



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Οργανική Χημεία I

Ενότητα: 19^η Διάλεξη – 06/05/2015

Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης
Πανεπιστήμιο Κρήτης



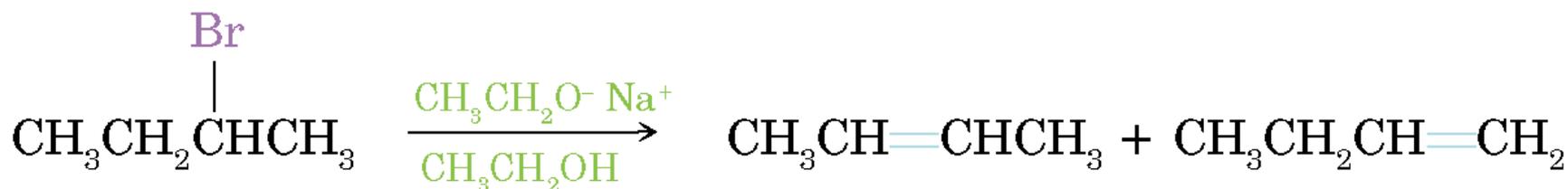
Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





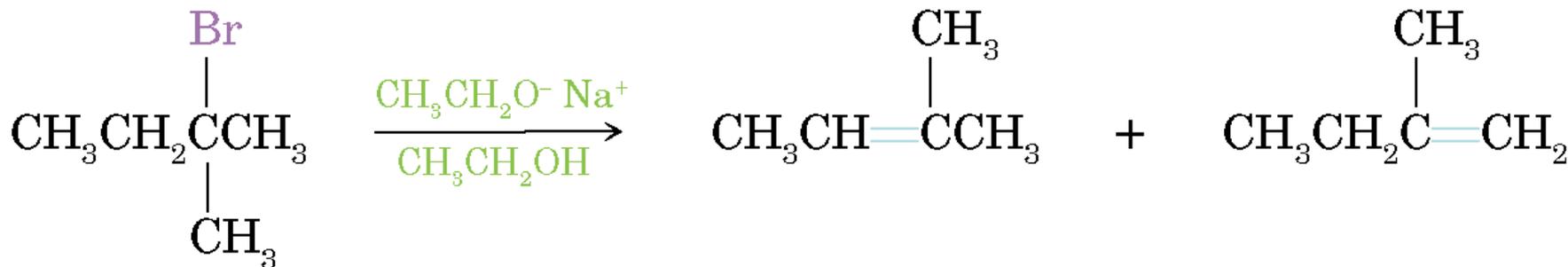
2-Βρωμοβουτάνιο

2-Βουτένιο

1-Βουτένιο

(81%)

(19%)



2-Βρωμο-2-μεθυλοβουτάνιο

2-Μεθυλο-2-βουτένιο

2-Μεθυλο-1-βουτένιο

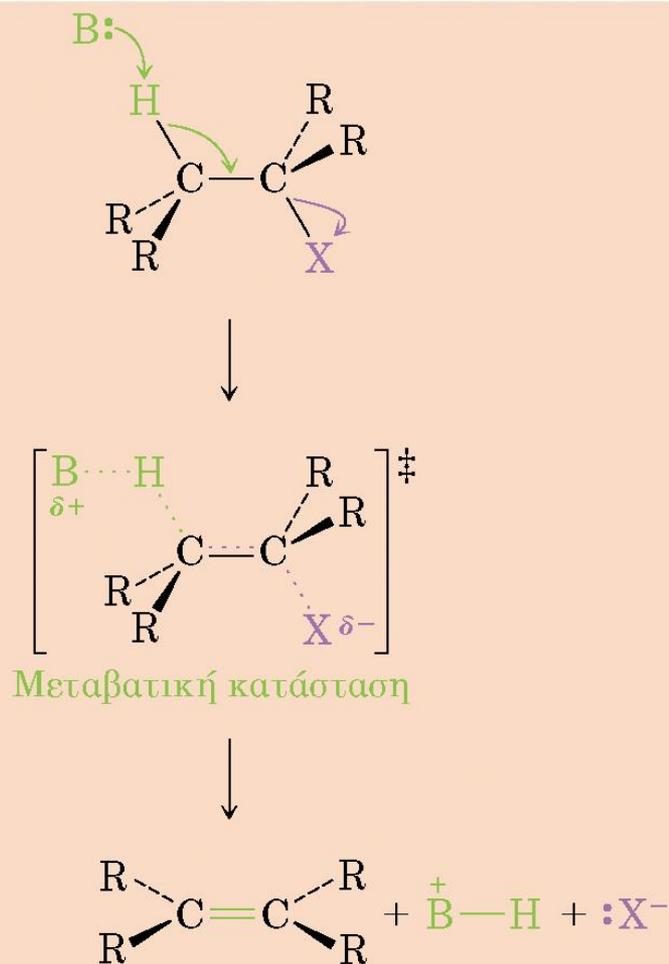
(70%)

(30%)

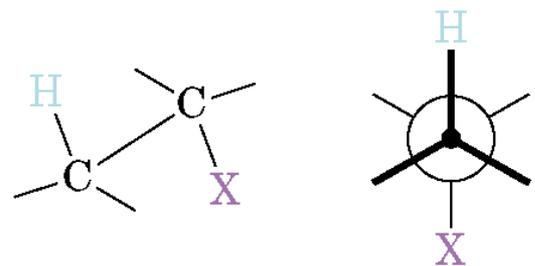
Η βάση (B:) προσβάλλει ένα γειτονικό άτομο υδρογόνου και αρχίζει να αποσπά το H, την ίδια στιγμή που αρχίζει να σχηματίζεται ο διπλός δεσμός του αλκενίου και να αποχωρεί η ομάδα X.

Το ουδέτερο αλκένιο σχηματίζεται όταν ο δεσμός C–H διασπαστεί πλήρως και η ομάδα X αποχωρήσει μαζί με το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C–X.

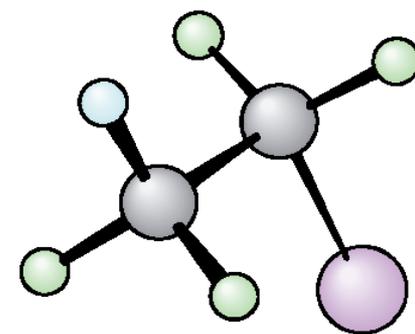
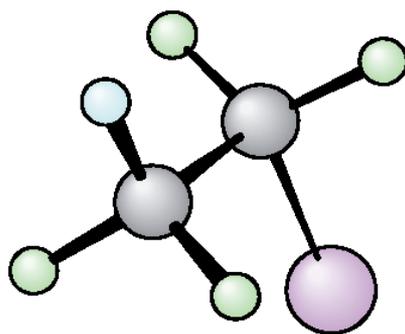
©1984, JOHN McMURRY



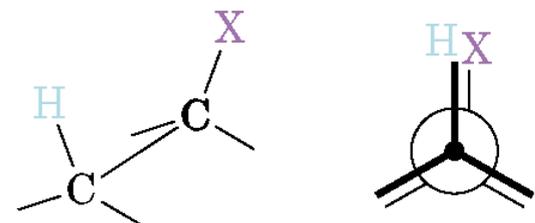
Σχήμα 11.17 Ο μηχανισμός της αντίδρασης E2 των αλκυλαλογονιδίων. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα και μόνο στάδιο, μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης, στην οποία ο διπλός δεσμός αρχίζει να σχηματίζεται την ίδια στιγμή που οι ομάδες H και X αρχίζουν να αποχωρούν.



