς ενεργό αντιδρών σχηματίζεται ένα ρακεμικό προϊόν.



Διάσπαση

A downward-pointing arrow indicates the dissociation step of the reaction.

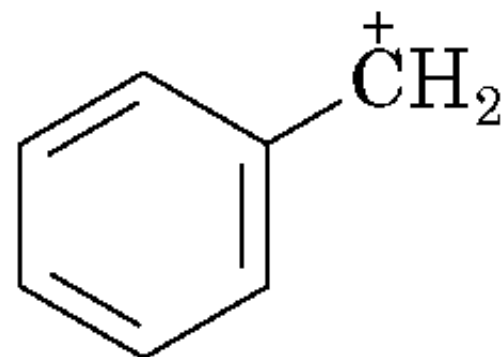




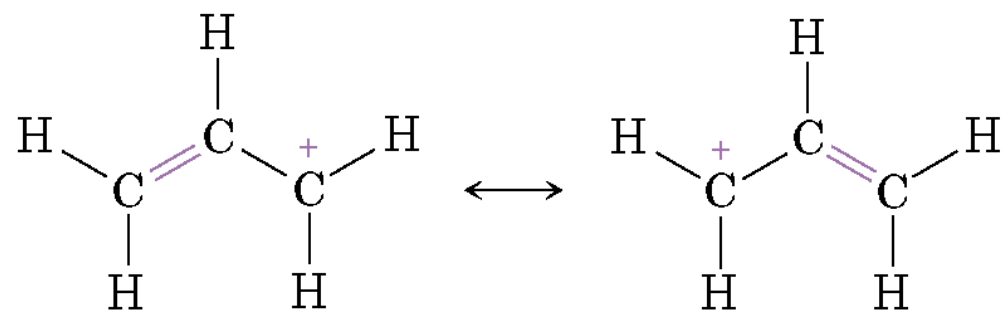
Σχήμα 11.12 Η πρόταση σχηματισμού ζευγών ιόντων στις αντιδράσεις S_N1 . Η αποχωρούσα ομάδα προστατεύει τη μια πλευρά του σχηματιζόμενου ενδιάμεσου καρβοκατιόντος από την προσβολή του πυρηνόφιλου, οδηγώντας κατά συνέπεια σε μερική αναστροφή απεικόνισης και όχι σε πλήρη ρακεμοποίηση.



