



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

# Οργανική Χημεία Ι

Ενότητα: 7<sup>η</sup> Διάλεξη – 04/03/2015

Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης  
Πανεπιστήμιο Κρήτης



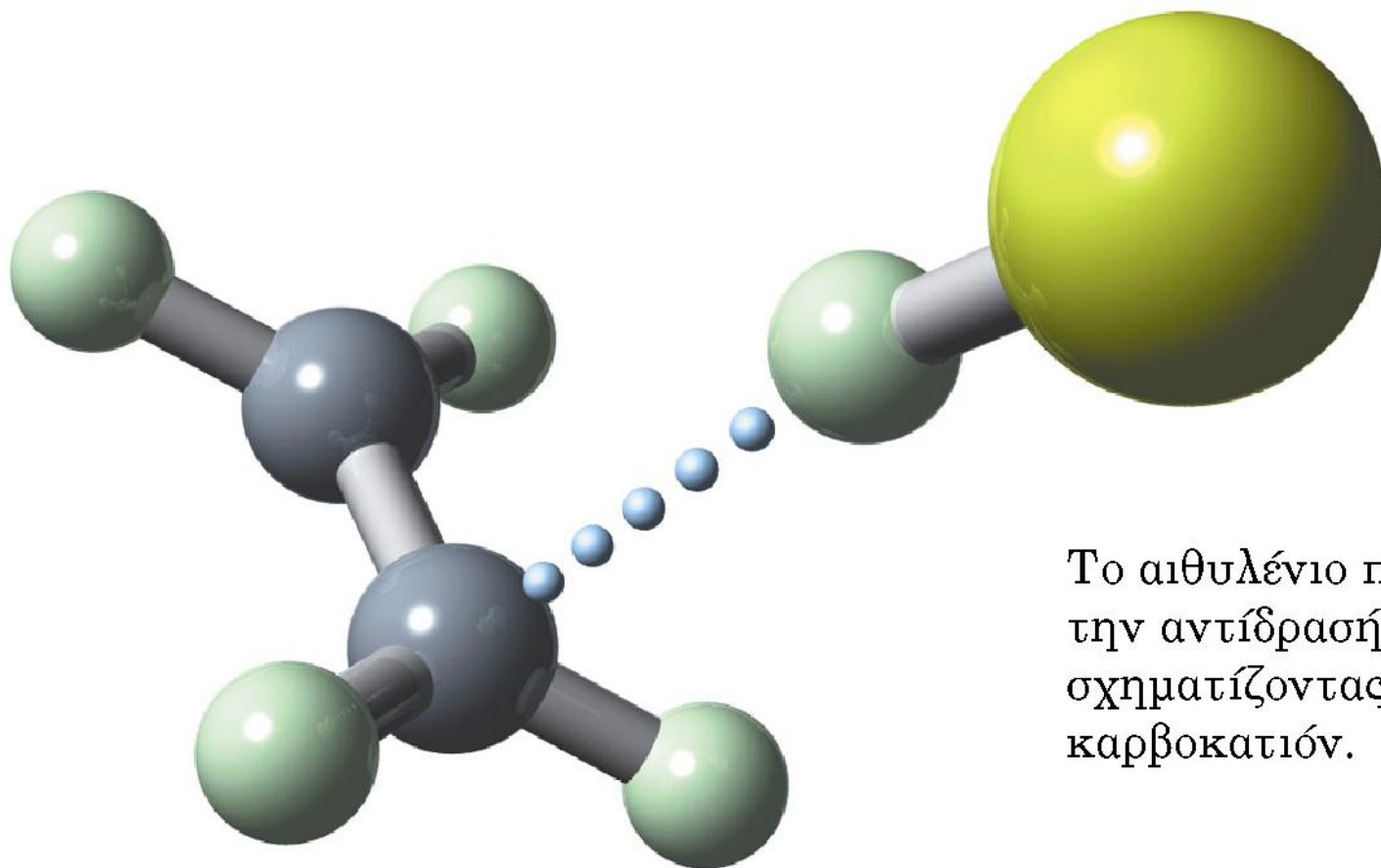
Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





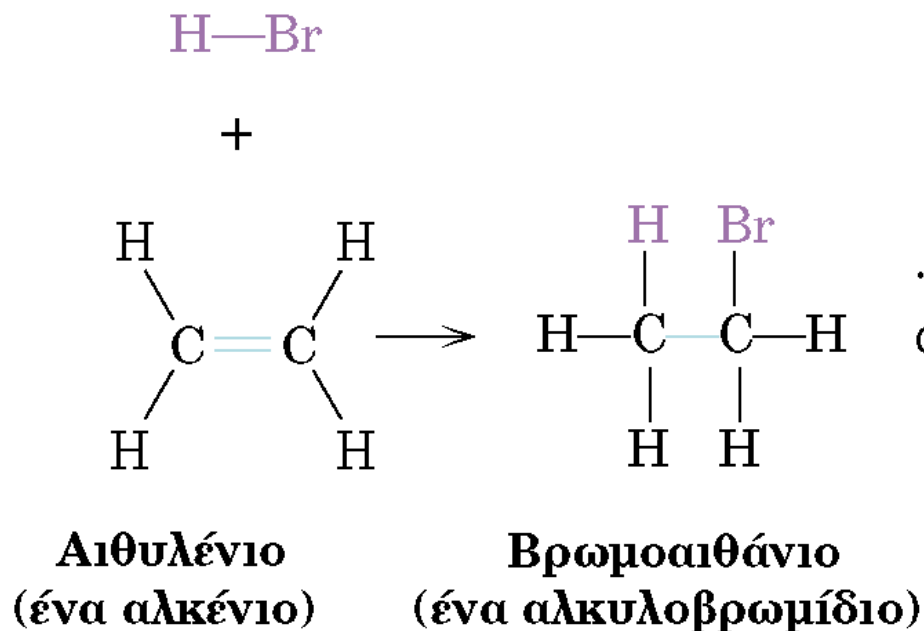
Το αιθυλένιο πρωτονιώνεται κατά την αντίδρασή του με το HBr, σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

Αυτά τα αντιδρώντα  
ενώνονται μεταξύ τους...



...για να δώσουν  
αυτό το προϊόν

Αυτά τα δύο  
αντιδρώντα  
προστίθενται...



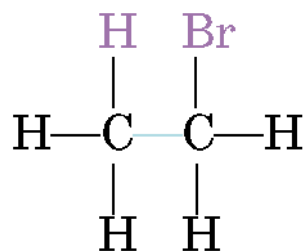
...για να δώσουν  
αυτό το προϊόν.

Αυτό το αντιδρών  
διασπάται...



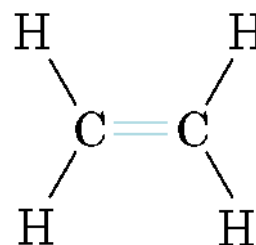
...δίνοντας αυτά  
τα δύο προϊόντα

Αυτό το  
αντιδρών...



**Βρωμοαιθάνιο**  
(ένα αλκυλοβρωμίδιο)

→  
Βάση

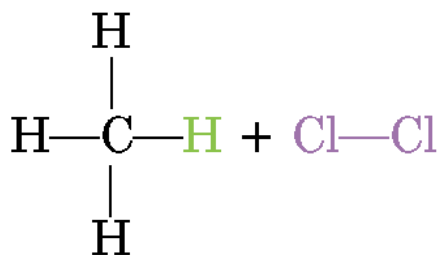


**Αιθυλένιο**  
(ένα αλκένιο)

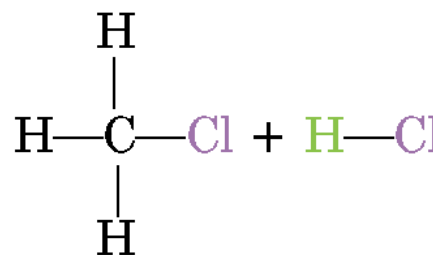


...δίνει αυτά  
τα δύο προϊόντα

Αυτά τα δύο  
αντιδρώντα...

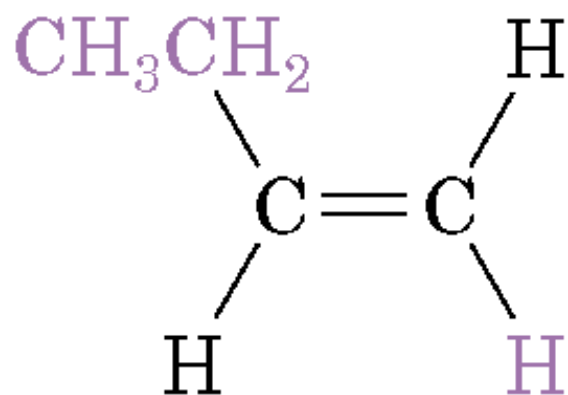


**Μεθάνιο**  
(ένα αλκάνιο)

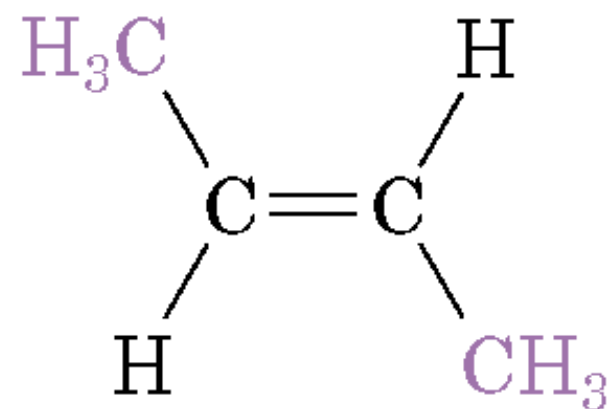


**Χλωρομεθάνιο**  
(ένα αλκυλαλογονίδιο)

...δίνουν αυτά  
τα δύο προϊόντα.