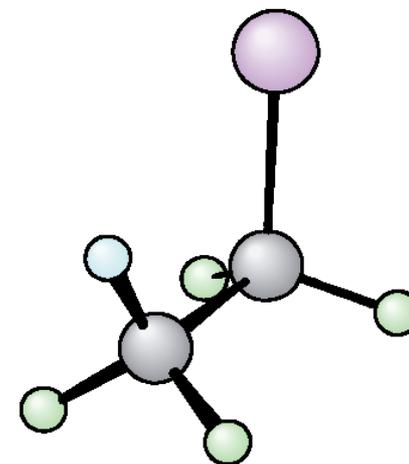
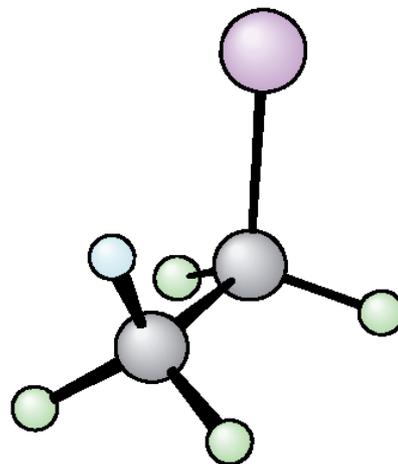
Αντι ομοεπίπεδη γεωμετρία
(διαβαθμισμένη, χαμηλότερης
ενέργειας)



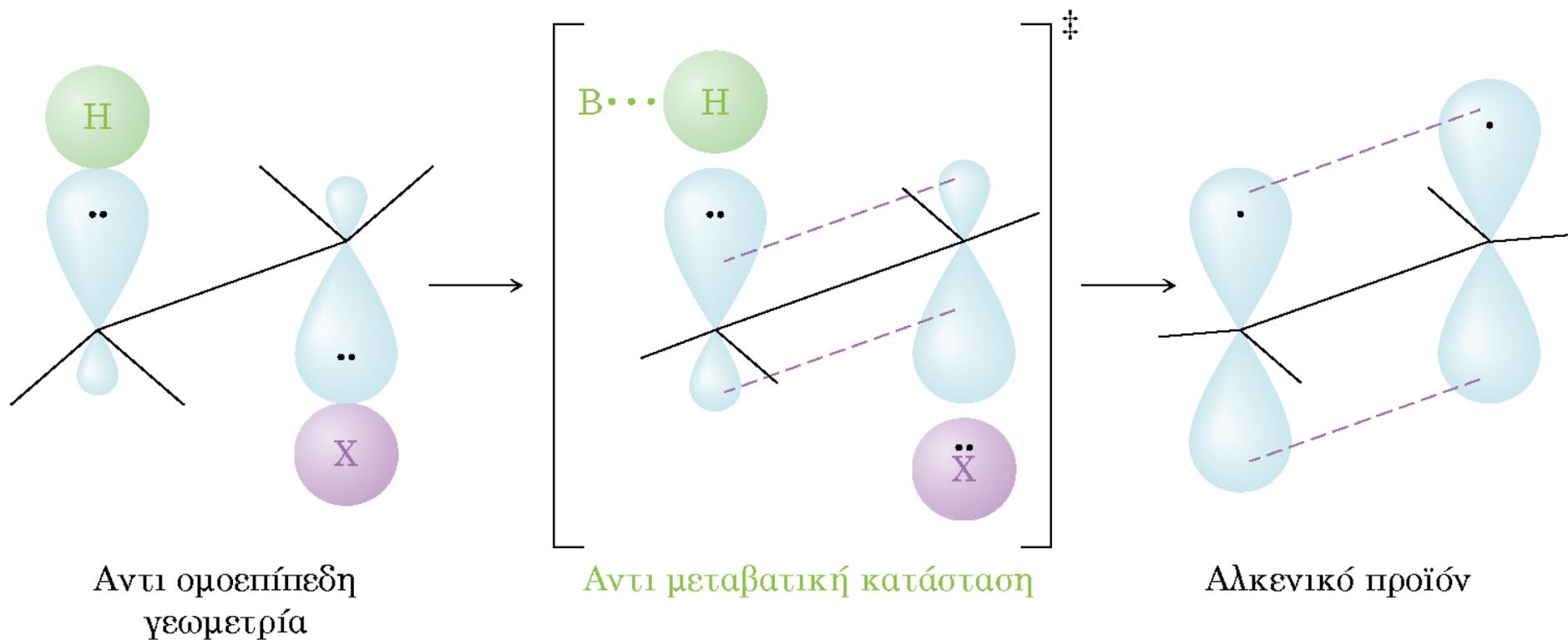
Στερεοσκοπική άποψη



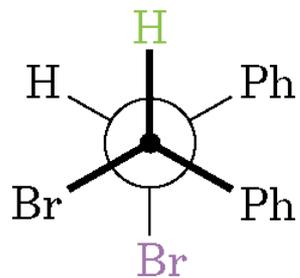
Συν ομοεπίπεδη γεωμετρία
(εκλειπτική, υψηλότερης
ενέργειας)



Στερεοσκοπική άποψη



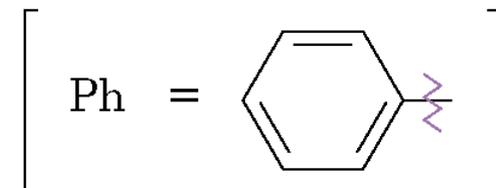
Σχήμα 11.18 Η μεταβατική κατάσταση της αντίδρασης E2 ενός αλκυλαλογονιδίου με μια βάση. Η αλληλοεπικάλυψη των αναπτυσσόμενων τροχιακών p στη μεταβατική κατάσταση προϋποθέτει ομοεπίπεδη γεωμετρία στο αντιδρών.



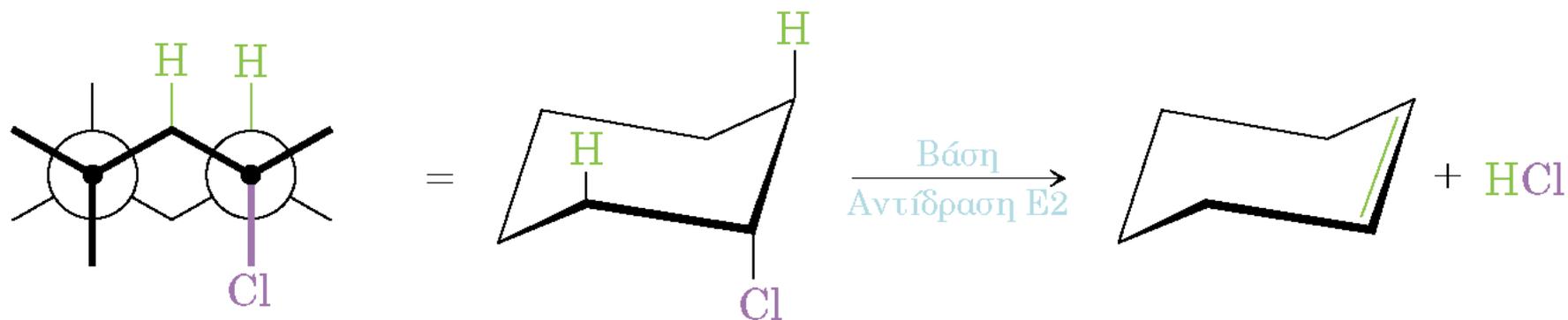
***meso*-1,2-Διβρωμο-
1,2-διφαινυλοαιθάνιο**



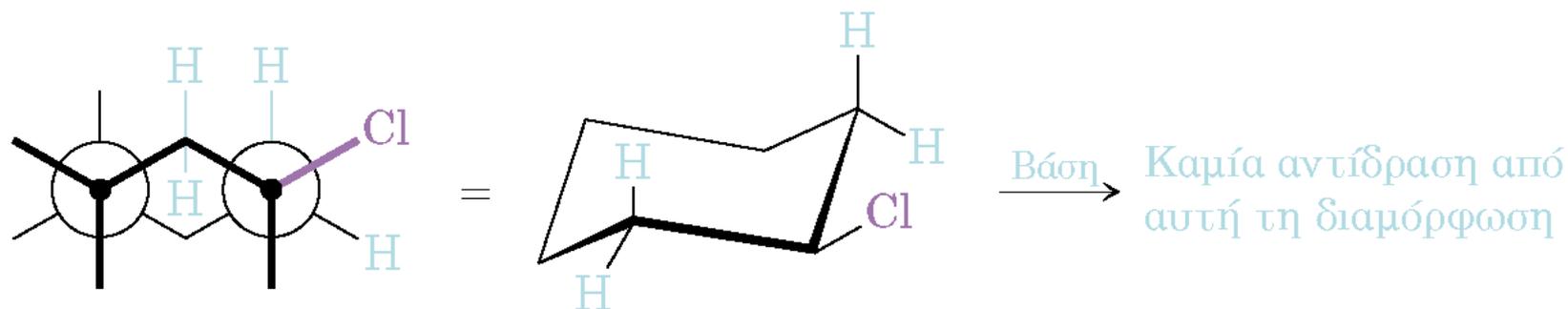
**(*E*)-1-Βρωμο-
1,2-διφαινυλοαιθυλένιο**



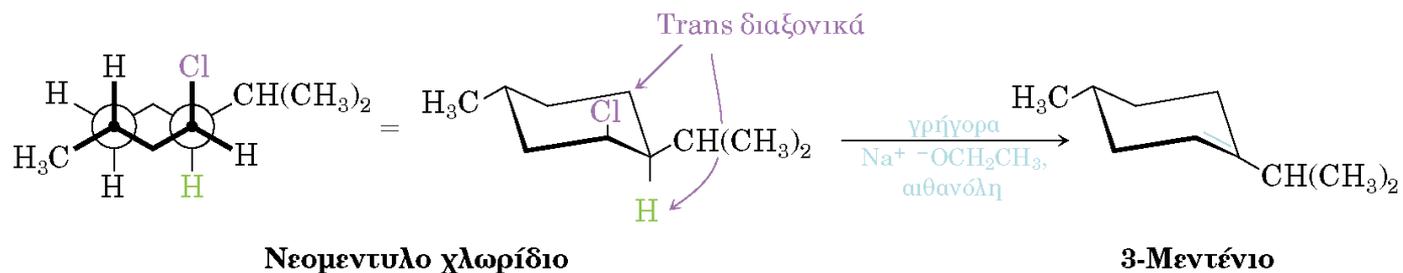
Αξονικό χλώριο: το H και το Cl είναι αντι ομοεπίπεδα