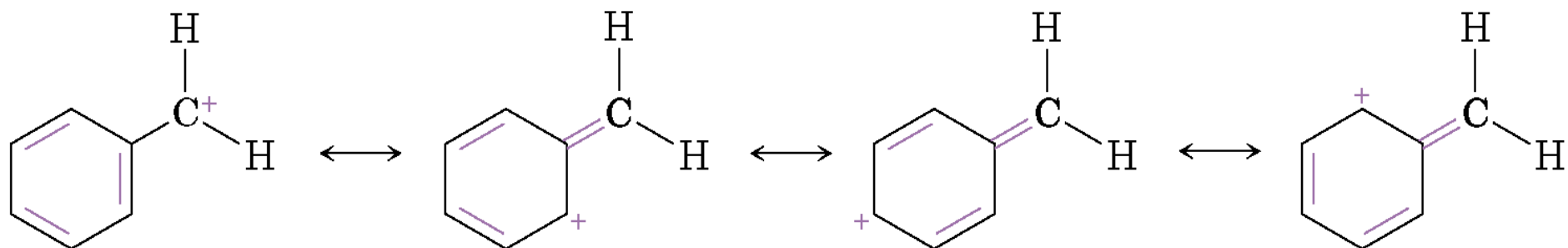
Αλλυλικό καρβοκατιόν



Βενζυλικό καρβοκατιόν

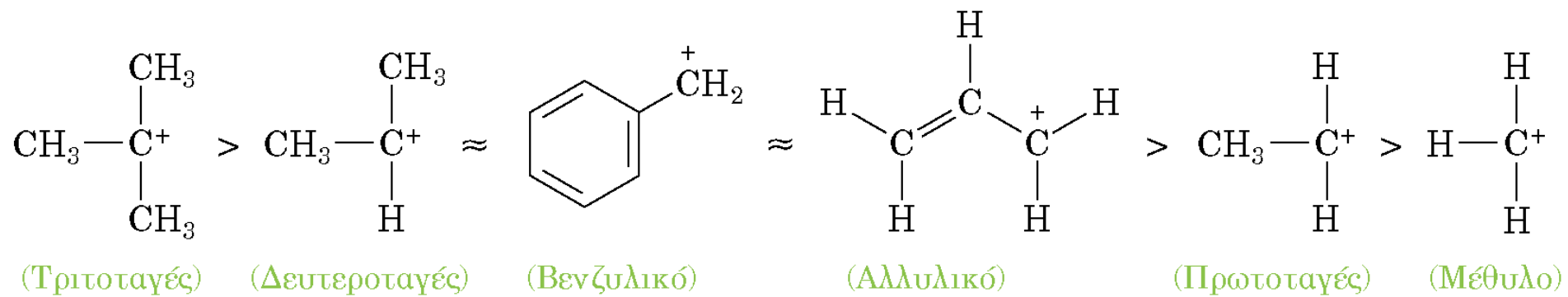


Αλλυλικό καρβοκατιόν



Βενζυλικό καρβοκατιόν

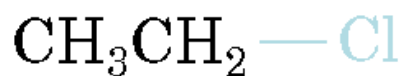
Σχήμα 11.13 Δομές συντονισμού του αλλυλικού και του βενζυλικού καρβοκατιόντος.



Σταθερότερο

Σταθερότητα

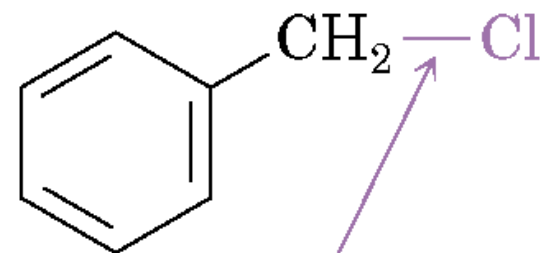
Ασταθέστερο



338 kJ/mol
(81 kcal/mol)



289 kJ/mol
(69 kcal/mol)



293 kJ/mol
(70 kcal/mol)



Περισσότερο
δραστική



Λιγότερο
δραστική

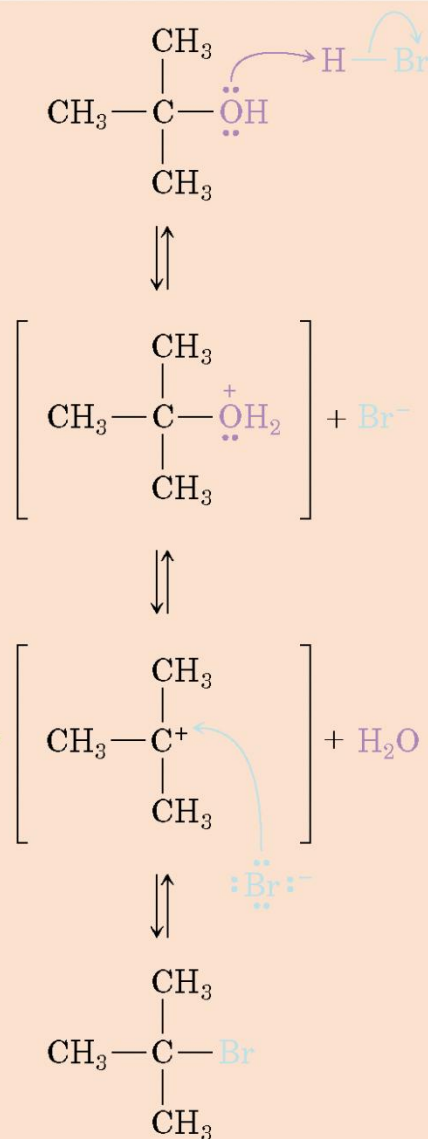
Η ομάδα $-OH$ αρχικά πρωτονιώνεται από το HBr .

