

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

# ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 7<sup>η</sup>: Μηχανισμοί αντιδράσεων

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

*Αναπληρωτής Καθηγητής*

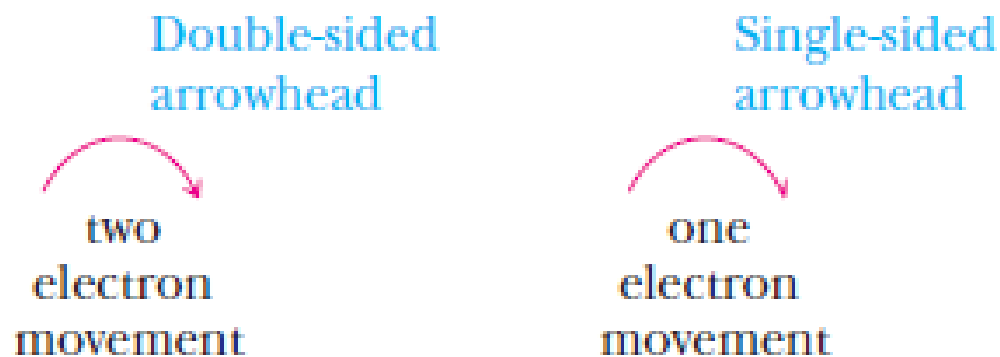


© 2019 - 2020

# 1. Ορθή χρήση βελών προς υπόδειξη μετακίνησης ηλεκτρονίων

Στην Οργανική Χημεία χρησιμοποιείται η τεχνική ώθησης ηλεκτρονίων (ή ώθησης βέλους) για να παρουσιάσει την ροή ή την κίνηση ηλεκτρονίων κατά τις χημικές αντιδράσεις. Η ώθηση βέλους βοηθάει στο να περιγραφεί ο τρόπος με τον οποίο τα ηλεκτρόνια και τα σχετιζόμενα άτομα ανακατατάσσονται καθώς δεσμοί δημιουργούνται ή διασπώνται. Ο πρώτος βασικός κανόνας είναι ο εξής:

*1<sup>ος</sup> Κανόνας:* Τα βέλη χρησιμοποιούνται για να υποδείξουν κινήσεις ηλεκτρονίων. Ένα κανονικό βέλος (δύο πλευρών κεφαλή) χρησιμοποιείται για την υπόδειξη κίνησης δύο ηλεκτρονίων, ενώ μια γραμμή με κεφαλή μονής πλευράς (βέλος – αγκίστρι) χρησιμοποιείται για την κίνηση ενός ηλεκτρονίου σε αντιδράσεις ριζών.



## 1. Ορθή χρήση βελών προς υπόδειξη μετακίνησης ηλεκτρονίων

Στις χημικές αντιδράσεις, αμφότερα ηλεκτρόνια και άτομα αλλάζουν θέσεις, καθώς δεσμοί  $\pi$  και  $\sigma$  δημιουργούνται και διασπώνται. Η ώθηση βέλους βοηθάει την καταγραφή της κίνησης όλων των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται με κάθε βήμα της συνολικής μετατροπής.

Επειδή τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε τροχιακά γύρω από τα άτομα, όταν δεσμοί δημιουργούνται ή διασπώνται, η κίνηση των ηλεκτρονίων μεταξύ τροχιακών συνοδεύεται απαραίτητα από κίνηση των σχετιζόμενων ατόμων, πράγμα που οδηγεί στον δεύτερο κανόνα ώθησης βέλους για την αναπαράσταση χημικών αντιδράσεων:

2<sup>ος</sup> Κανόνας: Τα βέλη δεν χρησιμοποιούνται ποτέ για να υποδείξουν άμεσα κίνηση ατόμων. Τα βέλη δείχνουν μόνο έμμεσα κίνηση ατόμων, ως συνέπεια της κίνησης των ηλεκτρονίων όταν δημιουργούνται ή διασπώνται ομοιοπολικοί δεσμοί.