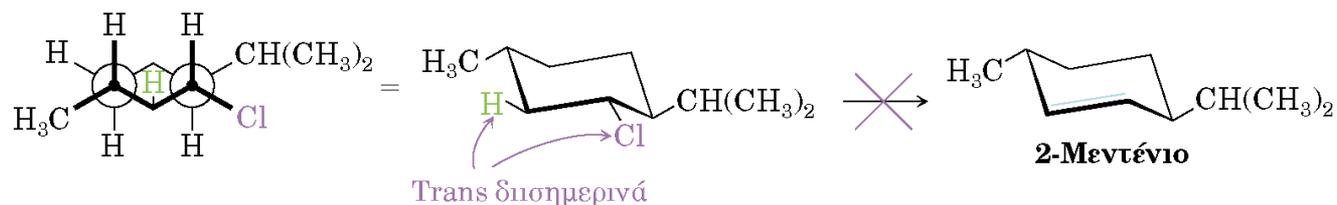
Ισημερινό χλώριο: το H και το Cl δεν είναι αντι ομοεπίπεδα



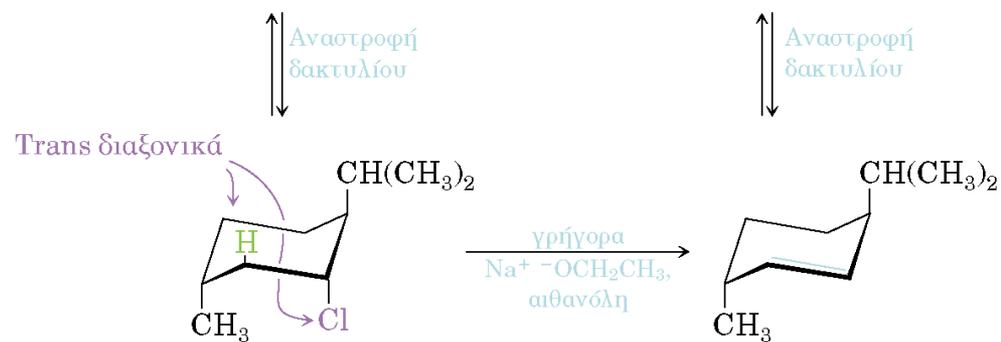
Σχήμα 11.19 Οι γεωμετρικές προϋποθέσεις της αντίδρασης E2 σε ένα κυκλοεξανικό παράγωγο. Για να είναι δυνατή η αντι ομοεπίπεδη απόσπαση, θα πρέπει και η αποχωρούσα ομάδα και το υδρογόνο να βρίσκονται σε αξονικές θέσεις.



(α)

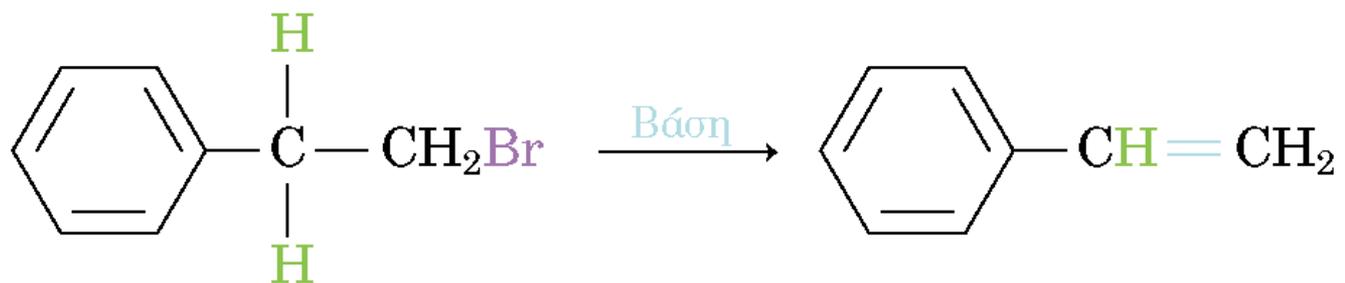


Μεντυλο χλωρίδιο

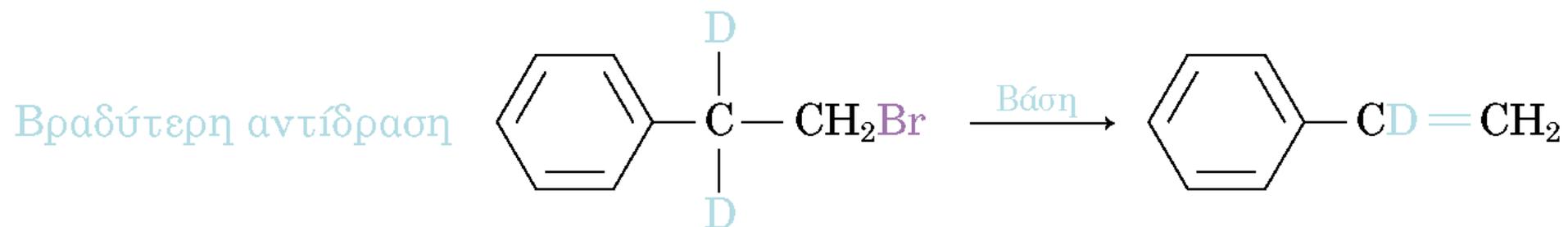


Σχήμα 11.20 Αφυδραλογόνωση του μεντυλο και του νεομεντυλο χλωριδίου. Το νεομεντυλο χλωρίδιο χάνει HCl από τη σταθερότερη διαμόρφωσή του, ενώ το μεντυλο χλωρίδιο πρέπει να υποστεί αναστροφή του δακτυλίου προτού γίνει δυνατή η απώλεια του HCl.