Η αυθόρμητη διάσπαση της πρωτονιωμένης αλκοόλης συμβαίνει σε ένα βραδύ στάδιο, καθοριστικό της ταχύτητας, σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν και νερό.

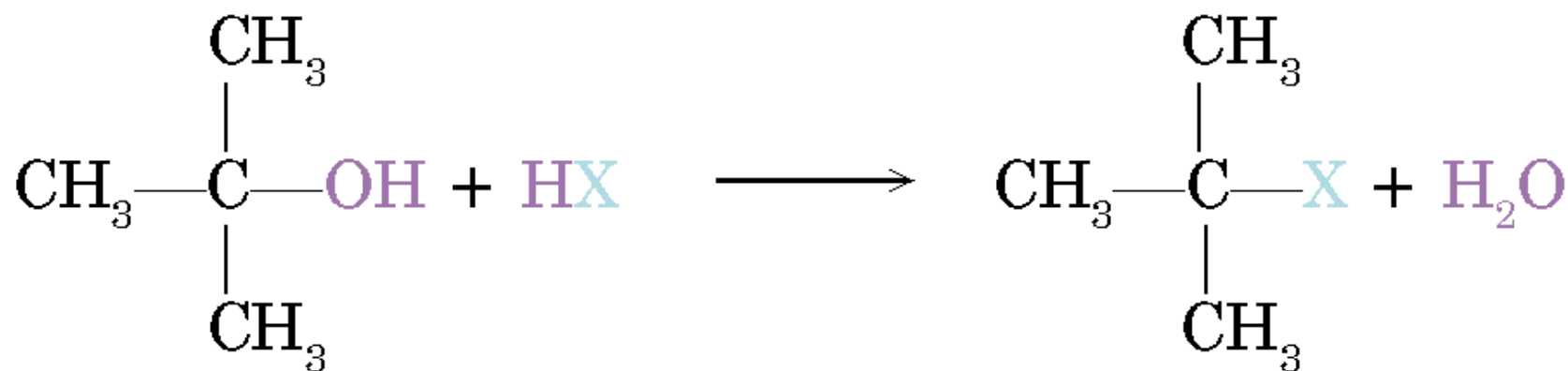
Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν αντιδρά με το ανιόν του βρωμίου σε ένα ταχύ στάδιο, σχηματίζοντας το ουδέτερο προϊόν υποκατάστασης.

© 1984, JOHN McMURRY

Καρβοκατιόν

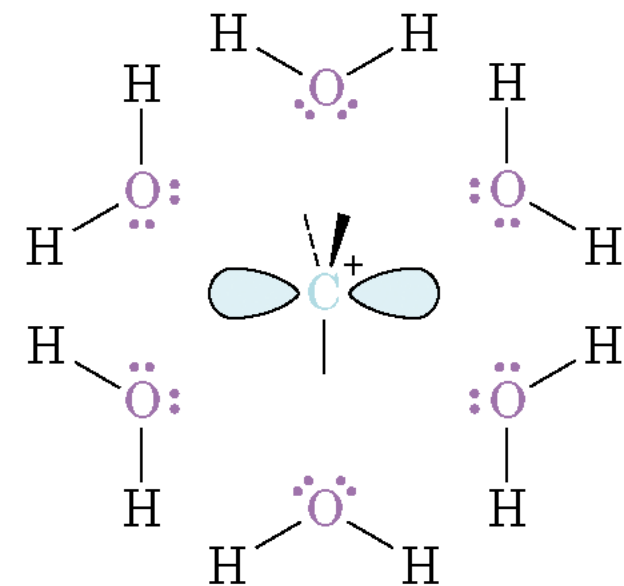


Σχήμα 11.14 Ο μηχανισμός της αντίδρασης S_N1 μιας τριτοταγούς αλκοόλης με HBr , προς σχηματισμό αλκυλαλογονιδίου. Αποχωρούσα ομάδα είναι το ουδέτερο νερό.



