

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

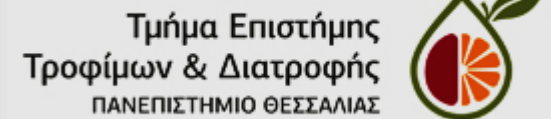
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 6^η: Αλογονοαλκάνια – Αλογόνωση και αντιδράσεις ριζών

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής

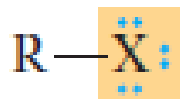


© 2019 - 2020

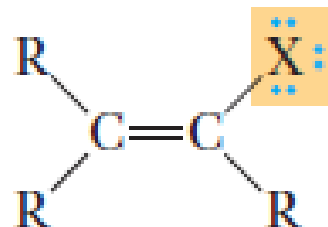
1. Δομή αλογοαλκανίων (haloalkanes)

Ο συμβολισμός ενός **αλογοαλκανίου** είναι R-X, με το X ν' αντιπροσωπεύει το F, Cl, Br ή I. Αν το αλογόνο ενώνεται μ' έναν άνθρακα διπλού δεσμού ενός αλκενίου, η ένωση ανήκει στην κατηγορία των **αλογοαλκενίων**.

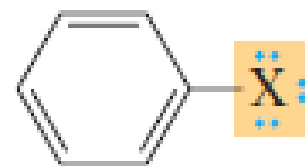
Αν βρίσκεται πάνω σε βενζολικό δακτύλιο, η ένωση ανήκει στην κατηγορία των **αλογοαρενίων**, που συμβολίζονται ως Ar-X.



A haloalkane
(an alkyl halide)



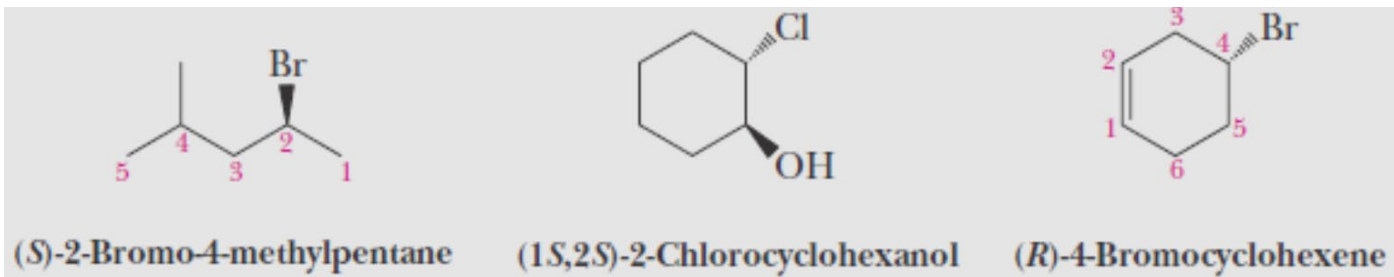
A haloalkene
(an alkenyl
or vinylic halide)



A haloarene
(an aryl halide)

2. Ονοματολογία αλογοαλκανίων

Το σύστημα IUPAC



Τα ονόματα κατά IUPAC των αλογονοαλκανίων προκύπτουν από την ονομασία του μητρικού αλκανίου.

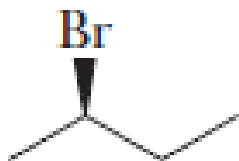
- Η μητρική αλυσίδα αριθμείται από την κατεύθυνση που θα δώσει στον πρώτο υποκαταστάτη τον χαμηλότερο αριθμό, είτε αυτός είναι αλογόνο, είτε αλκυλομάδα. Αν δύο ομάδες μπορούν να έχουν τον ίδιο χαμηλό αριθμό, κατατάσσονται αλφαβητικά. Π.χ. 2-βρωμο-4-μεθυλπεντάνιο.
- Τα αλογόνα – υποκαταστάτες υποδεικνύονται με τα προθέματα βρωμο-, φθορο-, χλωρο-, και ιωδο και αναφέρονται αλφαβητικά με άλλους υποκαταστάτες.
- Η θέση του κάθε αλογόνου στην μητρική αλυσίδα δίνεται από έναν αριθμό που προηγείται του ονόματος του αλογόνου.
- Στα αλογονοαλκένια, η αρίθμηση του μητρικού υδρογονάνθρακα προσδιορίζεται από την θέση του διπλού δεσμού. Η αρίθμηση γίνεται προς την κατεύθυνση που δίνει στους άνθρακες του διπλού δεσμού και τους υποκαταστάτες το χαμηλότερο σύνολο αρίθμησης.

2. Ονοματολογία αλογοαλκανίων

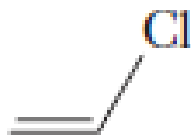
Κοινά ονόματα

Τα κοινά ονόματα των αλογονοαλκανίων και αλογονοαλκενίων αποτελούνται από το κοινό όνομα της αλκυλομάδας ακολουθούμενο από το όνομα του αλογονιδίου ως διακριτή λέξη.