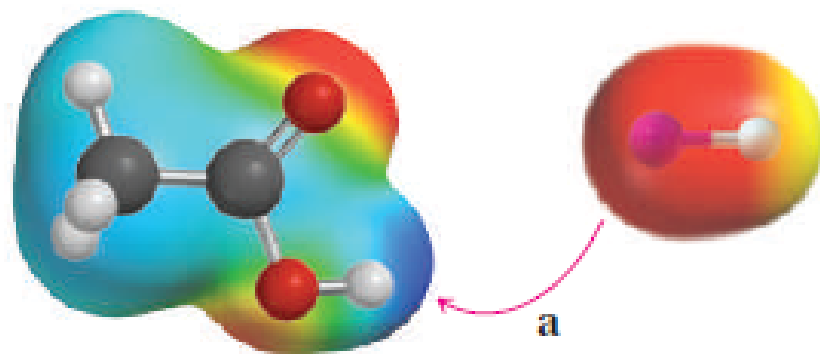
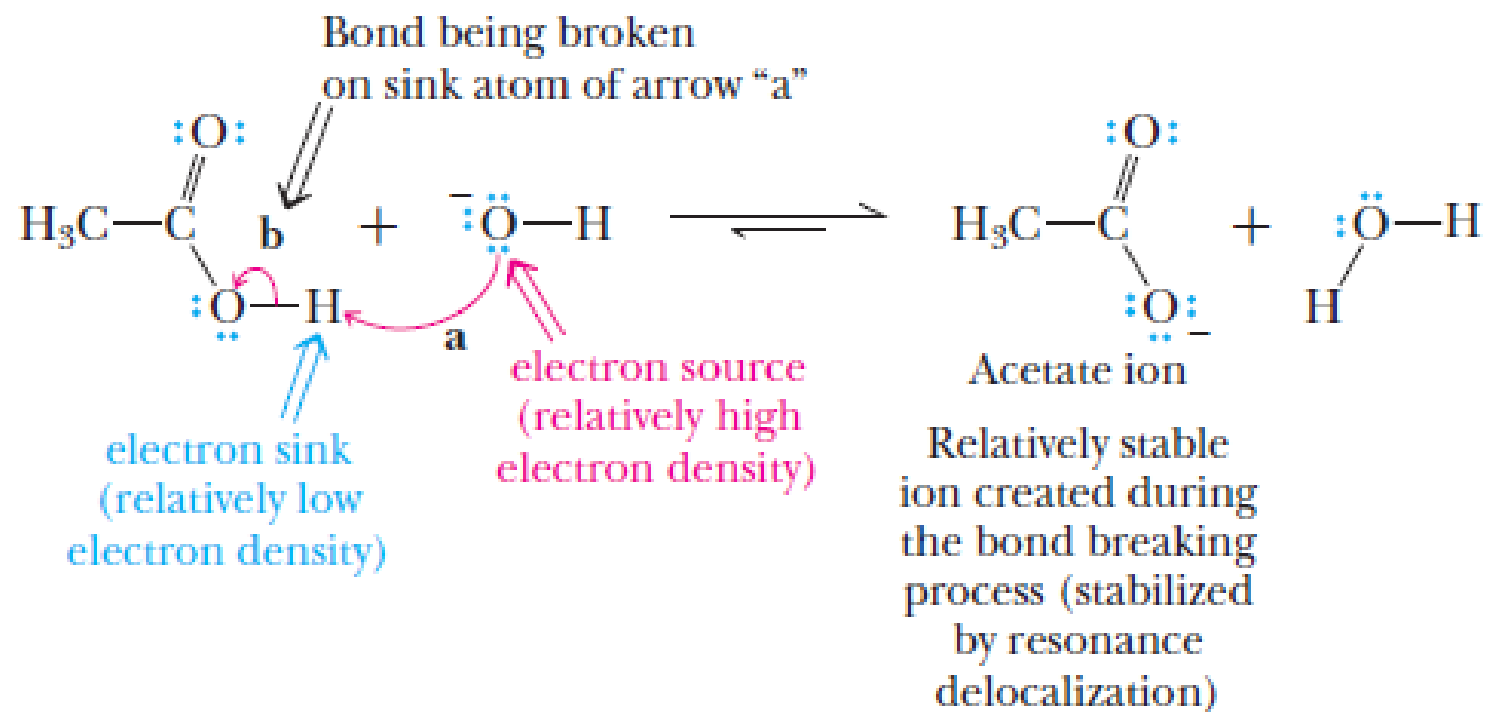
3<sup>ος</sup> Κανόνας: Τα βέλη ξεκινούν πάντα από μια πηγή ηλεκτρονίων και καταλήγουν σε παραλήπτη (δέκτη) ηλεκτρονίων (**electron sink**). Μια πηγή ηλεκτρονίων είναι ένας δεσμός ή ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων. Συνήθως είναι ένας  $\pi$  δεσμός ή ένα μονήρες ζεύγος σ' ένα άτομο με σχετικά υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα, ή ένας  $\sigma$  δεσμός που πρέπει να διασπαστεί σε μια αντίδραση. Ένας δέκτης ηλεκτρονίων είναι ένα άτομο σ' ένα μόριο ή ιόν που μπορεί να δεχθεί νέο δεσμό ή μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων.

## 1. Ορθή χρήση βελών προς υπόδειξη μετακίνησης ηλεκτρονίων

4<sup>ος</sup> Κανόνας: Η διάσπαση δεσμού συμβαίνει προς αποφυγή υπερπλήρωσης της στοιβάδας σθένους ενός ατόμου (hypervalence) που δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων.

Σ' αυτές τις περιπτώσεις, η πηγή ηλεκτρονίων για το βέλος είναι ο δεσμός που διασπάται και ο δέκτης είναι ένα άτομο ικανό να δεχθεί ηλεκτρόνια ως μονήρες ζεύγος (ηλεκτραρνητικά άτομα όπως το O ή αλογόνα).