Ταχύτερη αντίδραση



1-Βρωμο-2-φαινυλοαιθάνιο

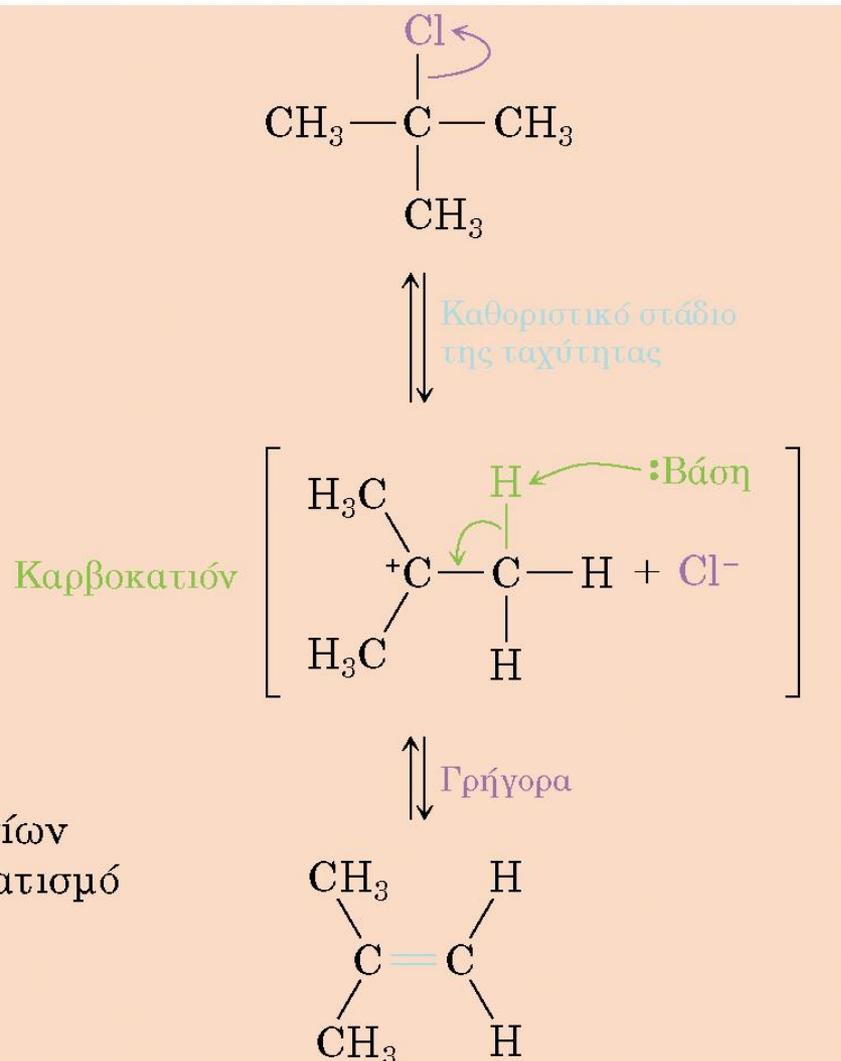


1-Βρωμο-2,2-διδευτερο-2-φαινυλοαιθάνιο

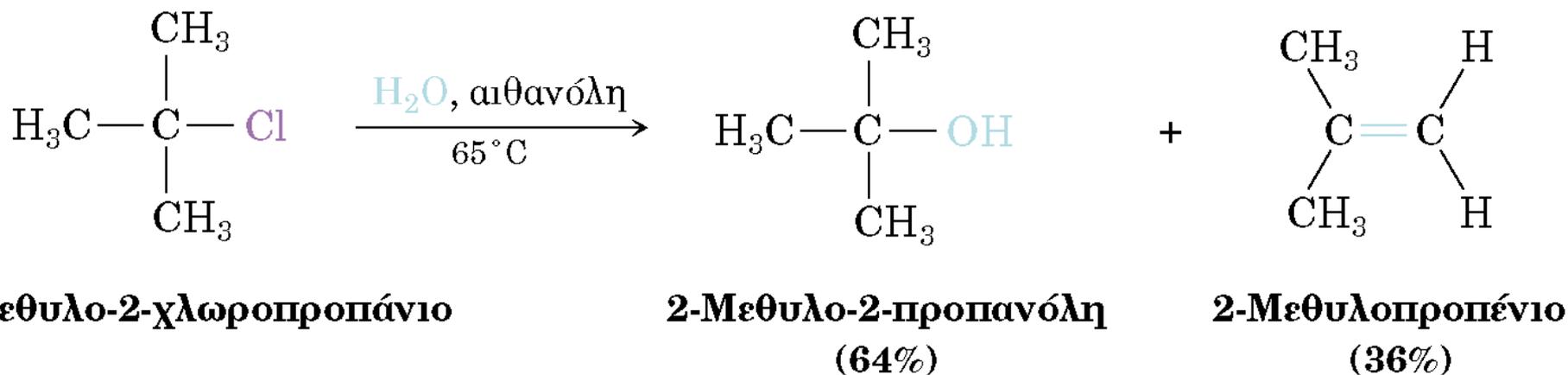
Η αυθόρμητη διάσπαση του τριτοταγούς αλκυλοχλωριδίου σχηματίζει ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν σε ένα αργό στάδιο, καθοριστικό της ταχύτητας.

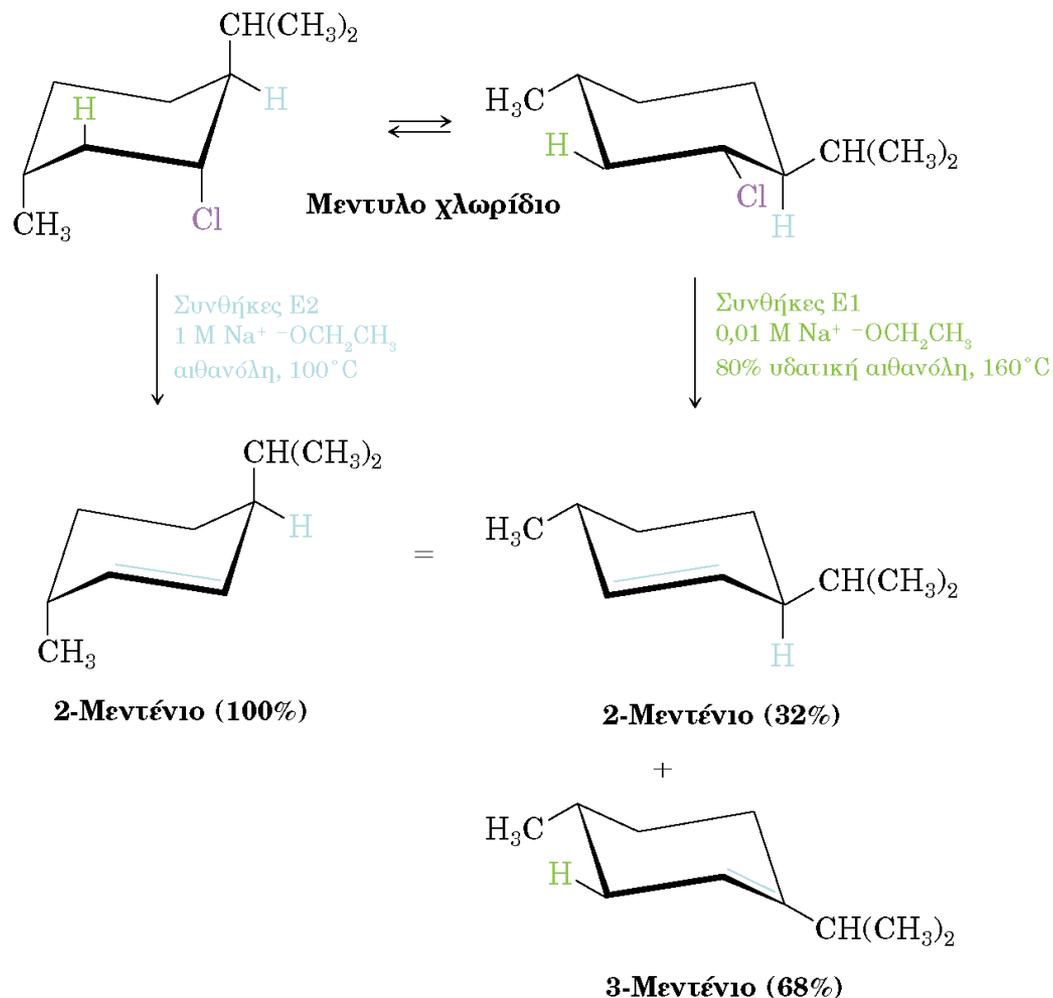
Με απώλεια ενός γειτονικού H^+ σε ένα ταχύ στάδιο σχηματίζεται το ουδέτερο αλκένιο. Το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C–H διατίθεται προς σχηματισμό του δεσμού π .

© 1984, JOHN McMURRY



Σχήμα 11.21 Ο μηχανισμός της αντίδρασης E1. Περιλαμβάνει δύο στάδια, το πρώτο από τα οποία είναι το καθοριστικό της ταχύτητας, καθώς και την παρουσία ενός ενδιάμεσου καρβοκατιόντος.

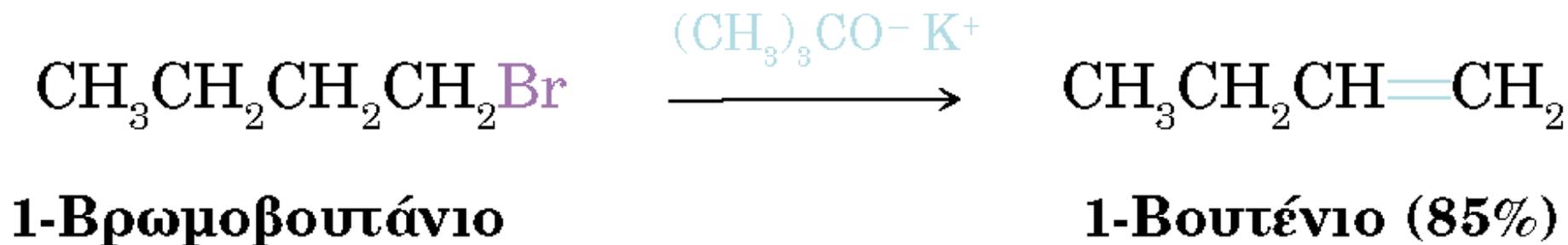
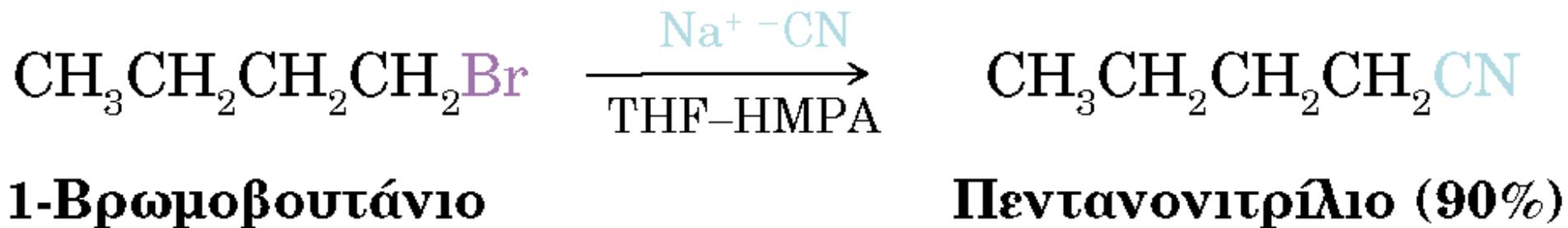