Στα παρακάτω παραδείγματα δίνονται πρώτα τα ονόματα κατά IUPAC και ακολουθούν σε παρένθεση τα κοινά.



(R)-2-Bromobutane
((R)-sec-Butyl bromide)



Chloroethene
(Vinyl chloride)



3-Chloropropene
(Allyl chloride)

2. Ονοματολογία αλογοαλκανίων

Κοινά ονόματα

Αρκετά πολυαλογονοαλκάνια είναι σημαντικοί διαλύτες και αναφέρονται σχεδόν πάντα με τα κοινά τους ονόματα. Το διχλωρομεθάνιο (μεθυλενοχλωρίδιο) είναι ο πλέον κοινώς χρησιμοποιούμενος διαλύτης.



Dichloromethane
(Methylene chloride)



Trichloromethane
(Chloroform)



1,1,1-Trichloroethane
(Methyl chloroform)



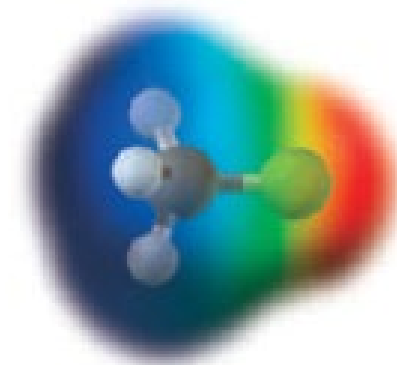
Trichloroethylene
(Trichlor)

3. Φυσικές ιδιότητες αλογοαλκανίων

Πολικότητα

Το φθόριο, το χλώριο και το βρώμιο είναι όλα πιο ηλεκτραρνητικά από τον άνθρακα. Συνεπώς, οι C-X δεσμοί αυτών των ατόμων είναι πολωμένοι με μερικώς αρνητικό φορτίο στο αλογόνο. Ο Πίνακας δείχνει ότι κάθε ένα από τα αλογονομεθάνια έχει σημαντική διπολική ροπή.

Dipole Moments (Gas Phase) of Halomethanes			
Halomethane	Electronegativity of Halogen	Carbon-Halogen Bond Length (pm)	Dipole Moment (debyes, D)
CH ₃ F	4.0	139	1.85
CH ₃ Cl	3.0	178	1.87
CH ₃ Br	2.8	193	1.81
CH ₃ I	2.5	214	1.62



Electrostatic potential map of fluoromethane

Ο χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού του φθορομεθανίου δείχνει τον υψηλό διαχωρισμό φορτίου που προκαλείται από το δίπολο.

Για τα αλογονομεθάνια, η διπολική ροπή αυξάνει καθώς αυξάνει η ηλεκτραρνητικότητα του αλογόνου και το μήκος δεσμού.

Αυτές οι δύο τάσεις «αλληλοεξουδετερώνονται» και το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι το χλωρομεθάνιο παρουσιάζει την υψηλότερη διπολική ροπή.

3. Φυσικές ιδιότητες αλογοαλκανίων

Μήκη και ισχύεις δεσμών

Με εξαίρεση τον δεσμό C-F, οι δεσμοί C-X είναι ασθενέστεροι από τον C-H, όπως προσδιορίζεται από τις ενέργειες διάστασης δεσμού (bond dissociation enthalpies), που είναι ένα μέτρο ισχύος δεσμών. Υπενθυμίζεται ότι η ενέργεια διάστασης δεσμού είναι η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για την ομολυτική διάσπαση δεσμού σε δύο ρίζες, στην αέρια φάση, στους 25°C.