Αν δημιουργείται ένα ιόν, το ιόν συνήθως σταθεροποιείται μέσω μετατόπισης συντονισμού ή άλλων σταθεροποιητικών αντιδράσεων.



## 1. Ορθή χρήση βελών προς υπόδειξη μετακίνησης ηλεκτρονίων

Θεωρώντας το βέλος για την δημιουργία νέου σ δεσμού (βέλος "a"), το άτομο O του υδροξειδίου είναι η πηγή ηλεκτρονίων (το πιο αρνητικά φορτισμένο άτομο) και το άτομο H του οξικού οξέος είναι ο δέκτης ηλεκτρονίων (το άτομο με το υψηλότερο μερικό θετικό φορτίο).

Στις ηλεκτροστατικές μοριακές επιφάνειες που φαίνονται στο σχήμα (προηγούμενη διαφάνεια), το O στο ιόν υδροξειδίου έχει το υψηλότερο εντοπισμένο αρνητικό φορτίο. Αυτό υποδεικνύεται από το έντονο κόκκινο χρώμα. Το πρωτόνιο του οξικού οξέος που μεταφέρεται έχει το υψηλότερο θετικό φορτίο, που υποδεικνύεται από το έντονο κυανό χρώμα.

Προς αποφυγή υπερπλήρωσης της στοιβάδας σθένους του ατόμου H κατά την αντίδραση, ο δεσμός O-H του οξικού οξέος πρέπει να διασπαστεί (βέλος "b"). Έτσι, σχηματίζεται το οξικό ιόν.

Το οξικό ιόν σταθεροποιείται μέσω μετατόπισης συντονισμού. Δηλαδή, η μεταφορά πρωτονίου (η αποκαλούμενη αντίδραση οξέος-βάσεως κατά Brønsted) είναι στην πραγματικότητα μια ειδική περίπτωση του γενικού μοτίβου αντίδρασης μεταξύ μιας πηγής ηλεκτρονίων (βάση) και του πρωτονίου ως δέκτη ηλεκτρονίων, σε συνδυασμό με διάσπαση δεσμού, έτσι ώστε να μην γίνει υπερπλήρωση στοιβάδας σθένους, και να δημιουργηθεί ένα σχετικά σταθερό ιόν.

Η προσθήκη ή αφαίρεση πρωτονίων κατά τις χημικές αντιδράσεις είναι κοινή και συχνά αναφέρεται ως «προσθήκη πρωτονίου» ή «απομάκρυνση πρωτονίου».

# 1. Ορθή χρήση βελών προς υπόδειξη μετακίνησης ηλεκτρονίων

Υπάρχει μια ευρύτερη ορολογία για αντιδράσεις στις οποίες σχηματίζονται νέοι σ δεσμοί μεταξύ περιοχών των μορίων που είναι πλούσιες και φτωχές σε ηλεκτρόνια. Τα πυρηνόφιλα (**nucleophiles**) είναι μόρια που έχουν μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων ή σχετικά πλούσιους σε ηλεκτρόνια π δεσμούς, που δρουν ως πηγές ηλεκτρονίων στα βέλη και δημιουργούν νέους δεσμούς. Τα ηλεκτρονιόφιλα (**electrophiles**) είναι μόρια με σχετικά φτωχά σε ηλεκτρόνια άτομα που λειτουργούν ως δέκτες.

Κατ' αναλογία, ένα μόριο (ή περιοχή μορίου) που είναι πηγή τέτοιου βέλους ονομάζεται πυρηνόφιλο, ενώ ένα μόριο ή περιοχή μορίου που είναι δέκτης βέλους αναφέρεται ως ηλεκτρονιόφιλο. Ο όρος πυρηνόφιλο είναι ανάλογος της βάσης κατά Lewis, και ο όρος ηλεκτρονιόφιλο είναι ανάλογος του οξέος.