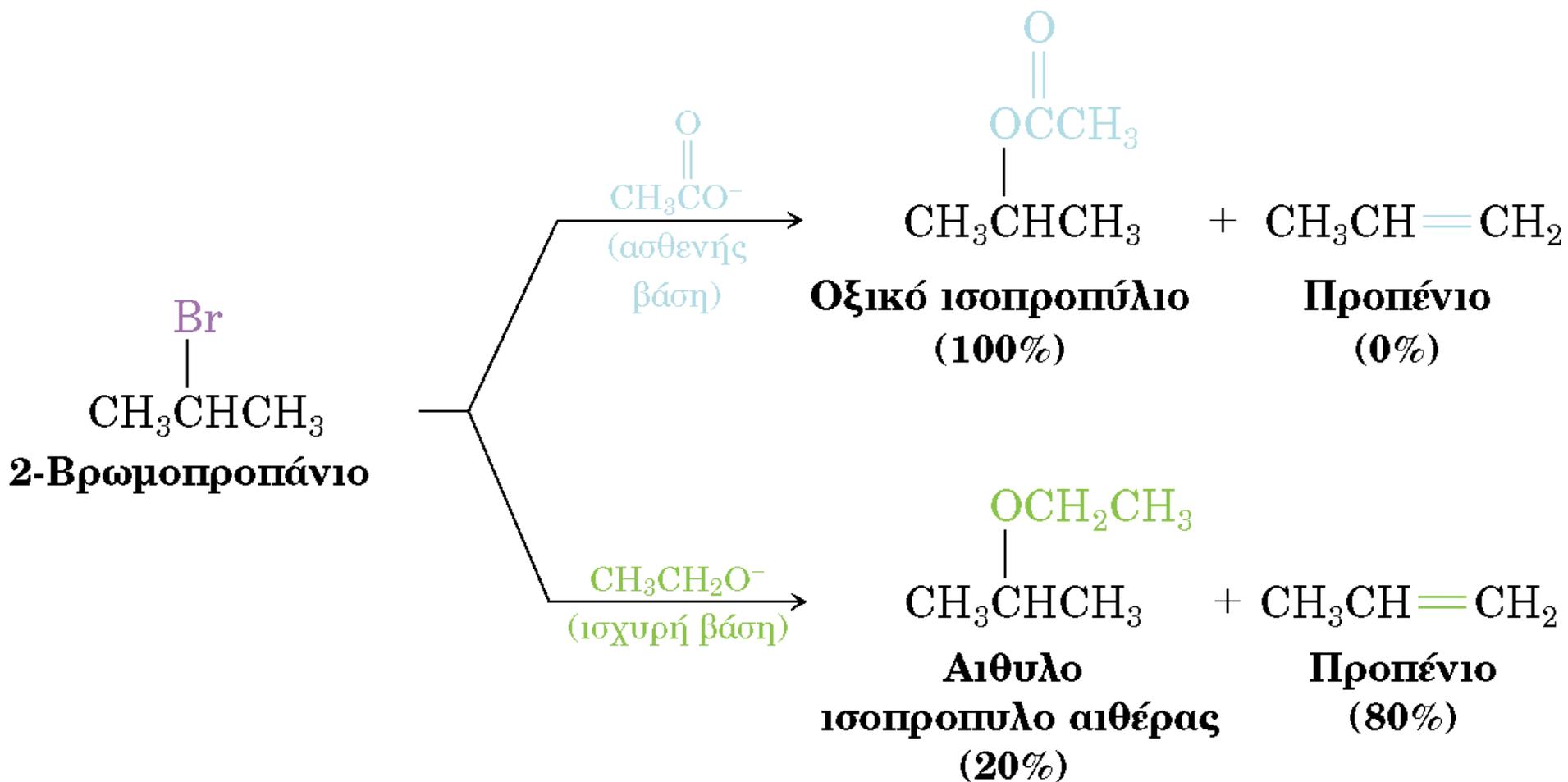


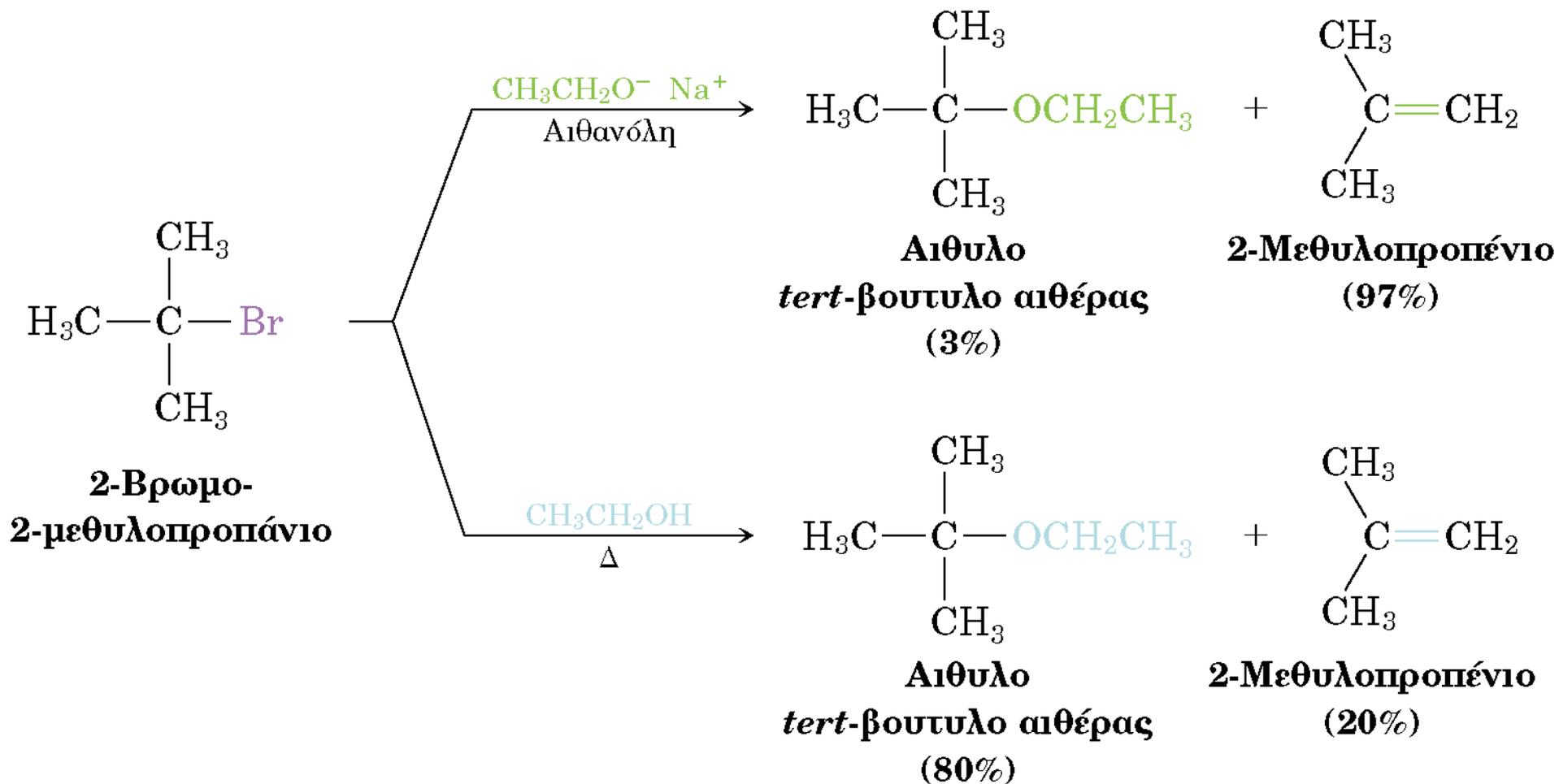
Σχήμα 11.22 Αντιδράσεις απόσπασης του μεντυλο χλωριδίου. Οι συνθήκες E2 (ισχυρή βάση σε καθαρή αιθανόλη) οδηγούν στο 2-μεντένιο, ενώ οι συνθήκες E1 (πολύ αραιή βάση σε υδατική αιθανόλη) οδηγούν σε μίγμα 2-μεντενίου και 3-μεντενίου.

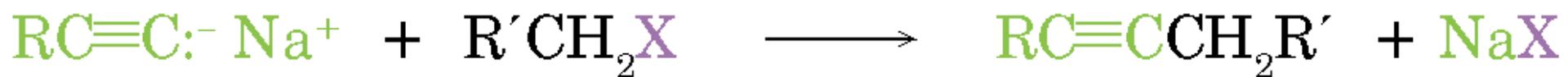
Πίνακας 11.4 Σύνοψη των αντιδράσεων υποκατάστασης και απόσπασης.