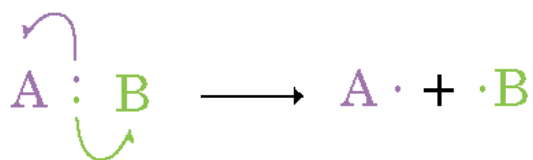


**1-Βουτένιο**

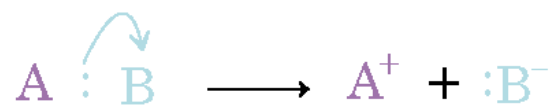


**2-Βουτένιο**

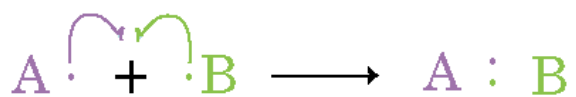




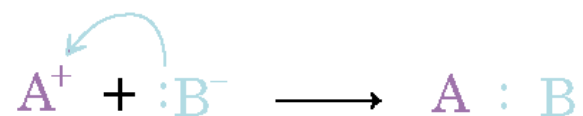
Ομολυτική διάσπαση δεσμού (μέσω ριζών)  
 (σε κάθε θραύσμα παραμένει από ένα ηλεκτρόνιο)



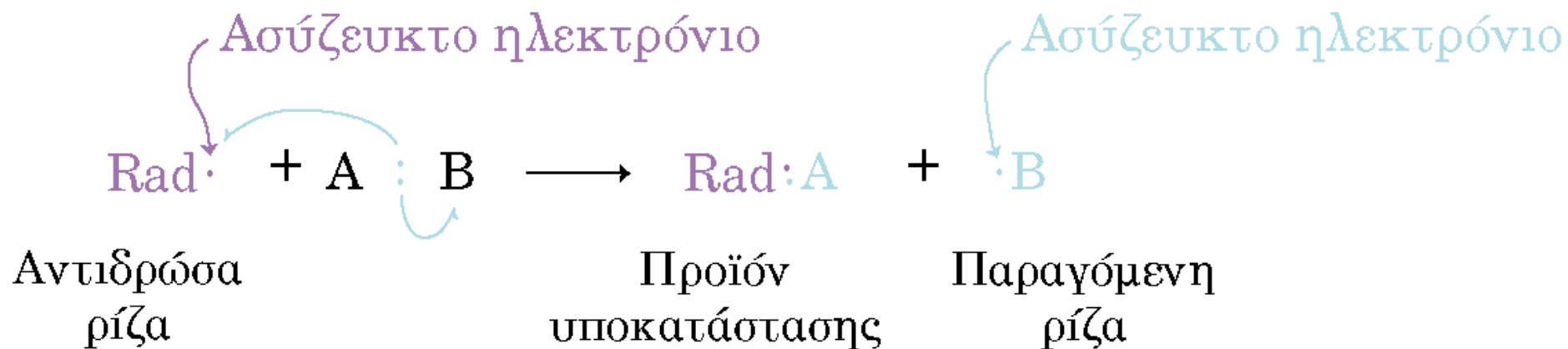
Ετερολυτική διάσπαση δεσμού (πολική)  
 (τα δύο δεσμικά ηλεκτρόνια παραμένουν στο ένα από τα δύο θραύσματα)

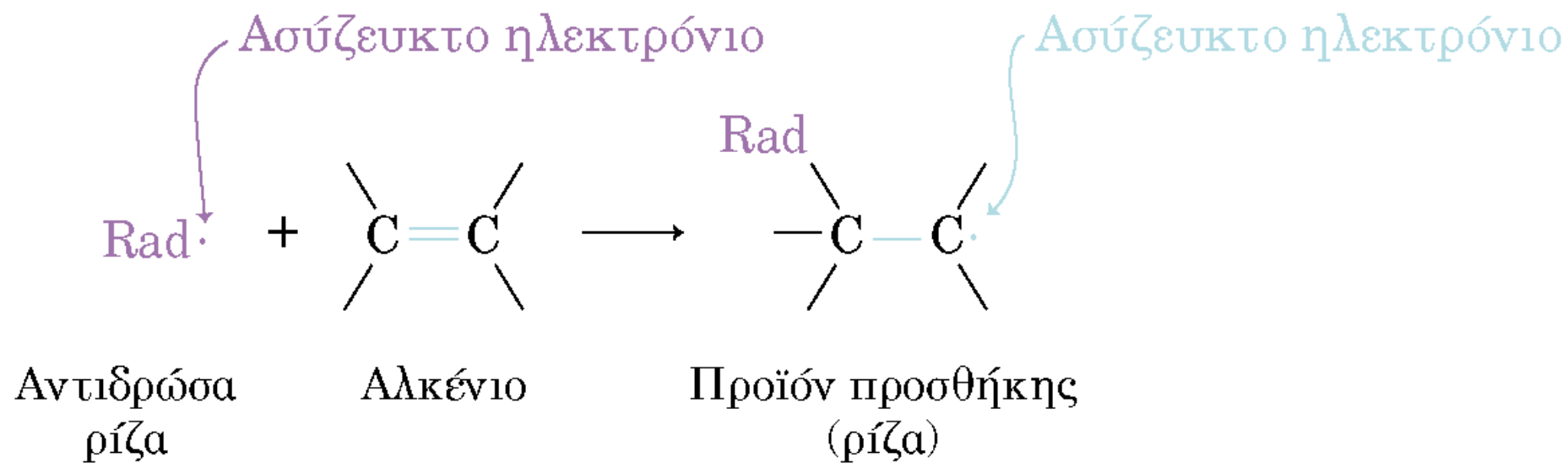


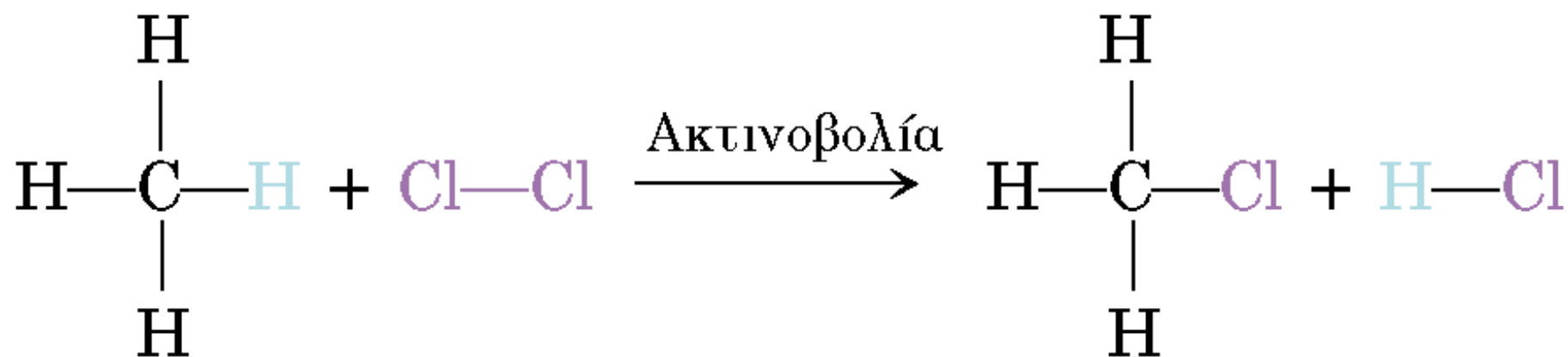
Ομογονικός σχηματισμός δεσμού (μέσω ριζών)  
(ένα ηλεκτρόνιο προσφέρεται από κάθε  
αντιδρών)