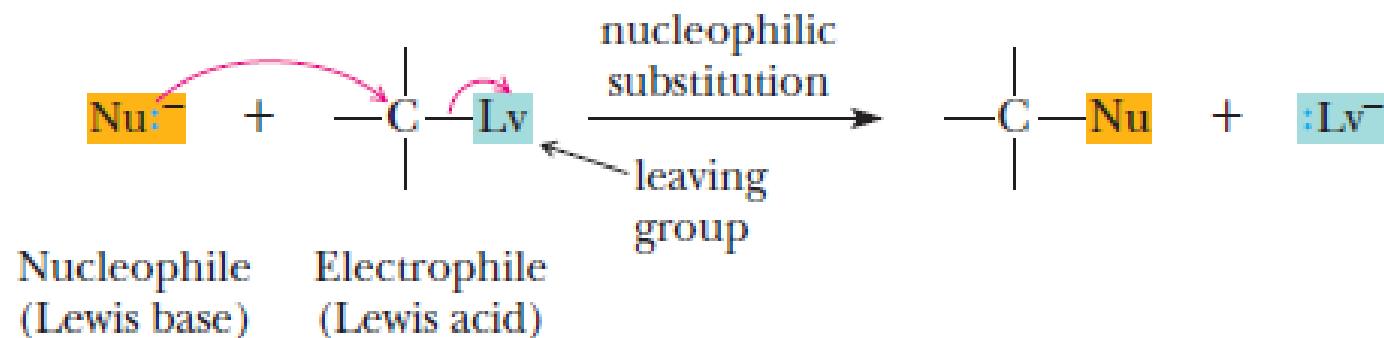
Η επιλογή της ορολογίας εξαρτάται από το γενικό πλαίσιο. Τα πυρηνόφιλα και ηλεκτρονιόφιλα χρησιμοποιούνται κοινώς σε κινητικές αναφορές, ενώ τα οξέα και οι βάσεις κατά Lewis χρησιμοποιούνται σε θερμοδυναμική αντιδράσεων.

Οι όροι πηγή και δέκτης χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση της αρχής και του τέλους, αντίστοιχα, του βέλους για κάθε μηχανισμό αντίδρασης, που υποδεικνύει την αλλαγή στην τοποθεσία ζευγών ηλεκτρονίων. Οι όροι πυρηνόφιλο και ηλεκτρονιόφιλο χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μόρια με βάση την χημική δραστηριότητα και τάση είτε να προσφέρουν είτε να δέχονται ηλεκτρόνια όταν αλληλοεπιδρούν. Τα πρωτόνια μπορούν να θεωρηθούν ως ένας ειδικός τύπος ηλεκτρονιόφιλου, και στις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίου, το πυρηνόφιλο λέγεται βάση.

## 2. Πυρηνόφιλη υποκατάσταση (nucleophilic substitution)

Η **πυρηνόφιλη υποκατάσταση** (nucleophilic substitution) αναφέρεται σε οποιαδήποτε αντίδραση στην οποία ένα πυρηνόφιλο πλούσιο σε ηλεκτρόνια (Nu:) αντικαθιστά μια **αποχωρούσα ομάδα** (leaving group - Lv). Μέσα στο πλαίσιο του μηχανισμού αντίδρασης, μια πυρηνόφιλη υποκατάσταση είναι ένας συνδυασμός δημιουργίας νέου δεσμού μεταξύ ενός πυρηνόφιλου και ενός ηλεκτρονιόφιλου, και της διάσπασης ενός δεσμού, έτσι ώστε να δημιουργηθούν σχετικά σταθερά μόρια ή ιόντα.

Όλα τα πυρηνόφιλα είναι πηγές ηλεκτρονίων και μπορούν να θεωρηθούν βάσεις κατά Lewis. Με εξαίρεση τις αντιδράσεις ριζών, ουσιαστικά κάθε αντίδραση εμπλέκει αντίδραση ενός οξέος κατά Lewis (ένας καλό δέκτης ηλεκτρονίων) και μιας κατά Lewis βάσης. Σ' αυτές τις αντιδράσεις η πλούσια σε ηλεκτρόνια βάση αντιδρά με το φτωχό σε ηλεκτρόνια οξύ.



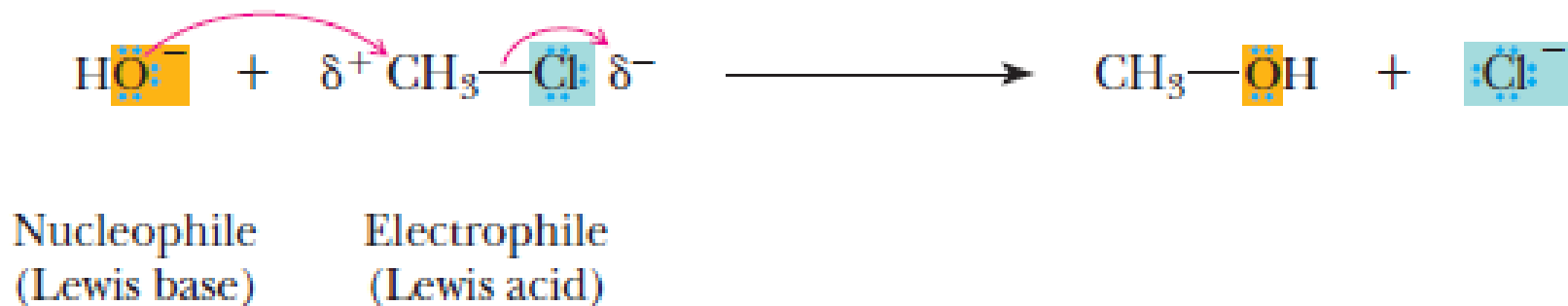


## 2. Πυρηνόφιλη υποκατάσταση (nucleophilic substitution)

Το οξύ είναι το κατά Lewis ηλεκτρονιόφιλο. Η αποχωρούσα ομάδα (Lv) μπορεί να είναι αλογόνο (X) ή μια άλλη ηλεκτραρνητική ομάδα που μπορεί να σχηματίσει ένα σταθερό ανιόν ή άλλες σταθερές ουσίες.