Είδος αλκυλαλογονιδίου	S _N 1	S _N 2	E1	E2
RCH ₂ X (πρωτοταγές)	Δεν πραγματοποιείται	Ευνοείται σημαντικά	Δεν πραγματοποιείται	Πραγματοποιείται με ισχυρές βάσεις
R ₂ CHX (δευτεροταγές)	Πραγματοποιείται σε βενζυλικά και αλλυλικά αλογονίδια	Λαμβάνει χώρα, ανταγωνιζόμενη την αντίδραση E2	Πραγματοποιείται σε βενζυλικά και αλλυλικά αλογονίδια	Ευνοείται με ισχυρές βάσεις
R ₃ CX (τριτοταγές)	Ευνοείται σε υδροξυλιωμένους διαλύτες	Δεν πραγματοποιείται	Λαμβάνει χώρα, ανταγωνιζόμενη την αντίδραση S _N 1	Ευνοείται με βάσεις

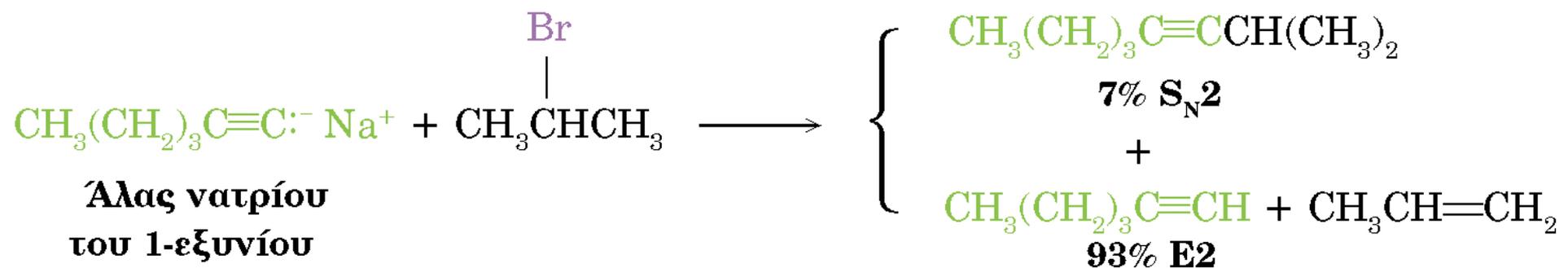




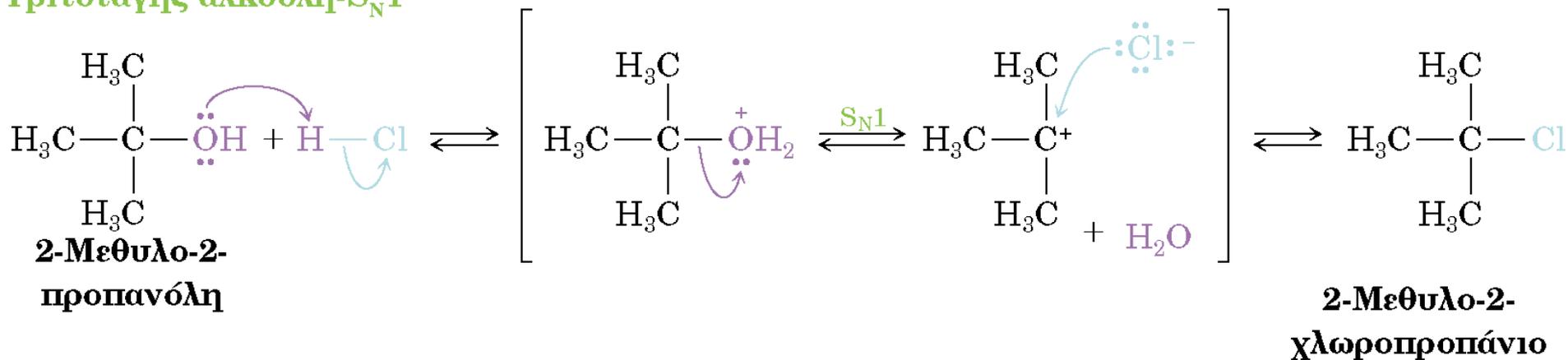




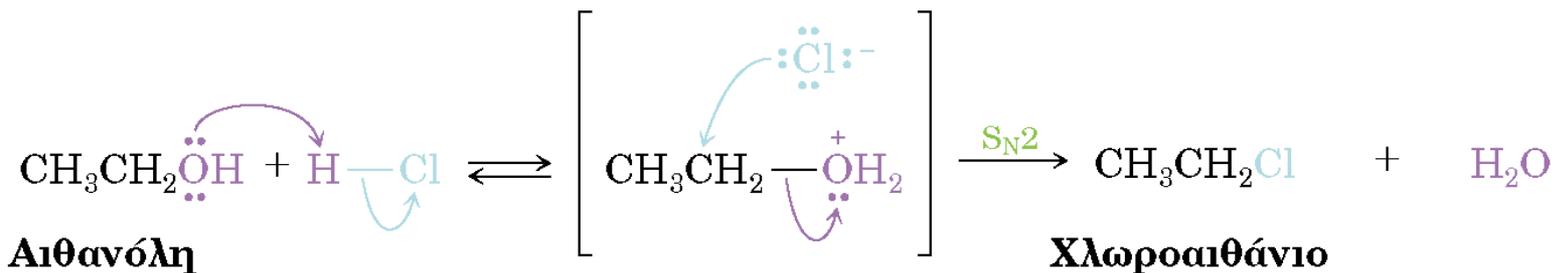
όπου $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ή OTos