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



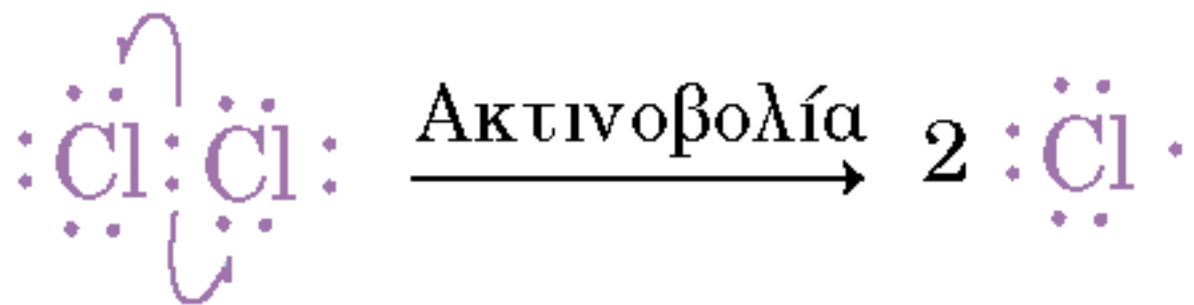


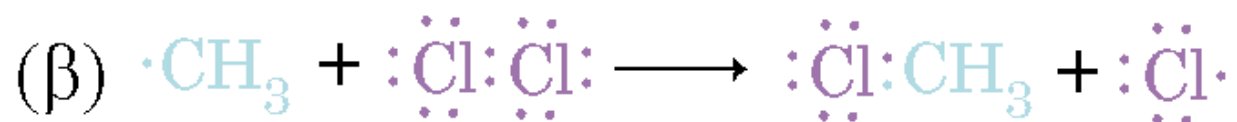
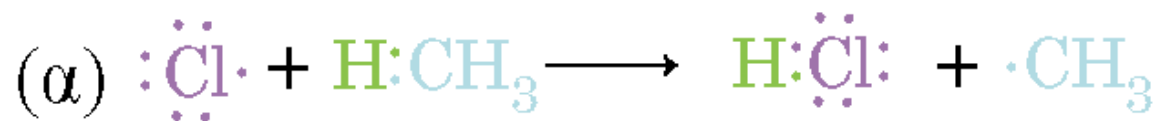


**Μεθάνιο**

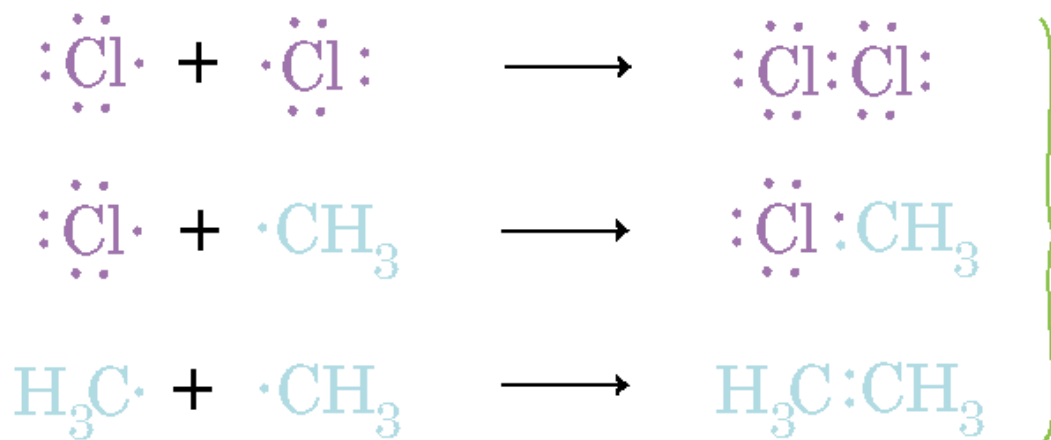
**Χλώριο**

**Χλωρομεθάνιο**



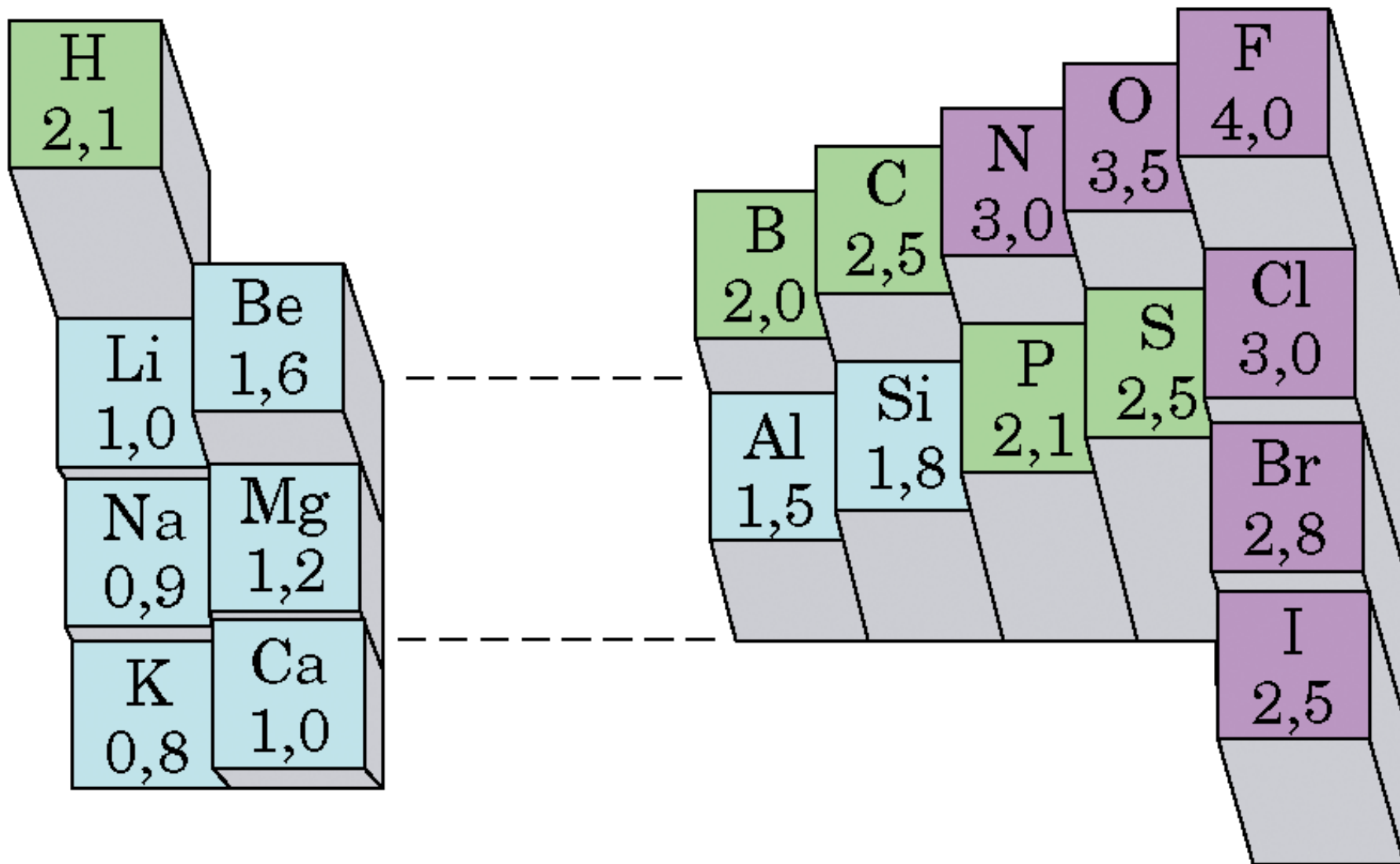


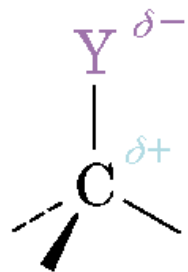
(γ) Επανάληψη σταδίων (α) και (β) και ούτω καθ' εξής.



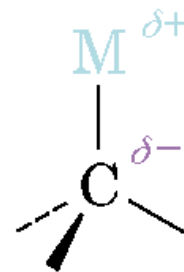
Πιθανά στάδια τερματισμού





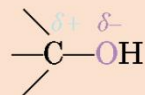
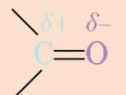
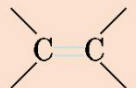
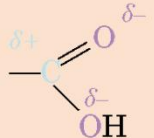

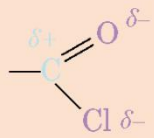
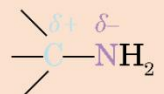
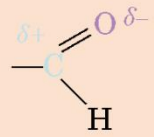
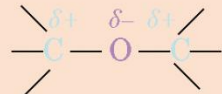
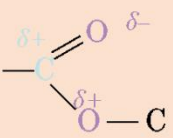
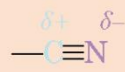
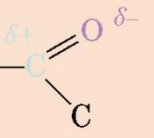
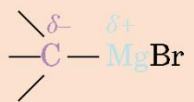
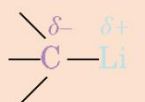