Επιπλέον, δεν αντιδρούν όλα τα πυρηνόφιλα με ηλεκτρονιόφιλα. Μια γενική εξίσωση πυρηνόφιλης υποκατάστασης είναι η αντίδραση του ιόντος υδροξειδίου με το χλωρομεθάνιο.

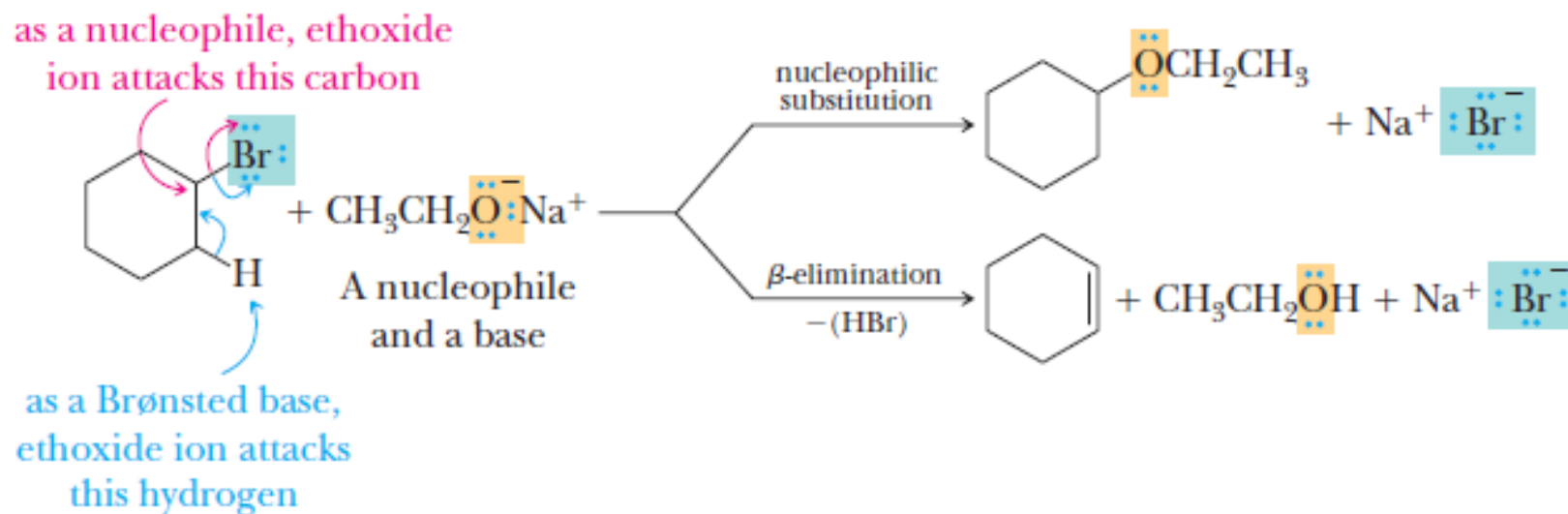
Σ' αυτήν την αντίδραση, το χλωρομεθάνιο είναι το ηλεκτρονιόφιλο. Λόγω της ηλεκτραρνητικότητας του χλωρίου, υπάρχει μερικό θετικό φορτίο στο άτομο του άνθρακα.



## 2. Πυρηνόφιλη υποκατάσταση (nucleophilic substitution)

Τα πυρηνόφιλα είναι βάσεις κατά Brønsted, αν και μερικά είναι πολύ ασθενείς. Οι ισχυρότερες μπορούν ν' αποσπούν πρωτόνια και να προσβάλουν άτομα άνθρακα. Μια αντίδραση στην οποία αφαιρείται ένα αλογόνο και ένα υδρογόνο γειτονικού β-άνθρακα ονομάζεται **αντίδραση β-απόσπασης (β-elimination)**.

Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση και η β-απόσπαση υποβοηθούμενη από βάση είναι επομένως ανταγωνιστικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα, ιόντα αιθοξειδίου αντιδρούν με βρωμοκυκλοεξάνιο ως πυρηνόφιλα για να δώσουν αιθοξυκυκλοεξάνιο (κυκλοεξυλ αιθυλ αιθέρα) και ως βάση κατά Brønsted για να δώσουν κυκλοεξένιο και αιθανόλη.