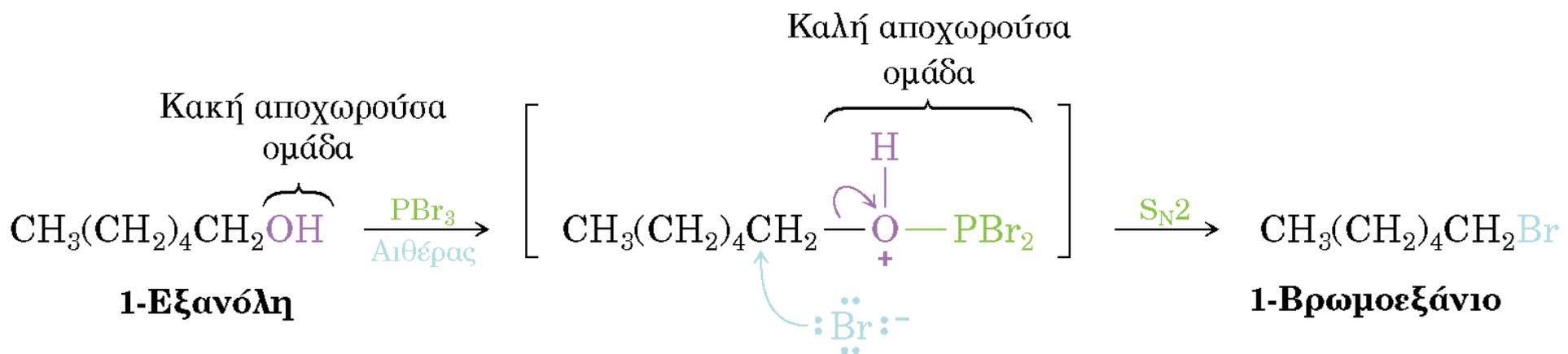
Τριτοταγής αλκοόλη-S_N1

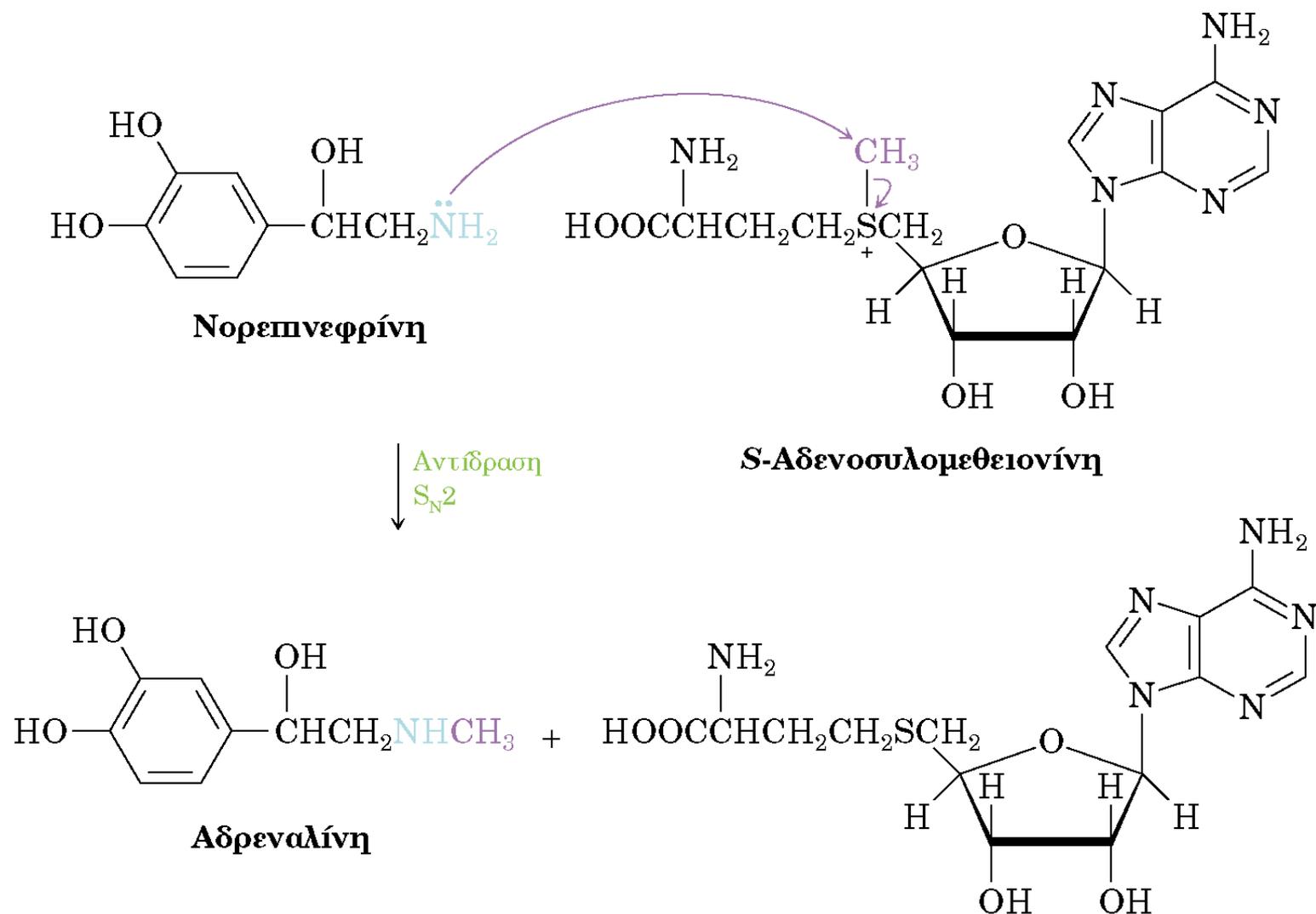


Πρωτοταγής αλκοόλη-S_N2



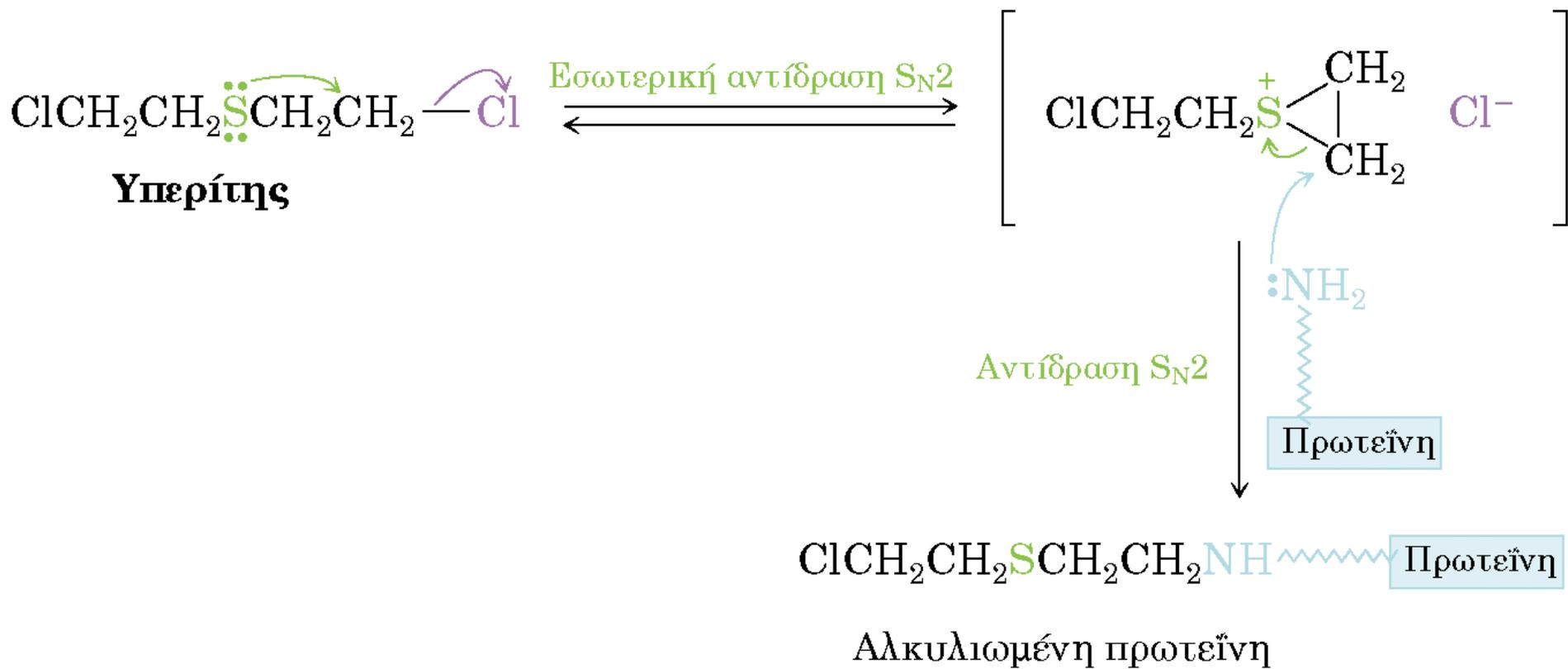
Σχήμα 11.23 Μηχανισμοί αντιδράσεων των αλκοολών με HCl. Οι τριτοταγείς αλκοόλες αντιδρούν μέσω ενός μηχανισμού S_N1, ενώ οι πρωτοταγείς ακολουθούν μηχανισμό S_N2.