2-Μεθυλο-2-προπανόλη

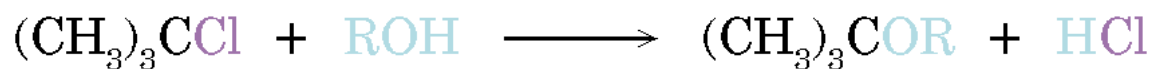
(ίδια ταχύτητα για X=Cl, Br, I)



Σχήμα 11.15 Επιδιαλύτωση ενός καρβοκατιόντος από το νερό. Τα ηλεκτρονικά πλούσια άτομα οξυγόνου των μορίων του διαλύτη προσανατολίζονται γύρω από το θετικά φορτισμένο καρβοκατιόν και το σταθεροποιούν.

Πίνακας 11.3 Διηλεκτρικές σταθερές μερικών συνηθισμένων διαλυτών.

<i>Ονομασία</i>	<i>Διηλεκτρική σταθερά</i>	<i>Ονομασία</i>	<i>Διηλεκτρική σταθερά</i>
<i>Απρωτικοί διαλύτες</i>		<i>Πρωτικοί διαλύτες</i>	
Εξάνιο	1,9	Οξικό οξύ	6,2
Βενζόλιο	2,3	Αιθανόλη	24,3
Διαιθυλαιθέρας	4,3	Μεθανόλη	33,6
Χλωροφόρμιο	4,8	Φορμικό οξύ	58,0
Εξαμεθυλοφωσφοραμίδιο (HMPA)	30	Νερό	80,4
Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)	38		
Διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)	48		