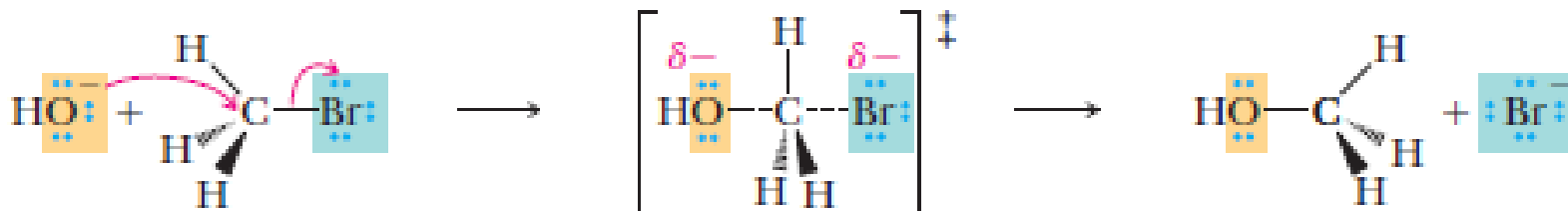


### 3. Μηχανισμός πυρηνόφιλης αλιφατικής υποκατάστασης

#### Μηχανισμός $S_N2$

Η διάσπαση και δημιουργία δεσμού συμβαίνει ταυτόχρονα. Έτσι, η απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας υποβοηθείται από το εισερχόμενο πυρηνόφιλο. Αυτός ο μηχανισμός χαρακτηρίζεται ως  $S_N2$ , όπου S εννοείται Substitution, όπου N εννοείται Nucleophilic, και 2 για διμοριακή αντίδραση. Αυτός ο τύπος αντίδρασης υποκατάστασης κατηγοριοποιείται ως διμοριακός επειδή αμφότερα το αλογονοαλκάνιο και το πυρηνόφιλο εμπλέκονται στο καθορίζον την ταχύτητα βήμα.

Το πυρηνόφιλο προσβάλλει το δραστικό κέντρο από την αντίθετη πλευρά από την οποία απομακρύνεται η αποχωρούσα ομάδα. Δηλαδή, μια αντίδραση  $S_N2$  εμπλέκει πισώπλευρη προσβολή του πυρηνόφιλου. Στο παρακάτω σχήμα, η διακεκομμένη γραμμή στην μεταβατική κατάσταση αναπαριστά μερικώς σχηματισμένους ή διασπασμένους δεσμούς.



Transition state with simultaneous  
bond breaking and bond forming

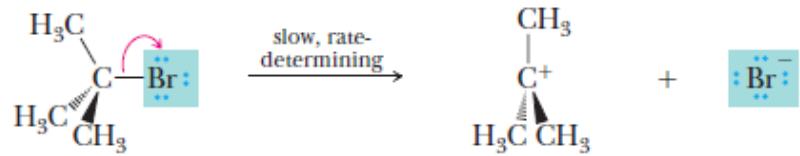
### 3. Μηχανισμός πυρηνόφιλης αλιφατικής υποκατάστασης

#### Μηχανισμός $S_N1$

Ο άλλος μηχανισμός που καθορίζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης ονομάζεται αντίδραση  $S_N1$ . Σ' αυτόν τον μηχανισμό, η διάσπαση δεσμού μεταξύ του άνθρακα και της αποχωρούσας ομάδας ολοκληρώνεται πλήρως πριν ξεκινήσει ο σχηματισμός δεσμού με το πυρηνόφιλο. Στην επισήμανση  $S_N1$ , το 1 σημαίνει μονομοριακή αντίδραση.

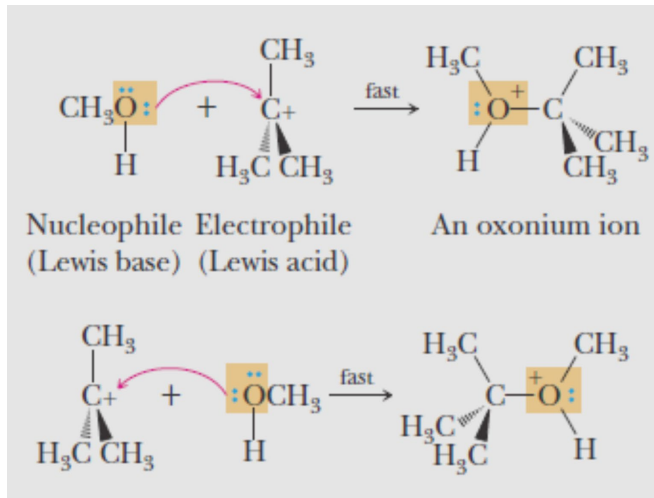
Αυτός ο τύπος υποκατάστασης κατηγοριοποιείται ως μονομοριακός γιατί μόνο το αλογονοαλκάνιο εμπλέκεται στο καθορίζον την ταχύτητα βήμα. Ένας μηχανισμός  $S_N1$  μπορεί ν' αναπαρασταθεί από την διαλυτόλυση (solvolysis) του 2-βρωμο-2-μεθυλπροπανίου (*tert*-βουτυλ βρωμίδιο) σε μεθανόλη προς σχηματισμό 2-μεθοξυ-2-μεθυλπροπάνιο (*tert*-βουτυλ μεθυλαιθέρας) και HBr.