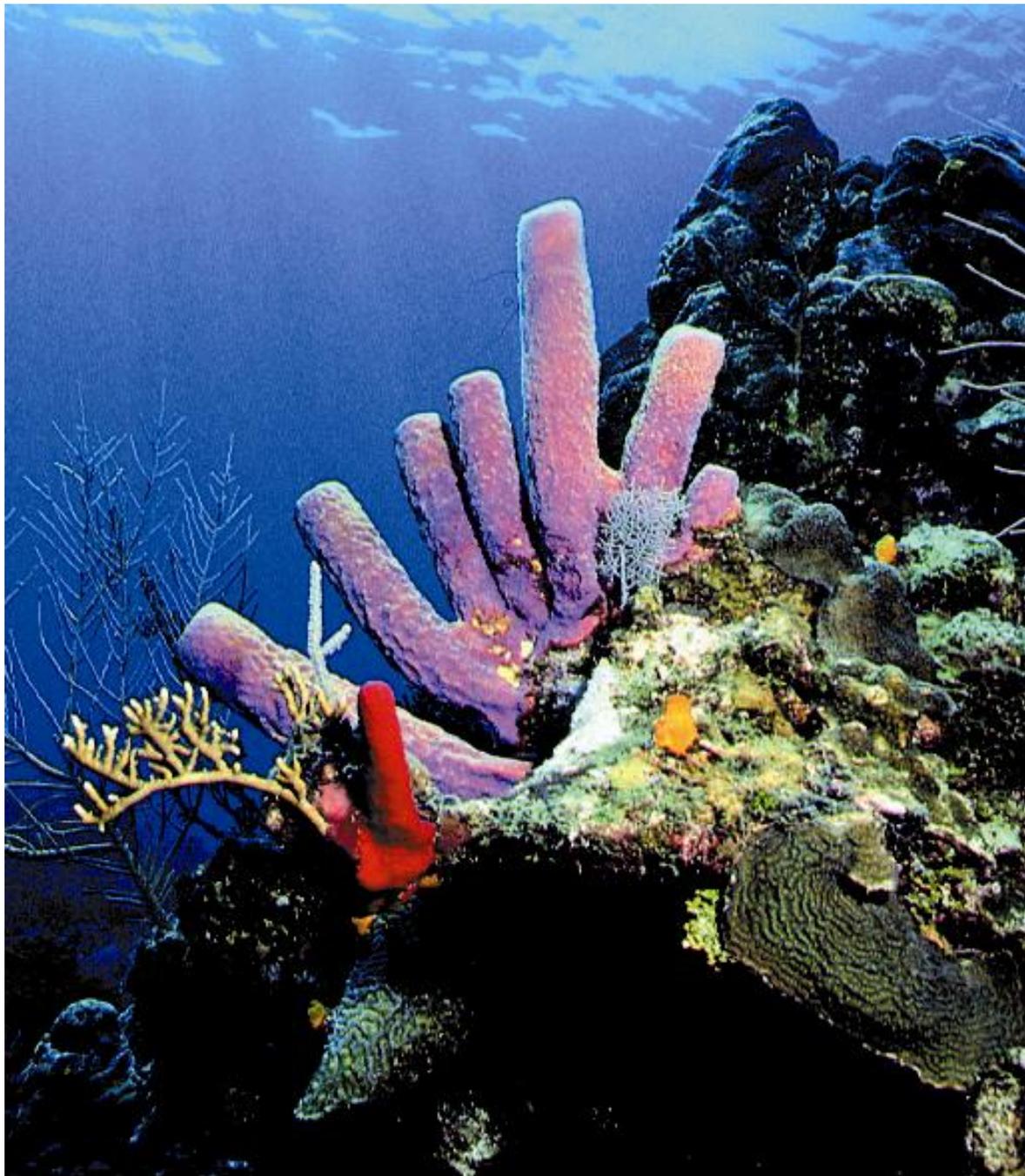


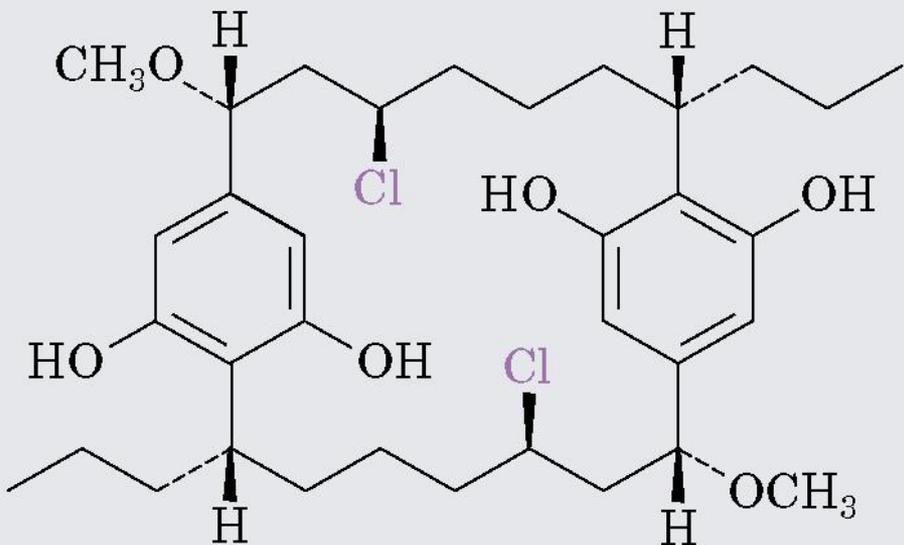


Σχήμα 11.24 Ο βιολογικός σχηματισμός της αδρεναλίνης, μέσω μιας αντίδρασης S_N2 της νορεπινεφρίνης με την *S*-αδενοσυλομεθειονίνη.

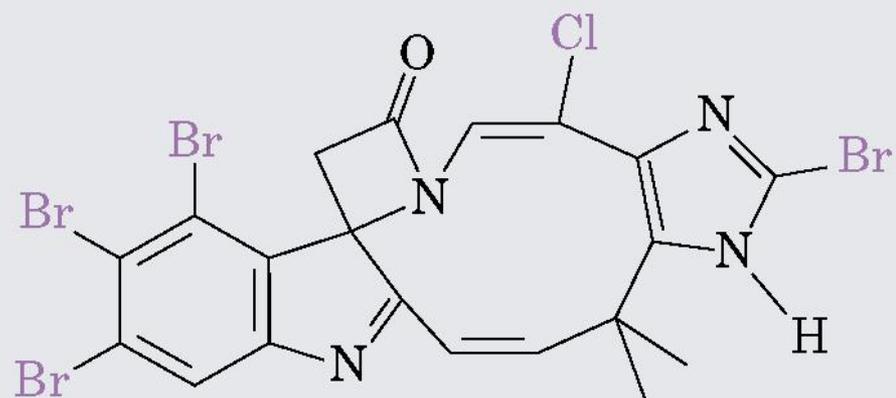








Νοστοκυκλοφάνιο D
(από τη γαλαζοπράσινη άλγη
Nostoc linckia)



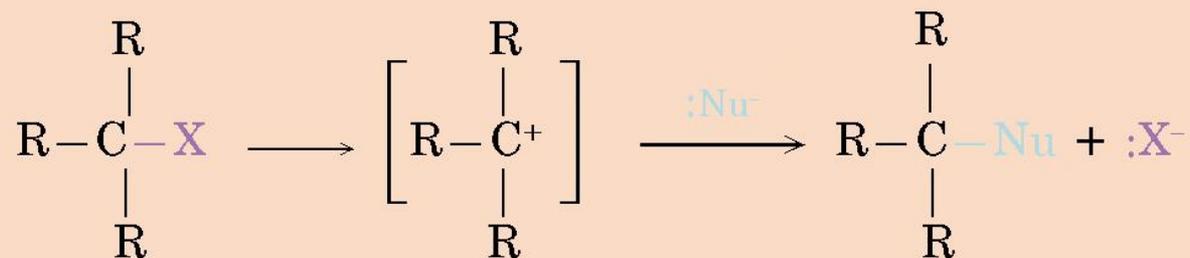
Τσαρτελίνη A
(από το βρυόζωο
Chartella papyracea)

RCH_2X (πρωτοταγή)	→	Κυρίως υποκατάσταση $\text{S}_{\text{N}}2$
R_2CHX (δευτεροταγή)	→	Υποκατάσταση $\text{S}_{\text{N}}2$ με μη βασικά πυρηνόφιλα Απόσπαση $\text{E}2$ με ισχυρές βάσεις
R_3CX (τριτοταγή)	→	Κυρίως απόσπαση $\text{E}2$ (Υποκατάσταση $\text{S}_{\text{N}}1$ και απόσπαση $\text{E}1$ σε μη βασικούς διαλύτες)

Συνοπτική παρουσίαση αντιδράσεων

1. Πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις

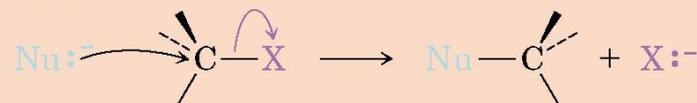
(α) Αντίδραση S_N1: συμμετέχει ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν (Τμήματα 11.6-11.9)



Πραγματοποιείται ευκολότερα σε 3°, αλλυλικά και βενζυλικά αλογονίδια και τοσυλεστέρες.

(συνεχίζεται) ➤

(β) Αντίδραση S_N2: πραγματοποιείται με «εκ των όπισθεν» προσβολή του πυρηνόφιλου (Τμήματα 11.4-11.5).

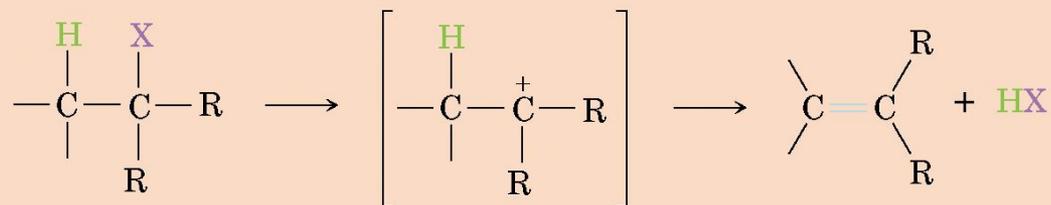


Πραγματοποιείται ευκολότερα στα 1^ο ή 2^ο αλογονίδια



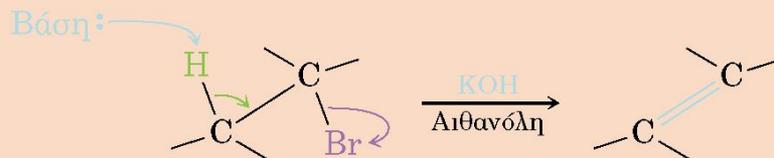
2. Αποσπάσεις

(α) Αντίδραση E1: σχηματίζεται το πιο υποκατεστημένο αλκένιο (Τμήμα 11.14)



Πραγματοποιείται ευκολότερα σε 3^ο αλογονίδια

(β) Αντίδραση E2: προϋποθέτει αντι ομοεπίπεδη γεωμετρία (Τμήμα 11.11)



Πραγματοποιείται ευκολότερα στα 2^ο και 3^ο αλογονίδια

Τέλος Ενότητας



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. 19^η Διάλεξη – 06/05/2015 .

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.