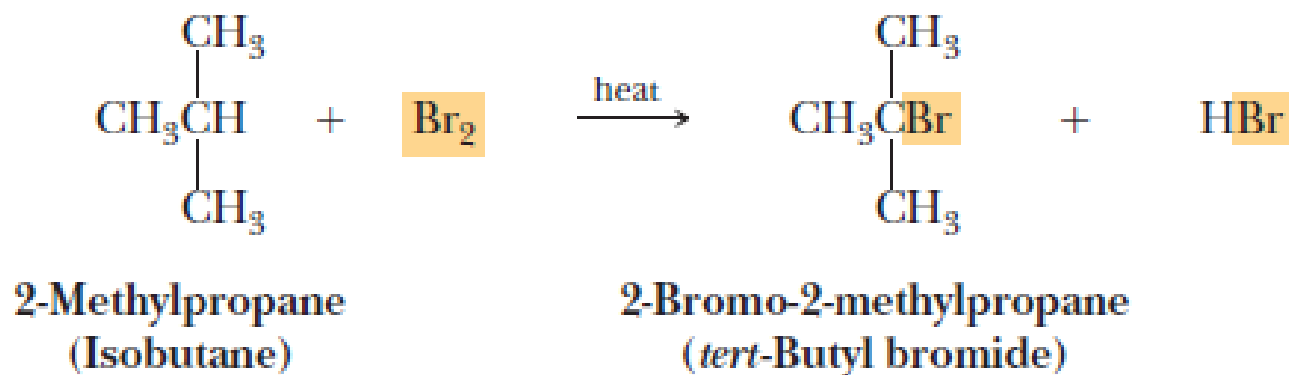


Μια ρίζα (radical), η οποία μερικές φορές αναφέρεται ως ελεύθερη ρίζα, είναι μια χημική ένωση/ión που είναι αυθύπαρκτη και περιέχει ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Οι ρίζες παράγονται από ένα μόριο μέσω διάσπασης ενός δεσμού, με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε άτομο ή θραύσμα που συμμετέχει στον δεσμό κατακρατεί ένα ηλεκτρόνιο. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται **ομολυτική διάσπαση δεσμού**.

Στην πιο κοινή **ετερολυτική διάσπαση**, ένας δεσμός διασπάται με τέτοιο τρόπο ώστε ένα άτομο ή θραύσμα κατακρατεί αμφότερα ηλεκτρόνια. Χρησιμοποιούνται βέλη – άγκιστρα για ναδειχθεί η αλλαγή στην θέση μονηρών ηλεκτρονίων και να υποδειχθεί ο ομολυτικός μηχανισμός.

4. Σύνθεση αλογοαλκανίων με αλογόνωση αλκανίων

Πολλά από τα απλούστερα χαμηλού μοριακού βάρους αλογονοαλκάνια παρασκευάζονται μέσω αλογόνωσης των αλκανίων, όπως π.χ. η αντίδραση του 2-μεθυλπροπανίου με βρώμιο σε υψηλή θερμοκρασία.

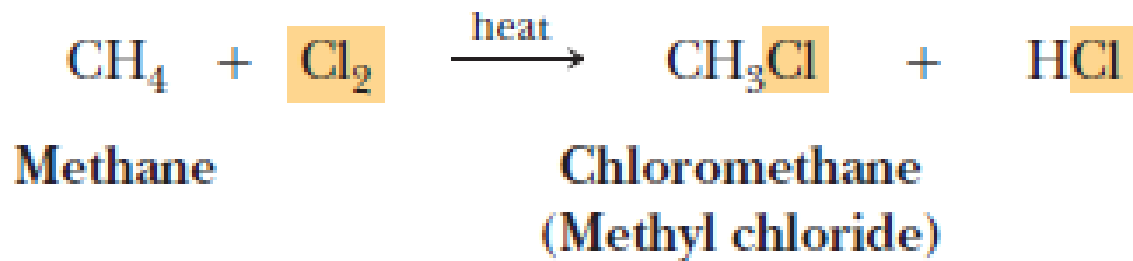


Η αλογόνωση των αλκανίων γίνεται συνήθως με Br_2 και Cl_2 . Το F_2 σπάνια χρησιμοποιείται επειδή η αντίδρασή του με αλκάνια είναι πολύ εξώθερμη και δεν ελέγχεται εύκολα, ενώ μπορεί να οδηγήσει και σε διάσπαση C-C δεσμού ή ακόμα και έκρηξη.

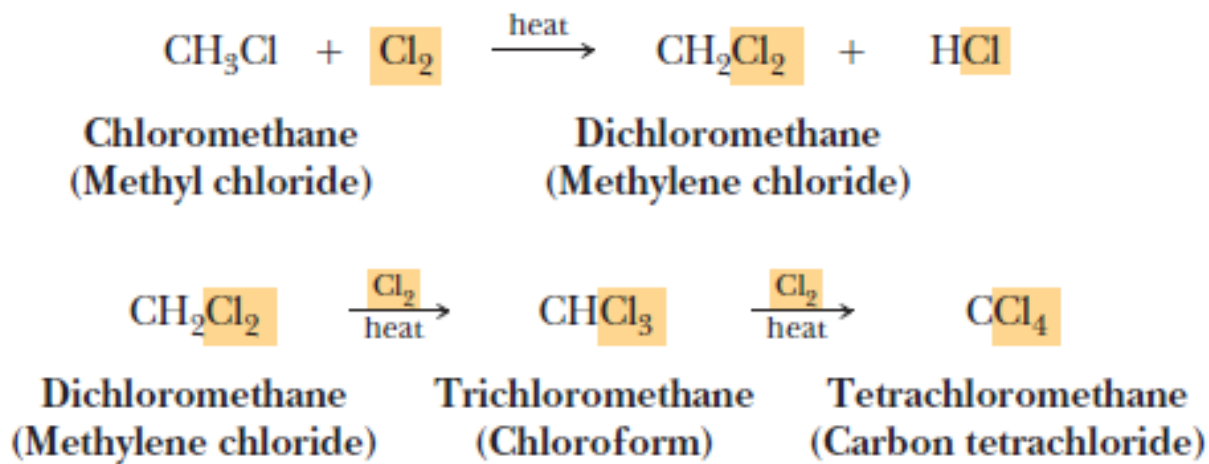
Το I_2 χρησιμοποιείται επίσης σπάνια επειδή η αντίδραση είναι ενδόθερμη και η θέση της ισορροπίας ευνοεί τον σχηματισμό αλκανίου και I_2 αντί για ιωδοαλκάνιο και HI .