Σ' αυτήν την αντίδραση, το πυρηνόφιλο (μεθανόλη) είναι και ο διαλύτης, εξ' ού και το όνομα διαλυτόλυση.



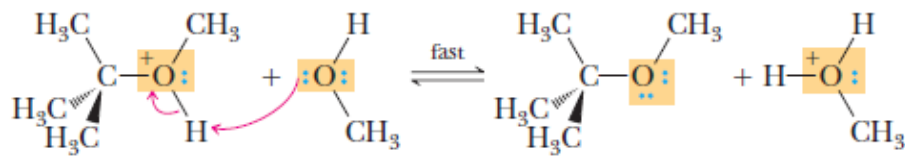
A carbocation intermediate;  
its shape is trigonal planar

**Βήμα 1:** Διάσπαση δεσμού προς σχηματισμό σταθερού μορίου ή ιόντος. Ο ιονισμός του δεσμού C-Lv (Lv = Br) σχηματίζει ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν. Επειδή η αποχώρηση του ιόντος αλογόνου δεν υποβοηθείται από πυρηνόφιλο, είναι σχετικά αργή, και το καθορίζουν την ταχύτητα βήμα.



**Βήμα 2:** Δημιουργία νέου δεσμού μεταξύ του πυρηνόφιλου με ηλεκτρονιόφιλο. Η αντίδραση του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος (ηλεκτρονιόφιλο) με μεθανόλη (πυρηνόφιλο) δίνει ιόν οξονίου. Η προσβολή από το πυρηνόφιλο γίνεται με σχεδόν ίση πιθανότητα από αμφότερες τις πλευρές του επίπεδου ενδιάμεσου.

**Βήμα 3:** Απομάκρυνση πρωτονίου. Η μεταφορά πρωτονίου από το ιόν οξονίου στην μεθανόλη ολοκληρώνει την αντίδραση και δίνει *tert*-βουτυλ μεθυλ αιθέρα.



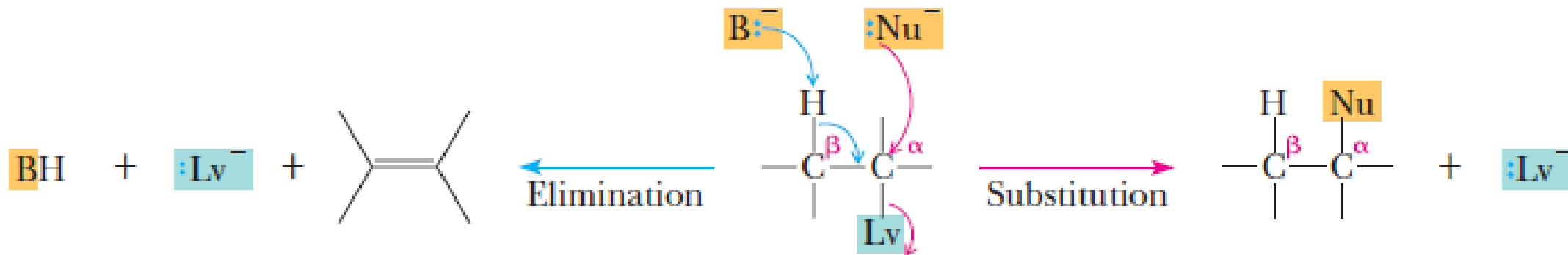
### 3. Μηχανισμός πυρηνόφιλης αλιφατικής υποκατάστασης

#### β-Απόσπαση (β-elimination)

Όλα τα πυρηνόφιλα έχουν ένα ζεύγος ηλεκτρονίων που λαμβάνει μέρος στις αντιδράσεις ως μονήρες ζεύγος ή μερικές φορές ως π-δεσμός.

Αυτό σημαίνει ότι τα πυρηνόφιλα είναι και βάσεις, επειδή κάθε ζεύγος ηλεκτρονίων μπορεί να δεχτεί πρωτόνιο. Συνεπώς, υπάρχουν αντιδράσεις που ανταγωνίζονται ανάλογα με την ισορροπία μεταξύ βασικότητας και πυρηνοφιλίας των αντιδρώντων.

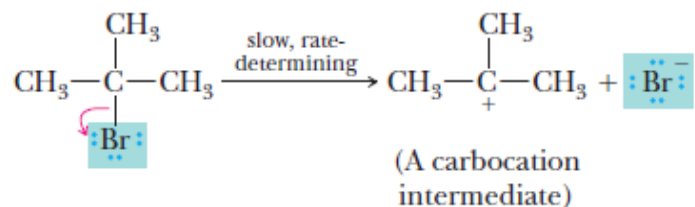
Η β-απόσπαση είναι μια ανταγωνιστική διεργασία της υποκατάστασης. Η β-απόσπαση είναι συνδυασμός απομάκρυνσης πρωτονίου και διάσπασης δεσμού προς σχηματισμό σταθερών μορίων ή ιόντων.