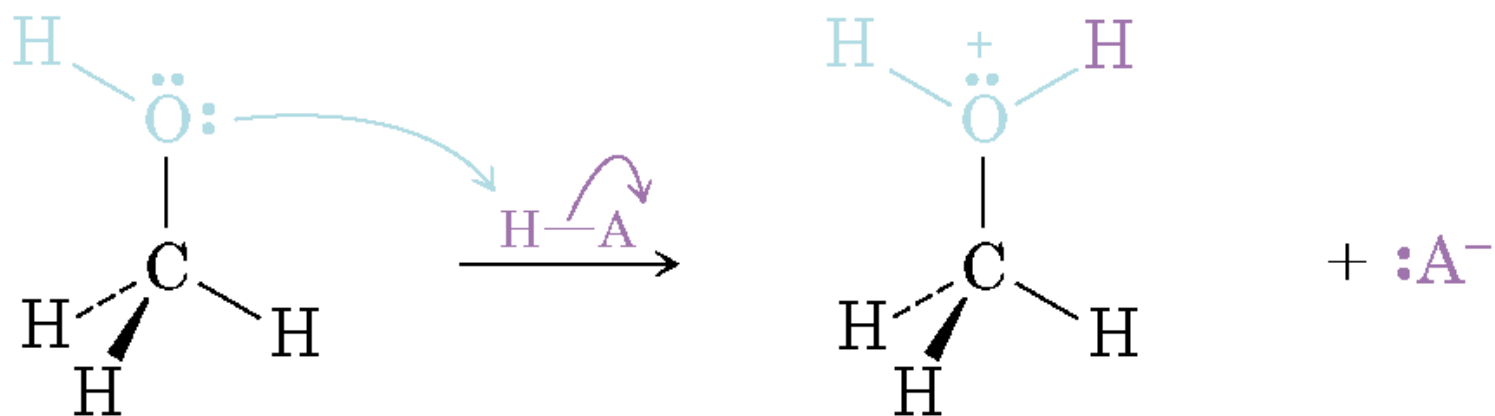
όπου  $Y = O, N, Cl, Br, I$



όπου  $M = \text{ένα μέταλλο, όπως π.χ. Mg ή Li}$

**Πίνακας 5.2 Πώς πολώνονται ορισμένες κοινές λειτουργικές ομάδες.**

<i>Είδος ένωσης</i>	<i>Δομή λειτουργικής ομάδας</i>	<i>Είδος ένωσης</i>	<i>Δομή λειτουργικής ομάδας</i>
Αλκοόλη		Καρβονυλική	
Αλκένιο	 Συμμετρική, μη πολική	Καρβοξυλικό οξύ	
Αλκυλαλογονίδιο		Χλωρίδιο καρβοξυλικού οξέος	
Αμίνη		Αλδεΰδη	
Αιθέρας		Εστέρας	
Νιτρίλιο		Κετόνη	
Αντιδραστήριο Grignard			
Αλκυλολιθική ένωση			



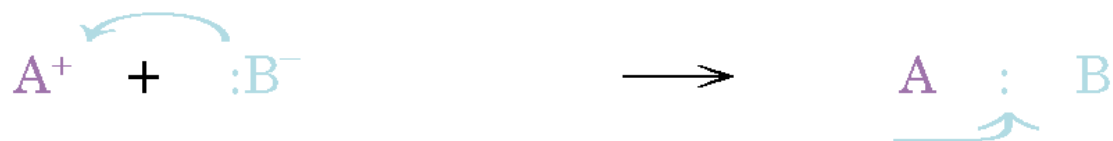
**Μεθανόλη**

(ασθενής πολικός δεσμός C – O)

**Πρωτονιωμένη μεθανόλη**

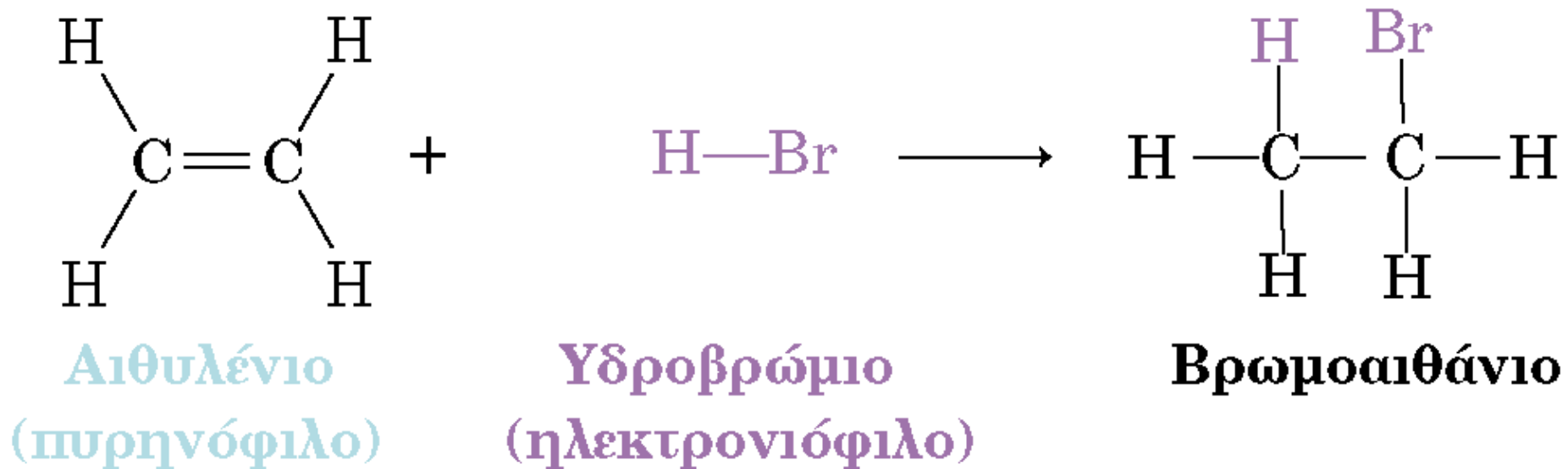
(ισχυρός πολικός δεσμός C – O)

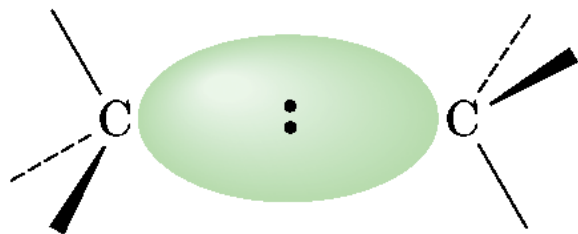
Το κυρτό βέλος υποδεικνύει ότι τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από το  $:B^-$  (ηλεκτρονικά πλούσιο) στο  $A^+$  (ηλεκτρονικά φτωχό)



Ηλεκτρονιόφιλο (ηλεκτρονικά φτωχό)      Πυρηνόφιλο (ηλεκτρονικά πλούσιο)

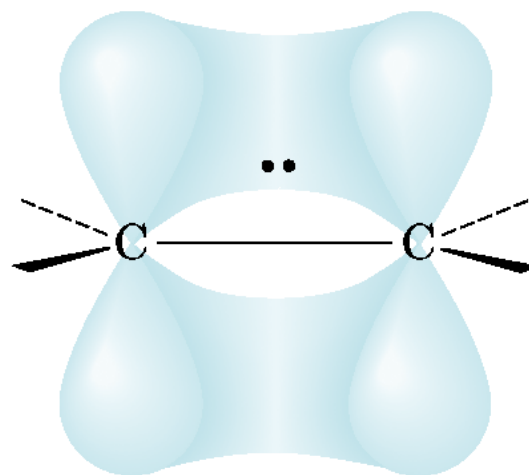
Τα ηλεκτρόνια που μετακινήθηκαν από το  $:B^-$  καταλήγουν σε αυτόν τον νέο δεσμό





Ο δεσμός  $\sigma$  άνθρακα - άνθρακα:

ισχυρότερος, και τα δεσμικά ηλεκτρόνια  
λιγότερο ευπρόσιτα



Ο δεσμός  $\pi$  άνθρακα - άνθρακα:

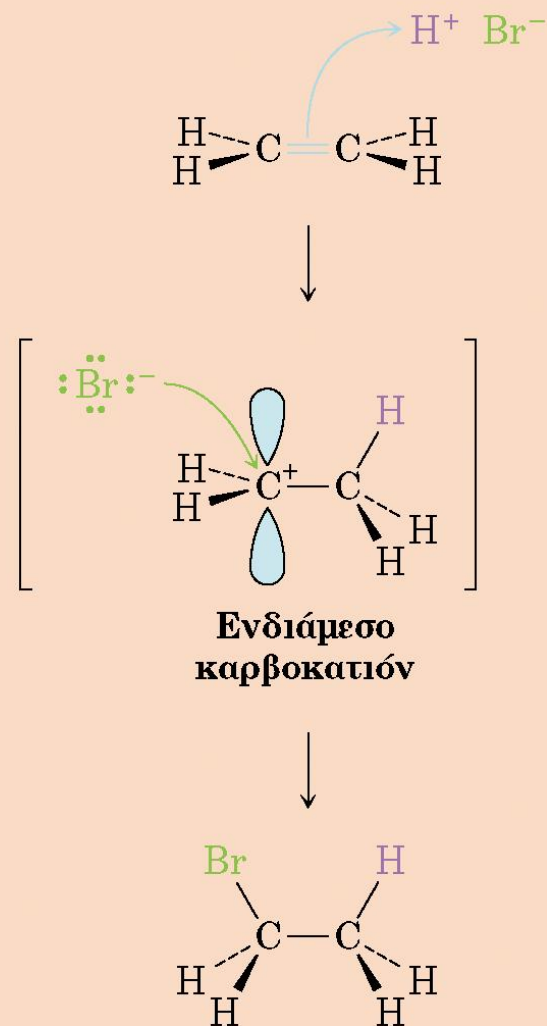
ασθενέστερος, και τα δεσμικά ηλεκτρόνια  
περισσότερο ευπρόσιτα

**Σχήμα 5.1** Σύγκριση του απλού και του διπλού δεσμού άνθρακα - άνθρακα. Ο διπλός δεσμός είναι ηλεκτρονικά πλουσιότερος (πυρηνόφιλος) και πιο ευπρόσιτος στα αντιδραστήρια απ' ό,τι ο απλός δεσμός.