4. Σύνθεση αλογοαλκανίων με αλογόνωση αλκανίων

Η αντίδραση μεθανίου με Cl_2 είναι **αντίδραση αντικατάστασης**. Σ' αυτήν την περίπτωση, ένα υδρογόνο αντικαθίσταται από ένα χλώριο και παράγεται ανάλογη ποσότητα HCl .



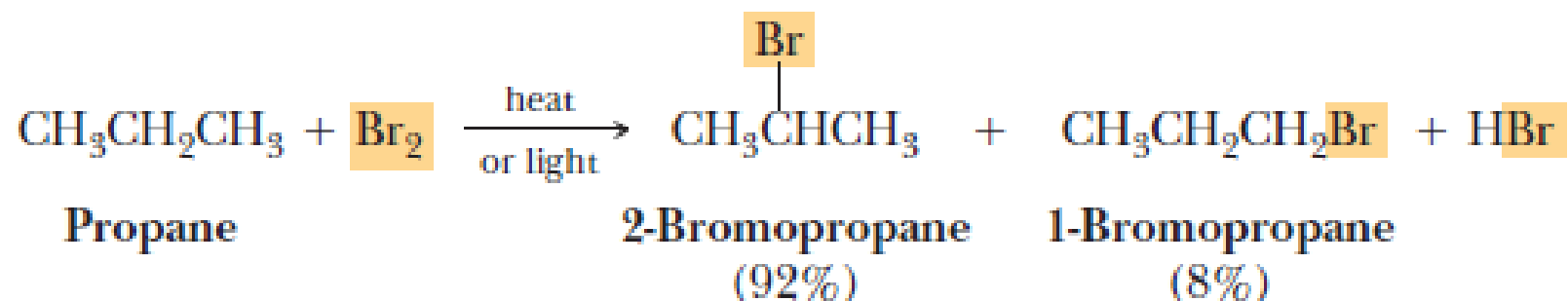
Αν το χλωρομεθάνιο αντιδράσει με περίσσεια χλωρίου, παράγεται μίγμα διχλωρο-, τριχλωρο- και τετραχλωρομεθανίου.



4. Σύνθεση αλογοαλκανίων με αλογόνωση αλκανίων

Τοποεκλεκτικότητα

Η αντίδραση του προπανίου με βρώμιο δίνει μίγμα που αποτελείται από περίπου 92% 2-βρωμοπροπάνιο και 8% of 1-βρωμοπροπάνιο.



Η υποκατάσταση ενός πρωτοταγούς υδρογόνου με βρώμιο δίνει 1-βρωμοπροπάνιο και ενός δευτεροταγούς, 2-βρωμοπροπάνιο .

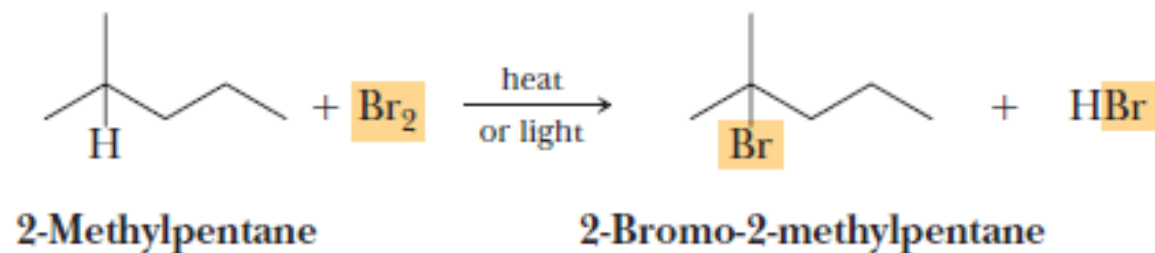
Στην βρωμίωση προπανίου, η υποκατάσταση ενός δευτεροταγούς υδρογόνου ευνοείται ισχυρά. Δηλαδή, η αντίδραση είναι πολύ τοποεκλεκτική, δίνοντας 2-βρωμοπροπάνιο ως κύριο προϊόν.