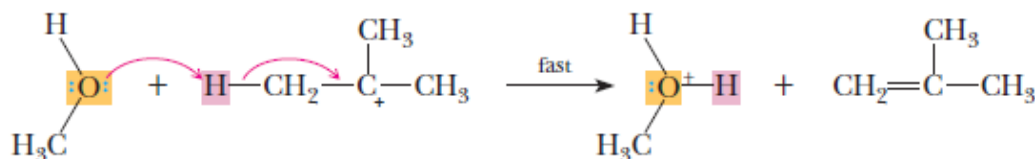
### 3. Μηχανισμός πυρηνόφιλης αλιφατικής υποκατάστασης

#### β-Απόσπαση (β-elimination) – Μηχανισμός E1

Η διάσπαση του δεσμού C-Lv για την δημιουργία καρβοκατιόντος ολοκληρώνεται πριν γίνει οποιαδήποτε αντίδραση με την βάση προς απώλεια υδρογόνου και σχηματισμό διπλού δεσμού C=C. Αυτός ο μηχανισμός ονομάζεται αντίδραση **E1**, όπου E εννοείται *Elimination* (απόσπαση) και 1 εννοείται μονομοριακή. Μια ένωση εμπλέκεται στο καθορίζον την ταχύτητα βήμα (εδώ είναι το αλογονοαλκάνιο). Ο μηχανισμός μιας αντίδρασης E1 φαίνεται παρακάτω με την αντίδραση του 2-βρωμο-2-μεθυλπροπανίου προς σχηματισμό 2-μεθυλπροπενίου.



**Βήμα 1:** Διάσπαση δεσμού προς σχηματισμό σταθερού μορίου ή ιόντος. Ο καθορίζον την ταχύτητα ιονισμός του δεσμού C—Br δίνει ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

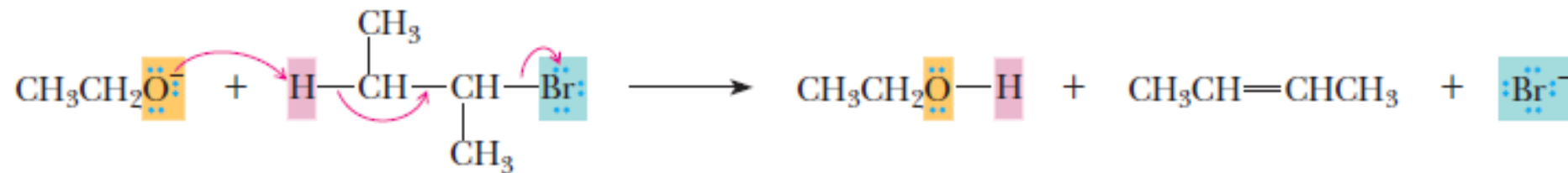


**Βήμα 2:** Απομάκρυνση πρωτονίου. Η μεταφορά πρωτονίου από το ενδιάμεσο καρβοκατιόν στον διαλύτη (εδώ μεθανόλη) δίνει αλκένιο.

### 3. Μηχανισμός πυρηνόφιλης αλιφατικής υποκατάστασης

#### β-Απόσπαση (β-elimination) – Μηχανισμός E2

Σε μια **αντίδραση E2** (εδώ δίνεται η αντίδραση του του 2-βρωμοβουτανίου με αιθοξίδιο του νατρίου) η μεταφορά πρωτονίου στην βάση, ο σχηματισμός διπλού δεσμού C=C και η αποβολή του ιόντος βρωμίου συμβαίνουν ταυτόχρονα. Τα βήματα διάσπασης και σχηματισμού δεσμών είναι συντονισμένα. Επειδή η βάση αφαιρεί ένα β-υδρογόνο ταυτόχρονα με την διάσπαση του δεσμού C-Br προς σχηματισμό ιόντος αλογόνου, η μεταβατική κατάσταση έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού.



**Απόσπαση πρωτονίου και ταυτόχρονη διάσπαση δεσμού προς σχηματισμό σταθερού μορίου ή ιόντος.** Η διάσπαση και ο σχηματισμός δεσμού γίνεται συντονισμένα, δηλαδή συμβαίνουν ταυτόχρονα. Αυτός ο μηχανισμός ονομάζεται E2, όπου E εννοείται *Elimination* και 2 διμοριακός. Αμφότερα το αλογονοαλκάνιο και η βάση εμπλέκονται στην μεταβατική κατάσταση που είναι το καθορίζον την ταχύτητα βήμα.



## Βιβλιογραφία

Brown W.H., Iverson B.L., Anslyn E.V., Foote C.S., Novak B.M., **2014**. Organic Chemistry, 7<sup>th</sup> Edition, Wadsworth Cengage Learning, U.S.A.