Το ηλεκτρονιόφιλο  $\text{H}^+$  προσβάλλεται από τα ηλεκτρόνια  $\pi$  του διπλού δεσμού, οπότε σχηματίζεται ένας νέος δεσμός  $\sigma$  C–H. Αυτό αφήνει το άλλο άτομο του άνθρακα με ένα + φορτίο και ένα κενό τροχιακό  $p$ .

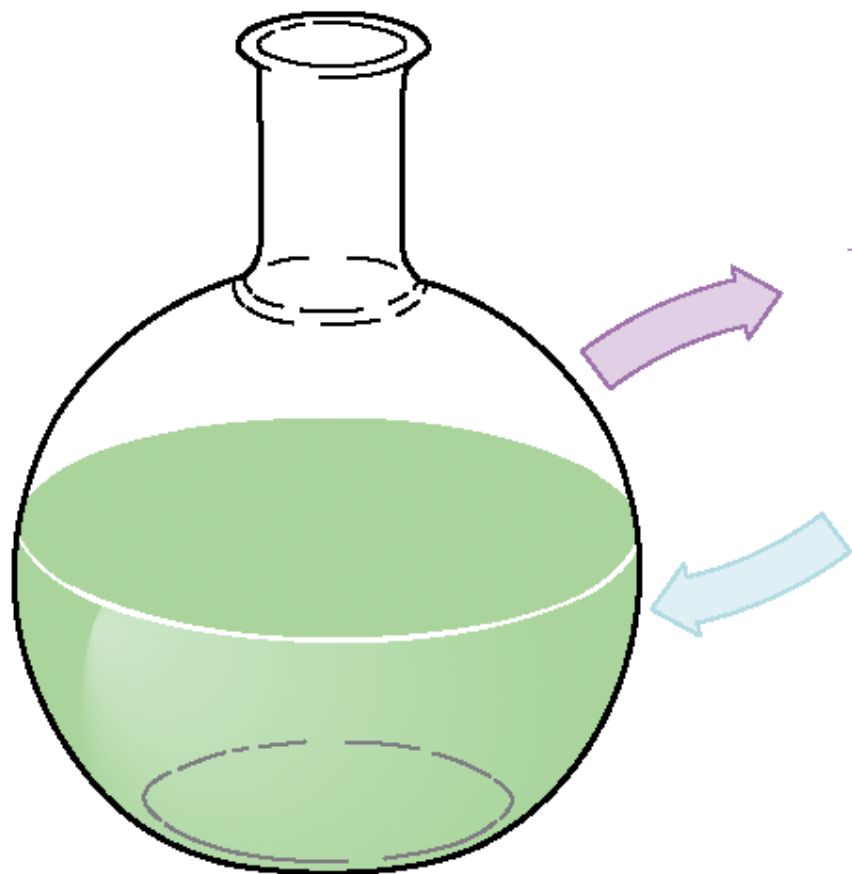
Το  $\text{Br}^-$  προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στο θετικά φορτισμένο άτομο του άνθρακα, σχηματίζοντας έναν δεσμό  $\sigma$  C–Br, οπότε παράγεται ένα ουδέτερο προϊόν προσθήκης.

© 1984, JOHN McMURRY



**Σχήμα 5.2** Η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του  $\text{HBr}$  στο αιθυλένιο. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια, τα οποία περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις τύπου ηλεκτρονιόφιλου - πυρηνόφιλου.



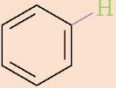
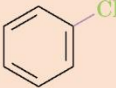
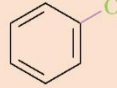
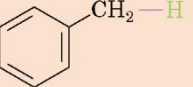
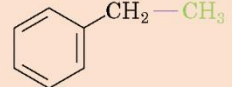
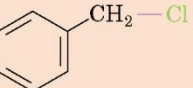
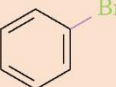
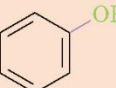


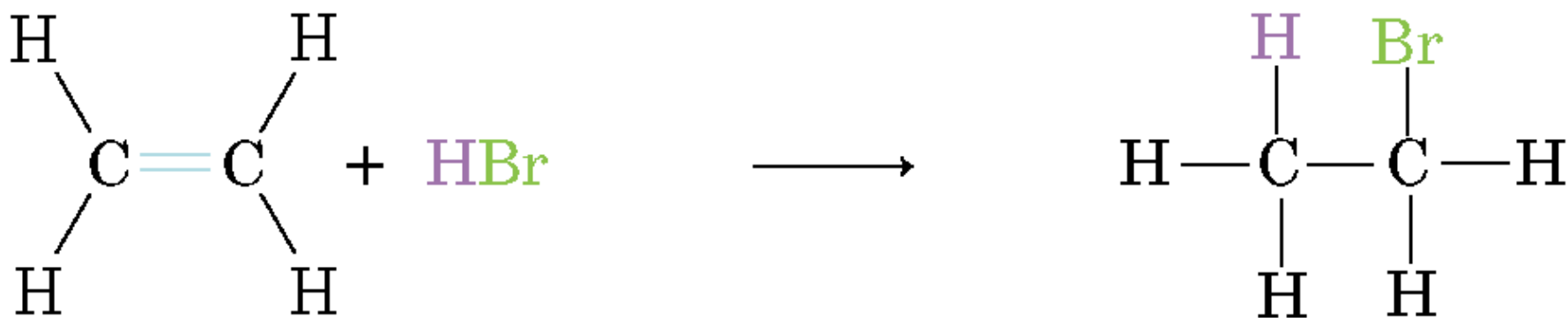
$K_{eq} > 1$ . Έκλυση ενέργειας:  
 $\Delta G^\circ$  αρνητική

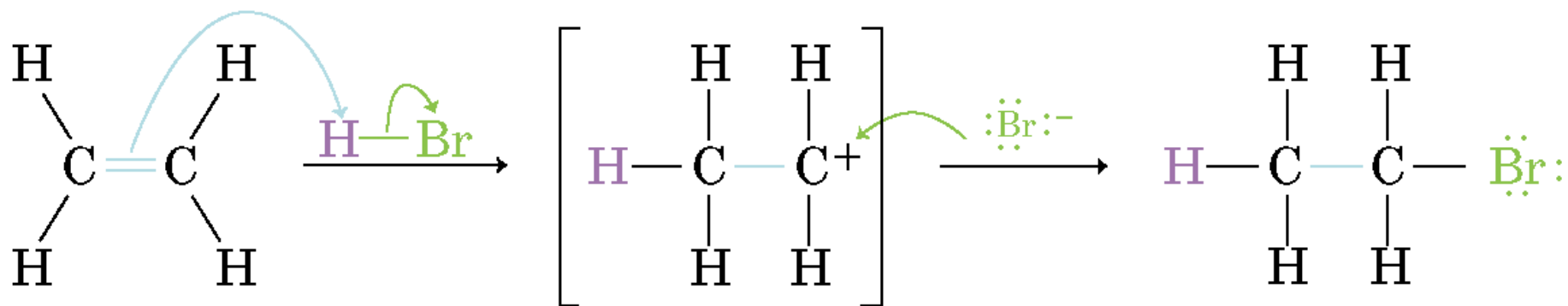
$K_{eq} < 1$ . Απορρόφηση ενέργειας:  
 $\Delta G^\circ$  θετική