4. Σύνθεση αλογοαλκανίων με αλογόνωση αλκανίων

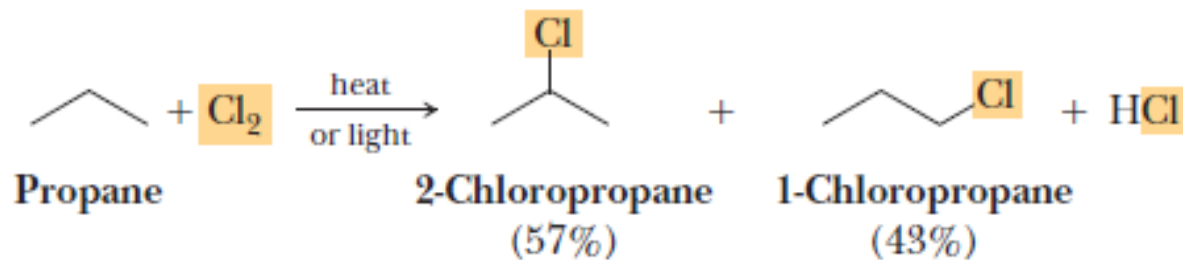
Τοποεκλεκτικότητα

Η υποκατάσταση ενός τριτοταγούς υδρογόνου ευνοείται σε σχέση μ' αυτήν ενός δευτεροταγούς ή πρωτοταγούς. Για παράδειγμα, η μονοβρωμίσωση του 2-μεθυλπεντανίου είναι πολύ τοποεκλεκτική και δίνει σχεδόν αποκλειστικά 2-βρωμο-2-μεθυλπεντάνιο.

Η αντίδραση του βρωμίου μ' ένα αλκάνιο γίνεται με προτεραιότητα σε $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ υδρογόνο.



Η χλωρίωση είναι επίσης τοποεκλεκτική, αλλά λιγότερο από την βρωμίσωση.



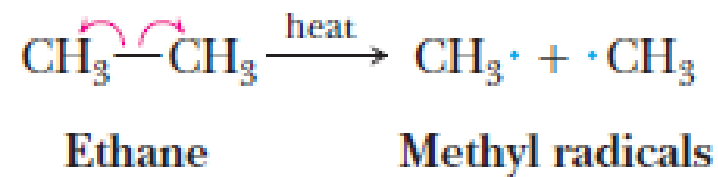
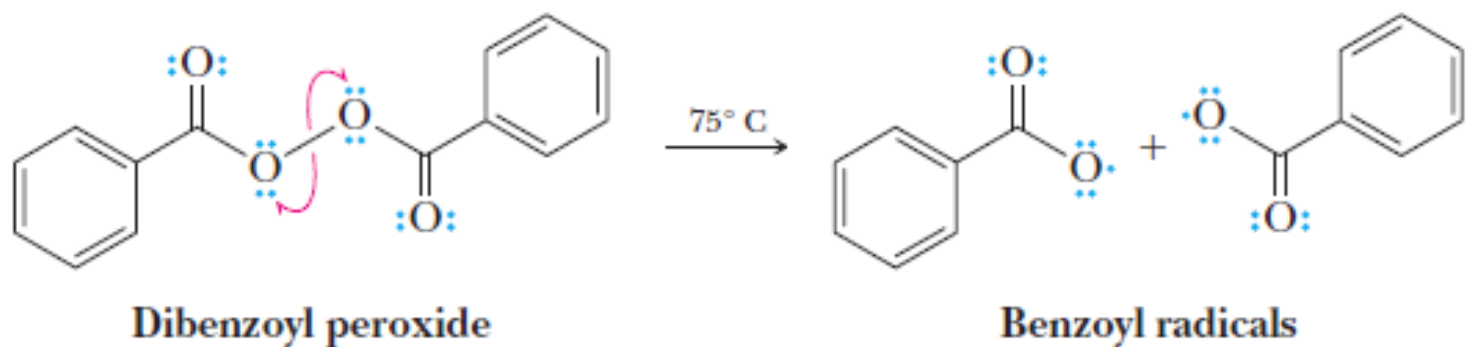
Συμπεραίνεται ότι, αν και αμφότερες η χλωρίωση και η βρωμίσωση είναι τοποεκλεκτικές σε αντικατάσταση $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ υδρογόνου, η βρωμίσωση είναι πολύ περισσότερο.

5. Μηχανισμός αλογόνωση αλκανίων

Σχηματισμός ριζών (radicals)

Παρακάτω δίνονται αντιδράσεις που καταλήγουν σε ομολυτική διάσπαση προς σχηματισμό ριζών. Στην πρώτη, ο δεσμός που διασπάται είναι μεταξύ ατόμων με τουλάχιστον δύο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων.

Η άπωση μεταξύ των μονηρών ζευγών είναι ένας παράγοντας που αποδυναμώνει τους σ-δεσμούς.