Νερό

80% υδατική
αιθανόλη

40% υδατική
αιθανόλη

Αιθανόλη

100.000

14.000

100

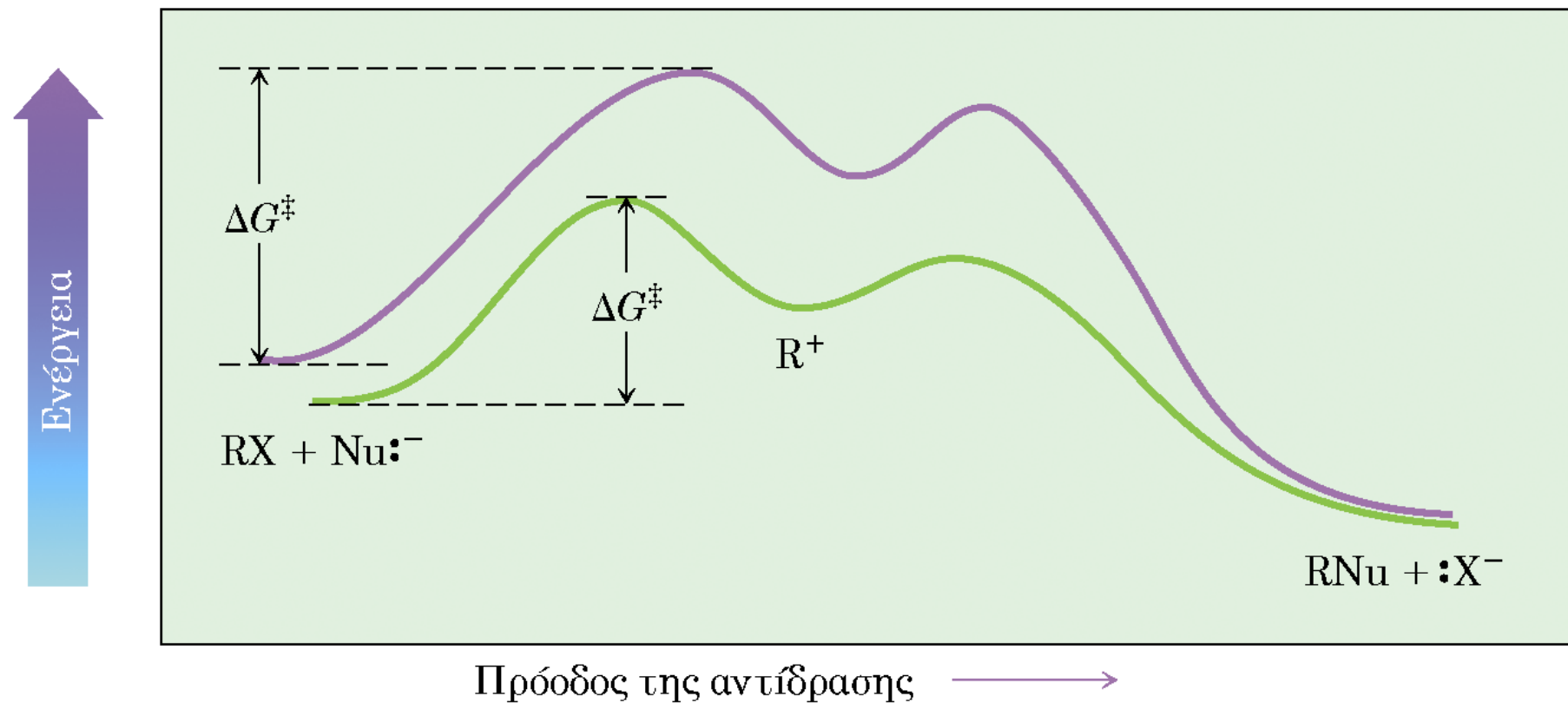
1

Σχετική
δραστηκότητα

Περισσότερο
δραστικός



Λιγότερο
δραστικός

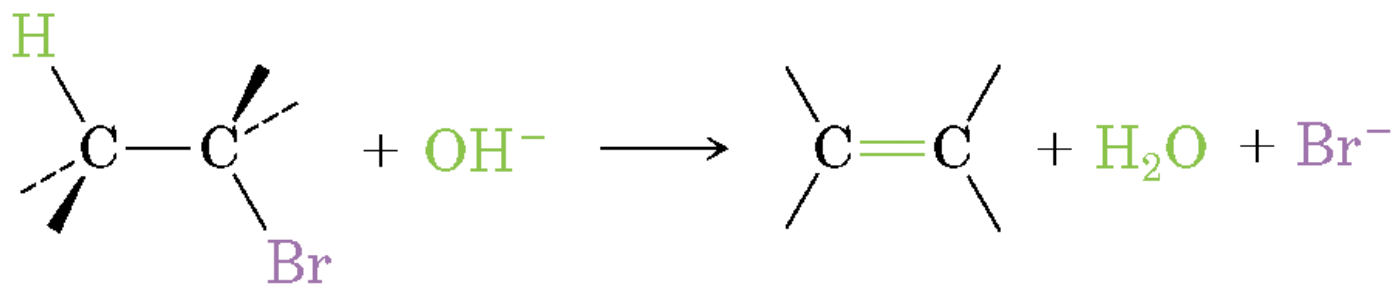


Σχήμα 11.16 Η επίδραση του διαλύτη σε μια αντίδραση S_N1 . Το ενεργειακό επίπεδο της μεταβατικής κατάστασης ελαττώνεται σημαντικά λόγω της επιδιάλυσης από έναν πρωτικό διαλύτη. (Κόκκινη καμπύλη, άπολος διαλύτης. Πράσινη καμπύλη, πολικός διαλύτης).

Υποκατάσταση



Απόσπαση



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. 18^η Διάλεξη – 05/05/2015 .

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.