**Πίνακας 5.3 Επεξήγηση θερμοδυναμικών ποσοτήτων:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ .**

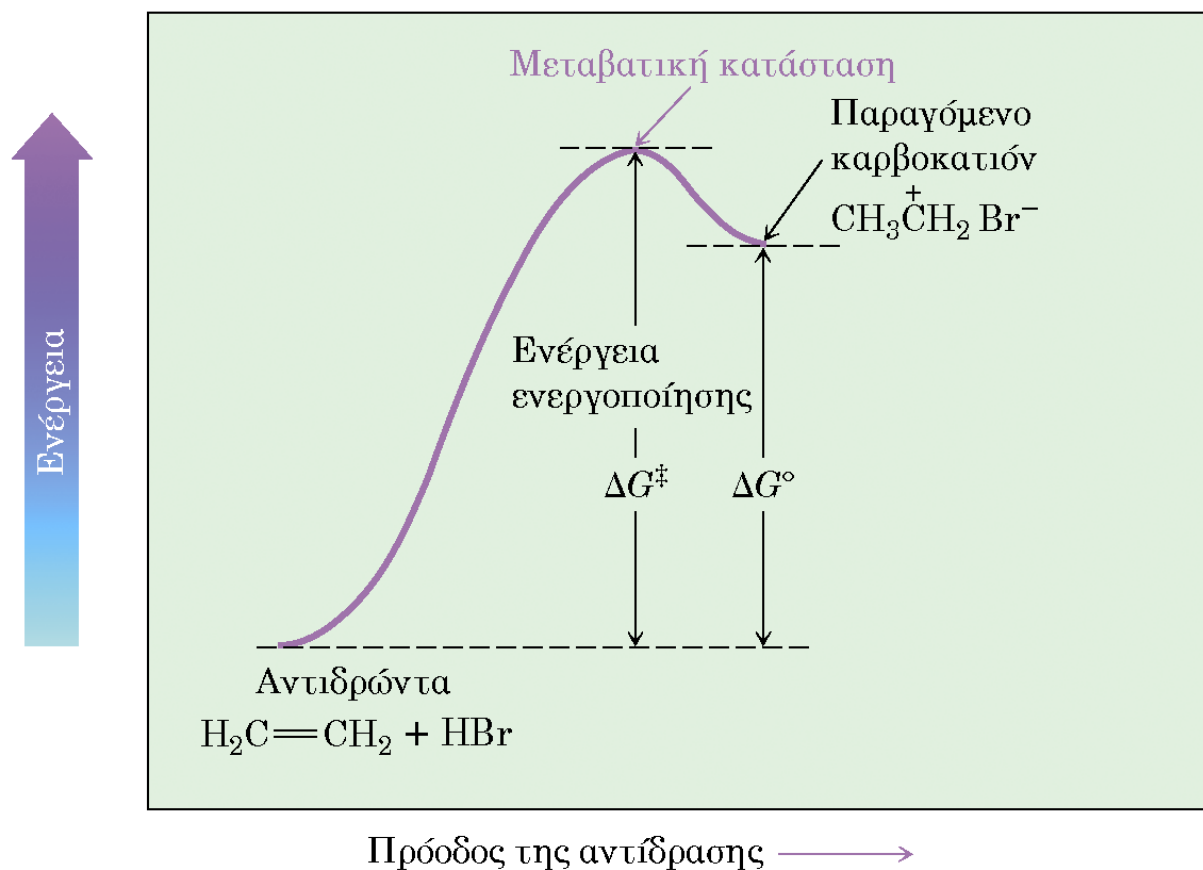
Όρος	Ονοματολογία	Επεξήγηση
$\Delta G^\circ$	Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs (kJ/mol)	<p>Η συνολική διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα αντιδρώντα και στα προϊόντα. Όταν η <math>\Delta G^\circ</math> είναι αρνητική, η αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα. Η <math>\Delta G^\circ</math> σχετίζεται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

Πίνακας 5.4 Ενέργειες διάσπασης ορισμένων δεσμών.					
Δεσμός	<i>D</i> (kJ/mol)	Δεσμός	<i>D</i> (kJ/mol)	Δεσμός	<i>D</i> (kJ/mol)
H—H	436	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—Br	263	CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	376
H—F	570	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—I	209	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub>	355
H—Cl	432	H <sub>2</sub> C=CH—H	444	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH <sub>3</sub>	351
H—Br	366	H <sub>2</sub> C=CH—Cl	368	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>	339
H—I	298	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> —H	361	H <sub>2</sub> C=CH—CH <sub>3</sub>	339
Cl—Cl	243	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> —Cl	289	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	310
Br—Br	193		464	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	611
I—I	151				427
CH <sub>3</sub> —H	438		368		332
CH <sub>3</sub> —Cl	351			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{H} \end{array}$	368
CH <sub>3</sub> —Br	293		293	HO—H	498
CH <sub>3</sub> —I	234		337	HO—OH	213
CH <sub>3</sub> —OH	380			CH <sub>3</sub> O—H	437
CH <sub>3</sub> —NH <sub>2</sub>	335		337	CH <sub>3</sub> S—H	371
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —H	420		469	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—H	436
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —Cl	338			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	322
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —Br	285		552	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O—CH <sub>3</sub>	339
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —I	222			NH <sub>2</sub> —H	449
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —OH	380			H—CN	518
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—H	401	HC≡C—H			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—Cl	339				
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—Br	274				
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—H	390				
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—Cl	330				