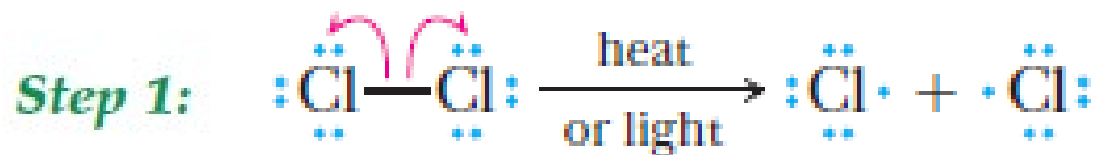


5. Μηχανισμός αλογόνωση αλκανίων

Μηχανισμός αλυσιδωτής αντίδρασης ριζών (radical chain mechanism)

Για να επεξηγηθεί η δημιουργία προϊόντων που προκύπτουν από την αλογόνωση αλκανίων, έχει προταθεί ένας αλυσιδωτός μηχανισμός ριζών που εμπλέκει τρία στάδια: (1) **έναρξη αλυσίδας** (chain initiation), (2) **πολλαπλασιασμός αλυσίδας** (chain propagation), και (3) **τερματισμός αλυσίδας** (chain termination). Δίνεται ως παράδειγμα η χλωρίωση αιθανίου.

Η έναρξη περιλαμβάνει σχηματισμό ριζών από μόρια μη-ρίζες. Το χλώριο διασπάται ομολυτικά από θερμότητα ή φως.



Ο πολλαπλασιασμός περιλαμβάνει αντίδραση μιας ρίζας με ένα μόριο για την δημιουργία νέας ρίζας. Το άτομο χλωρίου που σχηματίζεται στο Βήμα 1 προσβάλλει το αλκάνιο, αφαιρώντας ένα άτομο υδρογόνου σε άλλη μια ομολυτική αντίδραση.



5. Μηχανισμός αλογόνωση αλκανίων

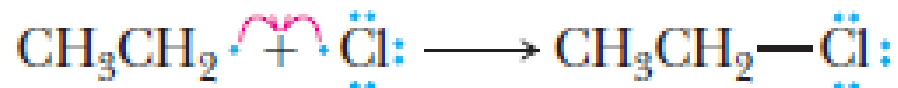
Μηχανισμός αλυσιδωτής αντίδρασης ριζών

Ο τερματισμός περιλαμβάνει την καταστροφή των ριζών. Τα πρώτα τρία πιθανά βήματα τερματισμού περιλαμβάνουν συνδυασμό ριζών προς δημιουργία νέου ομοιοπολικού δεσμού. Το τέταρτο βήμα που ονομάζεται αυτοξειδοαναγωγή (disproportionation), περιλαμβάνει μεταφορά υδρογόνου από την β-θέση μιας ρίζας σε μια άλλη ρίζα και σχηματισμό ενός αλκανίου κι ενός αλκενίου.

Step 4:



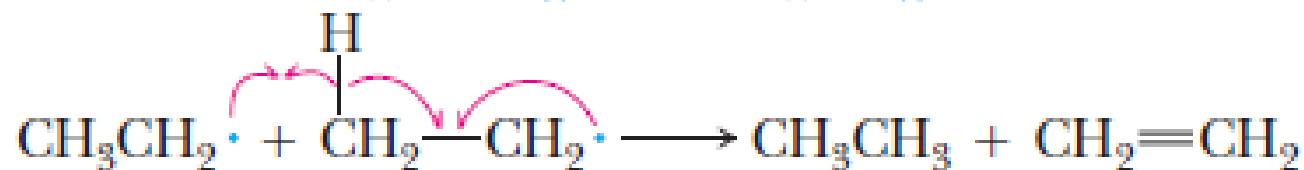
Step 5:



Step 6:



Step 7:



5. Μηχανισμός αλογόνωση αλκανίων

Τα βήματα 2 και 3 μπορούν να επαναληφθούν χιλιάδες φορές, εφόσον καμία ρίζα δεν απομακρύνεται μέσω κάποιας παράπλευρης αντίδρασης.

Οι φορές που επαναλαμβάνονται τα βήματα ενός κύκλου πολλαπλασιασμού αλυσίδας ονομάζεται **μήκος αλυσίδας** (chain length). Το μήκος μπορεί να κυμαίνεται από μερικές έως πολλές χιλιάδες, ανάλογα με τις σχετικές ταχύτητες αντίδρασης και την συγκέντρωση των διαφόρων ενώσεων/ριζών που συμμετέχουν.

Σχετικά με τον τερματισμό, σ' ένα από τα βήματα σχηματίζεται αιθυλοχλωρίδιο. Εντούτοις, η απώλεια μιας αιθυλ- ρίζας και μιας ρίζας χλωρίου τερματίζει δύο αλυσίδες και επομένως σταματάει πολλές χιλιάδες επόμενων βημάτων πολλαπλασιασμού.

Να σημειωθεί ότι τα βήματα τερματισμού μιας αλυσίδας είναι συνήθως σχετικά σπάνια σε σύγκριση με τα βήματα πολλαπλασιασμού στις αλυσιδωτές αντιδράσεις ριζών. Αυτό συμβαίνει γιατί σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή, η συγκέντρωση των ριζών είναι πολύ χαμηλή, καθιστώντας την σύγκρουση μεταξύ δύο ριζών σχετικά σπάνια.

Αυτό εξηγεί γιατί μπορεί να υπάρχουν μήκη αλυσίδων πολλών χιλιάδων βημάτων στις αλυσιδωτές αντιδράσεις ριζών.

5. Αυτοξείδωση ριζών

Μια από τις πιο σημαντικές καταστροφικές αντιδράσεις στα τρόφιμα είναι η **αυτοξείδωση** (autoxidation), δηλαδή η οξείδωση που απαιτεί ατμοσφαιρικό οξυγόνο και κανένα άλλο αντιδραστήριο. Αυτή η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσω αλυσιδωτών αντιδράσεων ριζών.

Τα μαγειρικά έλαια περιέχουν εστέρες πολυακόρεστων λιπαρών οξέων. Οι πιο κοινές από αυτές τις ενώσεις έχουν αλυσίδα 16 ή 18 ατόμων άνθρακα που περιέχει ομάδα 1,4-διενίου.

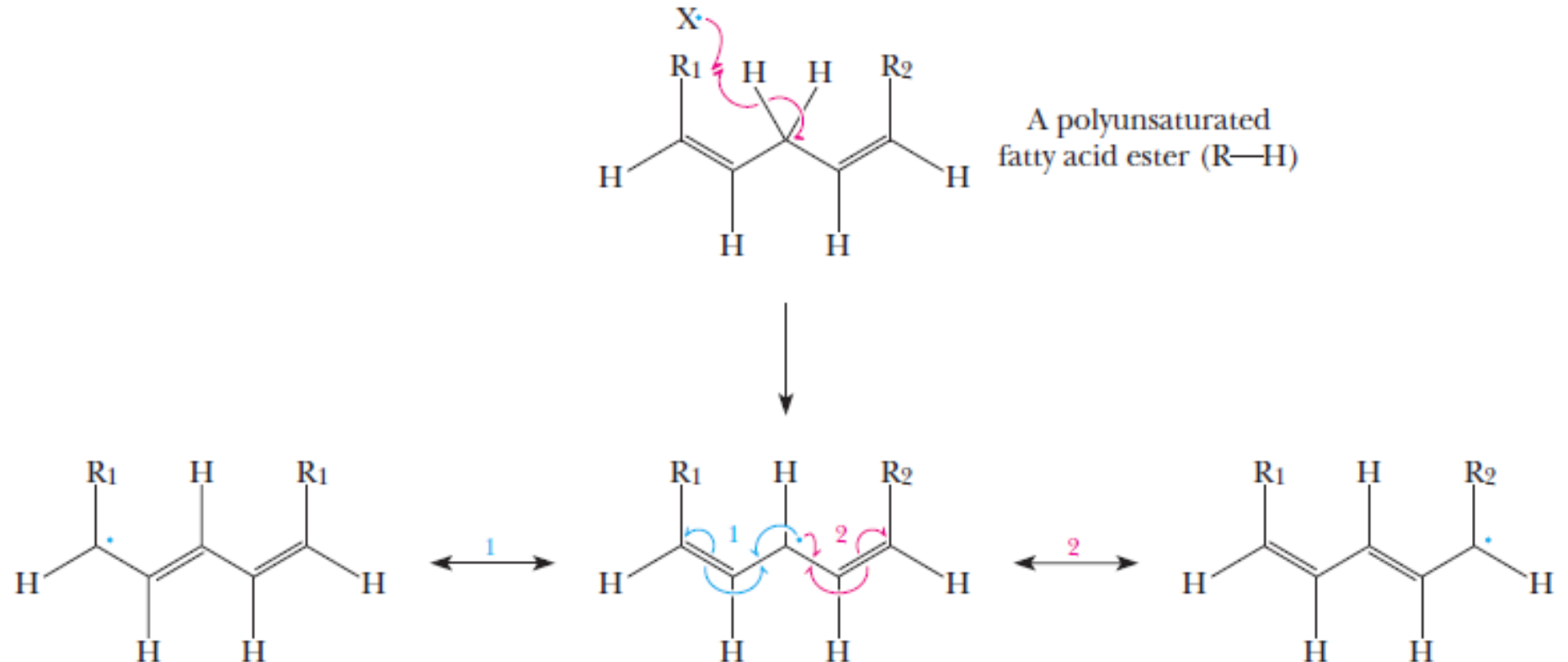
Τα υδρογόνα στην ομάδα CH_2 μεταξύ των διπλών δεσμών είναι διπλά αλλυλικά, δηλαδή είναι αλλυλικά σε σχέση με αμφότερους τους διπλούς δεσμούς.

Όπως είναι αναμενόμενο, η ρίζα που σχηματίζεται με αφαίρεση ενός εξ' αυτών των υδρογόνων είναι ασυνήθιστα σταθερή, γιατί είναι ακόμα περισσότερο μετατοπισμένη (λαμβάνει δομές συντονισμού) απ' ότι μία αλλυλική ρίζα.