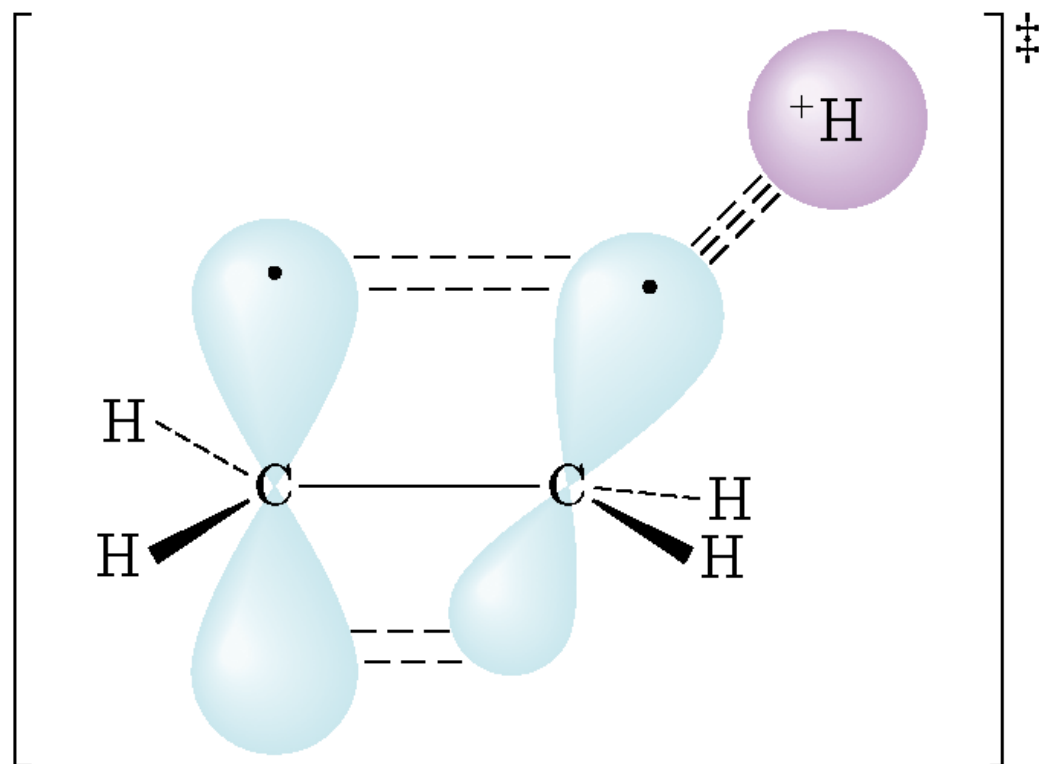




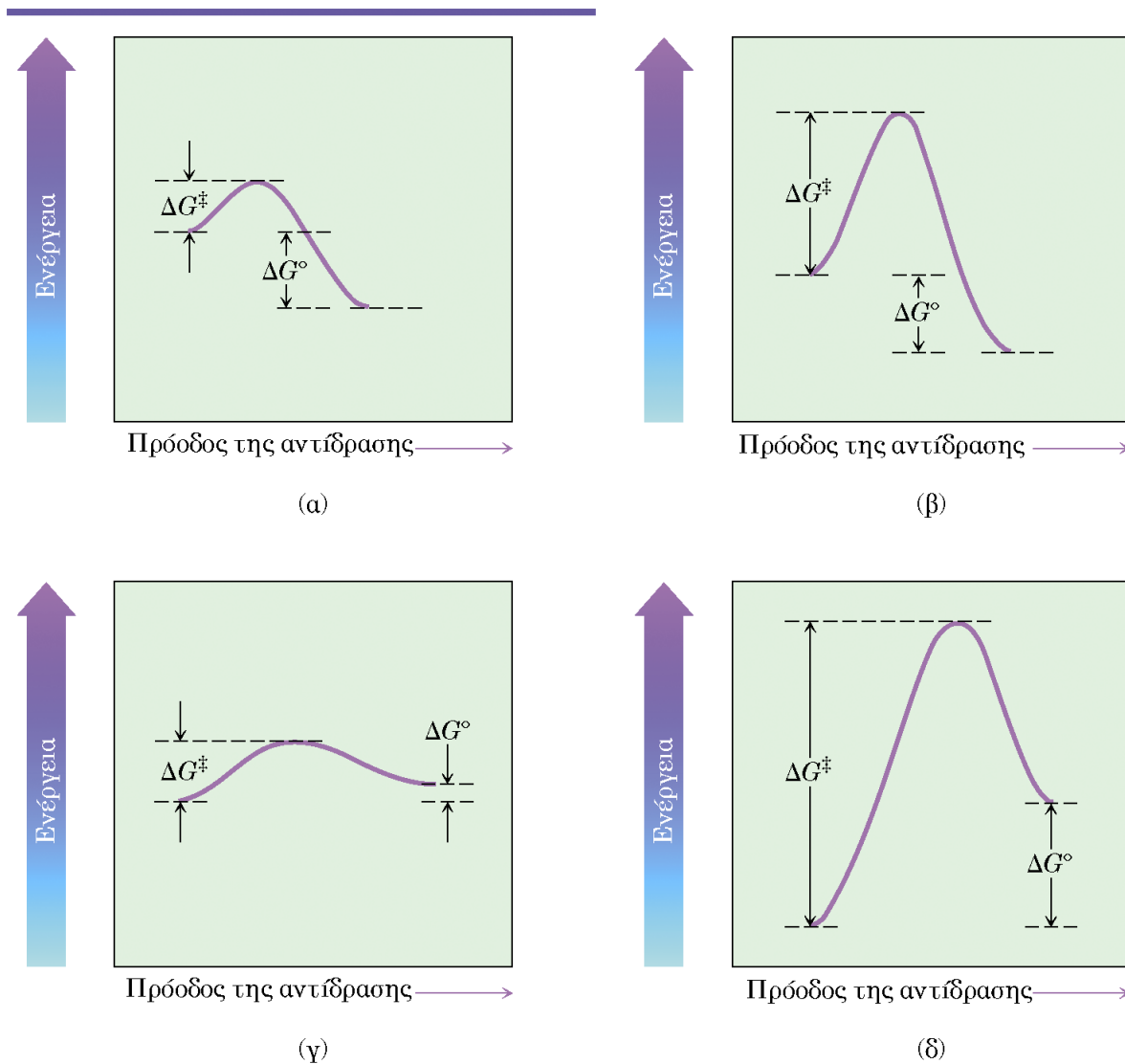
**Καρβοκατιόν**



**Σχήμα 5.3** Ένα ενεργειακό διάγραμμα για το πρώτο στάδιο της αντίδρασης του αιθυλενίου με το HBr. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα αντιδρώντα και στη μεταβατική κατάσταση,  $\Delta G^\ddagger$ , ελέγχει την ταχύτητα της αντίδρασης. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα αντιδρώντα και στο παραγόμενο καρβοκατιόν,  $\Delta G^\circ$ , ελέγχει τη θέση της ισοροπίας.



**Σχήμα 5.4** Μια υποθετική μεταβατική κατάσταση για το πρώτο στάδιο της αντίδρασης του αιθυλενίου με το HBr. Ο  $\pi$  δεσμός C–C έχει μόλις αρχίσει να διασπάται και ο δεσμός C–H έχει μόλις αρχίσει να σχηματίζεται.



**Σχήμα 5.5** Μερικά υποθετικά ενεργειακά διαγράμματα αντιδράσεων:

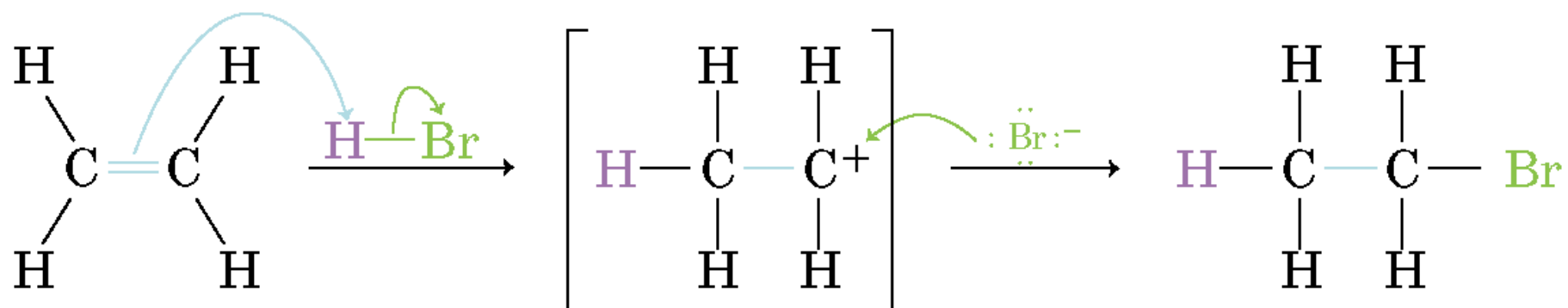
(α) μια γρήγορη εξώθερμη αντίδραση (χαμηλή  $\Delta G^\ddagger$ , αρνητική  $\Delta G^\circ$ )

(β) μια αργή εξώθερμη αντίδραση (υψηλή  $\Delta G^\ddagger$ , αρνητική  $\Delta G^\circ$ )

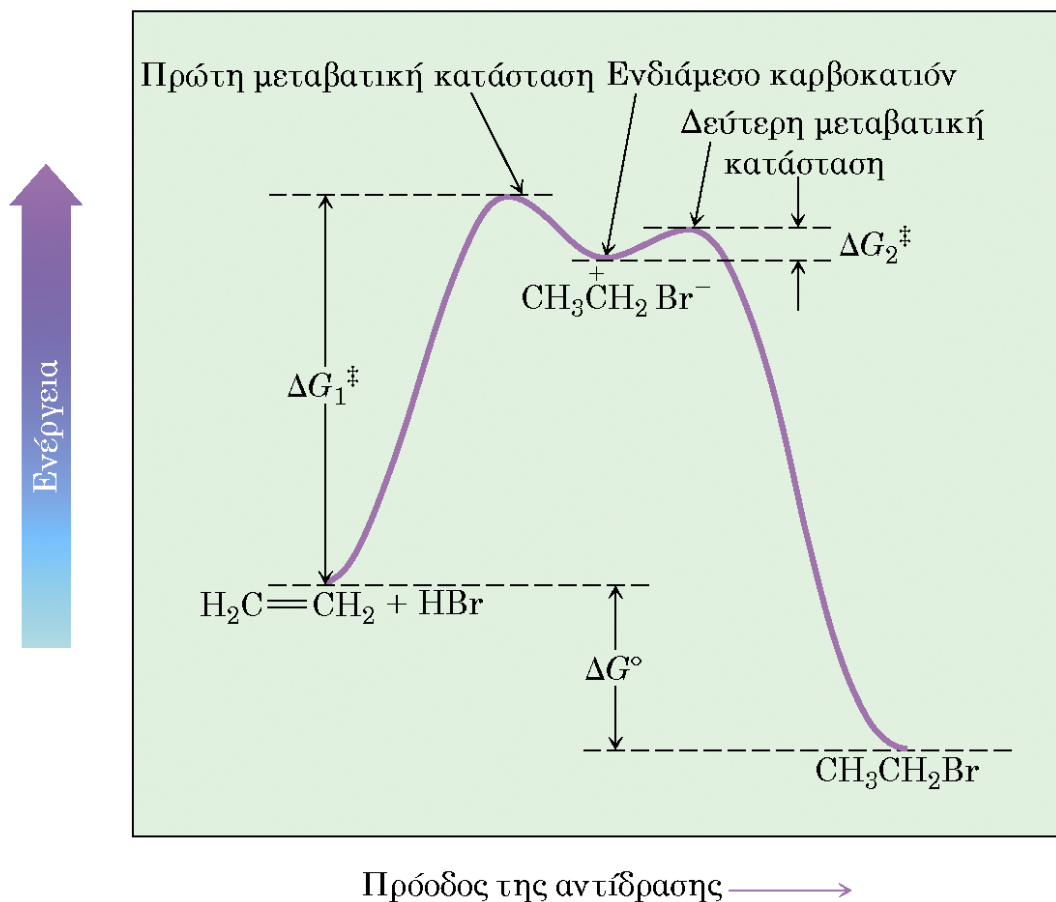
(γ) μια γρήγορη ενδόθερμη αντίδραση (χαμηλή  $\Delta G^\ddagger$ , ελαφρά θετική  $\Delta G^\circ$ )

(δ) μια αργή ενδόθερμη αντίδραση (υψηλή  $\Delta G^\ddagger$ , θετική  $\Delta G^\circ$ ).

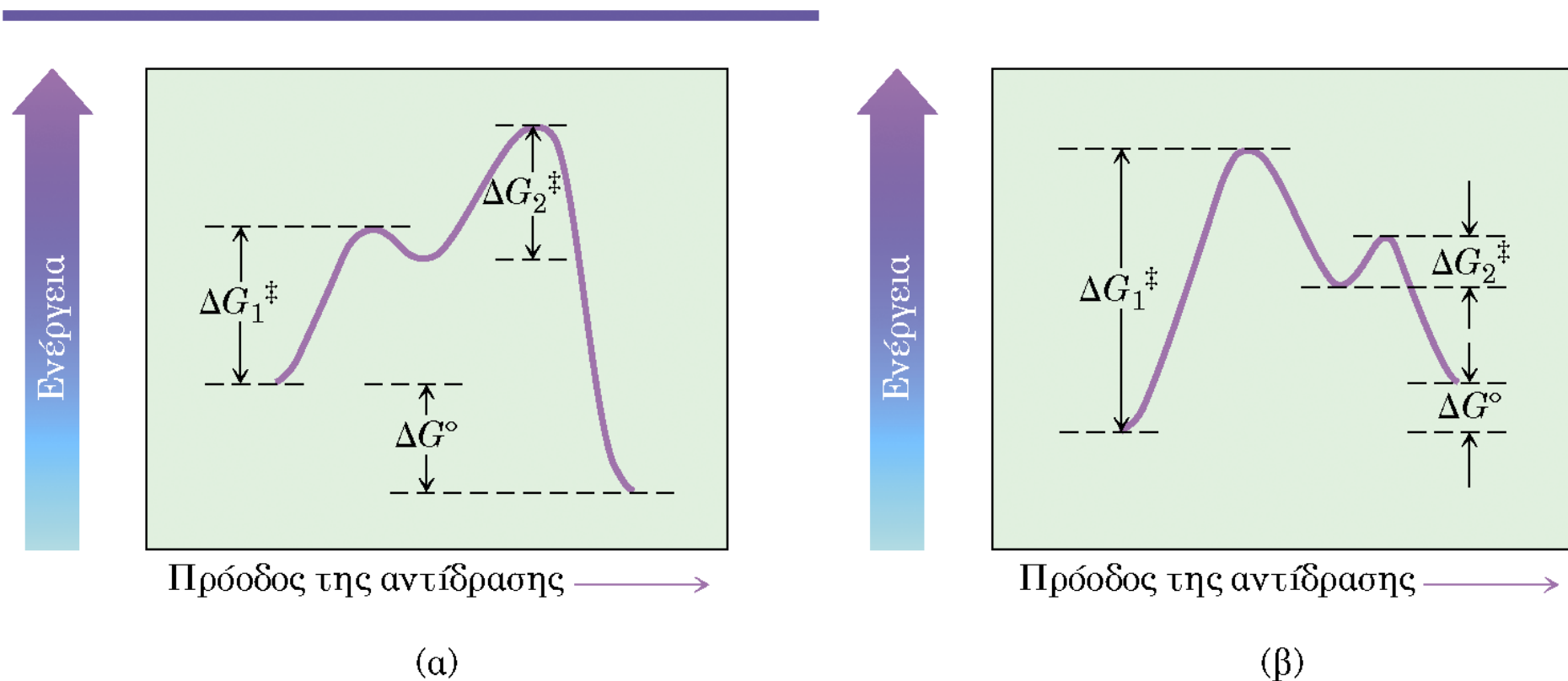




Ενδιάμεσο της αντίδρασης

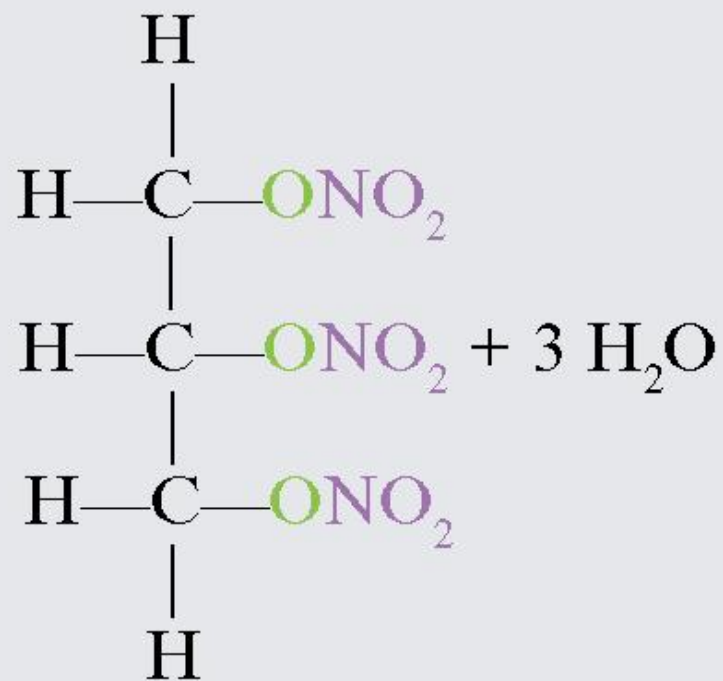
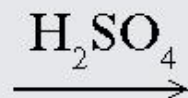
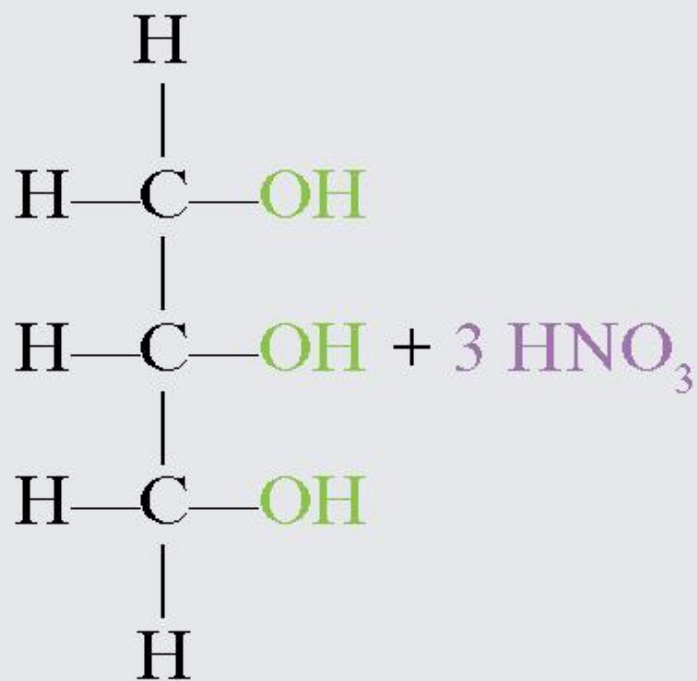


**Σχήμα 5.6** Ένα πλήρες ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης του αιθυλενίου με το HBr. Διακρίνονται δύο διαφορετικά στάδια, κάθε ένα με τη δική του μεταβατική κατάσταση. Το ενεργειακό ελάχιστο ανάμεσα στα δύο στάδια αντιστοιχεί στο ενδιάμεσο καρβοκατιόν της αντίδρασης.



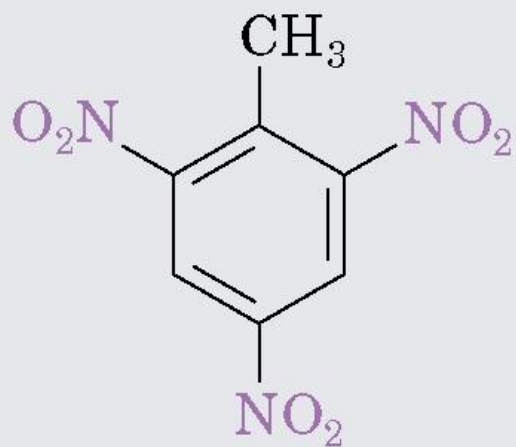
**Σχήμα 5.7** Υποθετικά ενεργειακά διαγράμματα για μερικές αντιδράσεις δύο σταδίων. Η συνολική  $\Delta G^\circ$  κάθε αντίδρασης, ανεξάρτητα από την πολυπλοκότητά της, είναι η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα αρχικά αντιδρώντα και στα τελικά προϊόντα. Παρατηρήστε ότι η αντίδραση (α) είναι εξώθερμη, ενώ η αντίδραση (β) είναι ενδόθερμη.



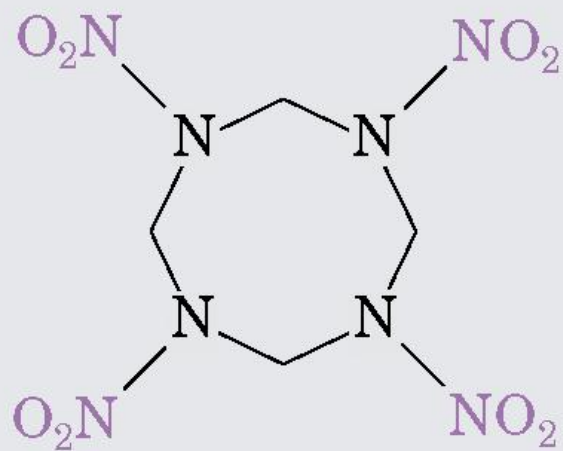


**Γλυκερίνη**

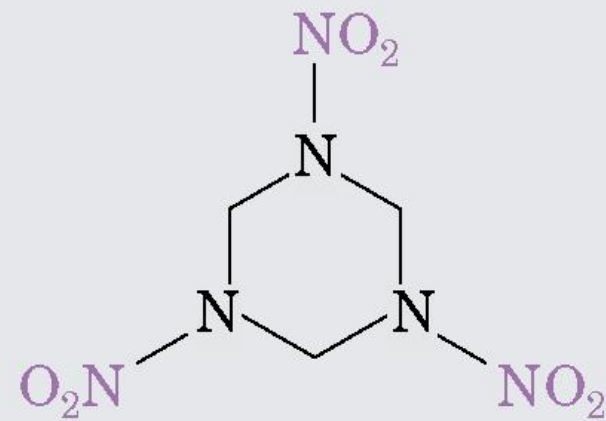
**Νιτρογλυκερίνη**



**TNT**  
(Τρηνιτροτολουόλιο)



**HMX**



**RDX**

**Προσθήκη**



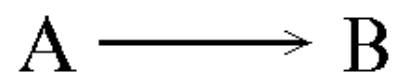
**Απόσπαση**



**Υποκατάσταση**



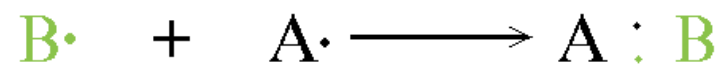
**Μετάθεση**



## Πολική αντίδραση



## Αντίδραση ριζών





# 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. 7<sup>η</sup> Διάλεξη – 04/03/2015 . 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.