Ένας αλλυλικός δεσμός C-H είναι πολύ πιο ασθενής απ' ότι ένας αντίστοιχος αλκανίου και ο διπλός αλλυλικός είναι ακόμα ασθενέστερος.

5. Αυτοξείδωση ριζών

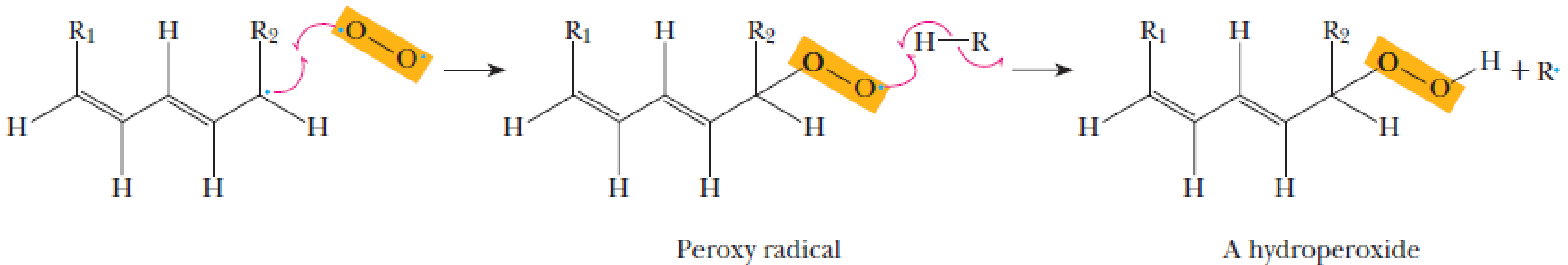
Η αυτοξείδωση ξεκινάει όταν ένας **εκκινητής ρίζας** (radical initiator), $X\cdot$, ο οποίος μπορεί να σχηματίζεται είτε από ενεργοποίηση μέσω φωτός, είτε από θερμική αποικοδόμηση περοξειδίων, αφαιρεί ένα διπλά αλλυλικό υδρογόνο προς σχηματισμό ρίζας. Αυτή η ρίζα μετατοπίζεται μέσω συντονισμού με амφότερους τους διπλούς δεσμούς.



5. Αυτοξειδωση ριζών

Αυτή η ρίζα αντιδρά με οξυγόνο, το οποίο είναι το ίδιο μια (μη-δραστική) διπλή ρίζα, προς σχηματισμό μιας περοξειδικής ρίζας (peroxy radical), η οποία τότε αντιδρά με το CH_2 ενός άλλου 1,4-διενίου σε εστέρα λιπαρού οξέος, για να δώσει μια νέα ρίζα και ένα υδροπεροξείδιο.

Η νέα ρίζα αντιδρά πάλι με οξυγόνο, προκαλώντας μια αλυσιδωτή αντίδραση ριζών, κατά την οποία εκατοντάδες μόρια λιπαρών οξέων οξειδώνονται για κάθε έναν εκκινητή.



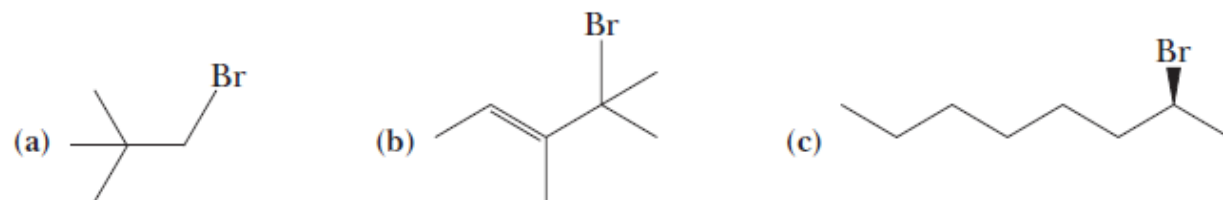
Βιβλιογραφία

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

Ονοματολογία - Παραδείγματα

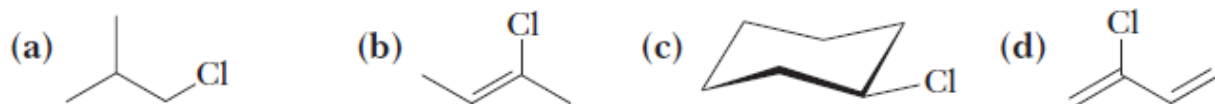
Example 8.1 | IUPAC Nomenclature for Haloalkanes

Write the IUPAC name and, where possible, the common name of each compound. Show stereochemistry where relevant.



Problem 8.1

Write the IUPAC name, and where possible, the common name of each compound. Show stereochemistry where relevant.



Solution

- (a) 1-Bromo-2,2-dimethylpropane. Its common name is neopentyl bromide.
- (b) (*E*)-4-Bromo-3,4-dimethyl-2-pentene.
- (c) (*S*)-2-Bromooctane.