

**Χημεία**

**γ' λυκείου**

**Ομάδας Προσανατολισμού  
Θετικών Σπουδών**

**Τόμος 9ος**

## ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΡΧΙΚΗΣ ΕΚΔΟΣΗΣ

Το παρόν βιβλίο περιέχει τα παρακάτω κεφάλαια:

- α) Από το βιβλίο «Χημεία θετικής Κατεύθυνσης» Β΄ Λυκείου των Λιοδάκη Σ., Γάκη Δ., Θεοδωρόπουλου Δ., Θεοδωρόπουλου Π. και Κάλλη Α. (έκδοση 2012) τα κεφάλαια 2, 3, 4, 5.
- β) Από το βιβλίο «Χημεία θετικής Κατεύθυνσης» Γ΄ Λυκείου των Λιοδάκη Σ., Γάκη Δ., Θεοδωρόπουλου Δ. και Θεοδωρόπουλου Π. (έκδοση 2012) τα κεφάλαια 1, 3, 5.

**Επιστημονικός Υπεύθυνος –  
Διεύθυνση Ομάδων Εργασίας:  
Στέλιος Λιοδάκης**

## **Ομάδα Συγγραφής:**

**Στέλιος Λιοδάκης, Δρ. Χημικός,  
Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ**

**Δημήτρης Γάκης, Δρ. Χημικός  
Μηχανικός, Λέκτορας ΕΜΠ**

**Δημήτρης Θεοδωρόπουλος,  
Χημικός Μηχανικός Δ/θμιας  
Εκπαίδευσης**

**Παναγιώτης Θεοδωρόπουλος,  
Χημικός Δ/θμιας Εκπαίδευσης**

**Αναστάσιος Κάλλης, Χημικός  
Δ/θμιας Εκπαίδευσης**

## **Ομάδα Τεχνικής Υποστήριξης:**

**Στάθης Σιάνος, Χημικός Μηχανικός  
ΕΜΠ**

**Ηρακλής Αγιοβλασίτης, φοιτητής  
στη σχολή Χημικών Μηχανικών,  
ΕΜΠ**

**Άννα Γάκη**, φοιτήτρια στη σχολή  
Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ  
**Βλάσσης Παπανικολάου**, φοιτητής  
στη σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχα-  
νικών, ΕΜΠ  
**Άντζελα Λαζάρου**, φωτογράφος  
ΤΕΙ Αθήνας

**Γλωσσική Επιμέλεια:**  
**Χρήστος Ανδρίτσος**

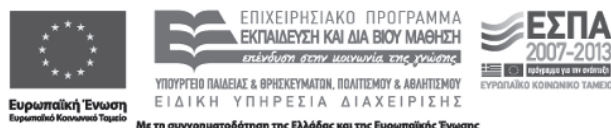
**Τεχνική Επιμέλεια:**  
**Στέλιος Λιοδάκης**

**Υπεύθυνος στο πλαίσιο του**  
**Παιδαγωγικού Ινστιτούτου:**  
**Δρ. Αντώνιος Σ. Μπομπέτσης,**  
Χημικός, M.Ed., Ph.D., Σύμβουλος  
Π.Ι.



## ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΠΑΝΕΚΔΟΣΗΣ

Η επανέκδοση του παρόντος βιβλίου πραγματοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Τεχνολογίας Υπολογιστών & Εκδόσεων «Διόφαντος» μέσω ψηφιακής μακέτας, η οποία δημιουργήθηκε με χρηματοδότηση από το ΕΣΠΑ / ΕΠ «Εκπαίδευση & Διά Βίου Μάθηση» / Πράξη «ΣΤΗΡΙΖΩ».



Οι διορθώσεις πραγματοποιήθηκαν κατόπιν έγκρισης του Δ.Σ. του Ινστιτούτου Εκπαιδευτικής Πολιτικής

**Η αξιολόγηση, η κρίση των προσαρμογών και η επιστημονική επιμέλεια του προσαρμοσμένου βιβλίου πραγματοποιείται από τη Μονάδα Ειδικής Αγωγής του Ινστιτούτου Εκπαιδευτικής Πολιτικής.**

**Η προσαρμογή του βιβλίου για μαθητές με μειωμένη όραση από το ΙΤΥΕ – ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ πραγματοποιείται με βάση τις προδιαγραφές που έχουν αναπτυχθεί από ειδικούς εμπειρογνώμονες για το ΙΕΠ.**

**ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΒΙΒΛΙΟΥ  
ΓΙΑ ΜΑΘΗΤΕΣ  
ΜΕ ΜΕΙΩΜΕΝΗ ΟΡΑΣΗ**

---

**ΙΤΥΕ - ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ**

**ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΕΡΕΥΝΑΣ  
ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗΣ  
ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ**

**Σ. Λιοδάκης, Δ. Γάκης,  
Δ. Θεοδωρόπουλος,  
Π. Θεοδωρόπουλος, Α. Κάλλης**

**Η συγγραφή και η επιστημονική  
επιμέλεια του βιβλίου  
πραγματοποιήθηκε υπό την αιγίδα  
του Παιδαγωγικού Ινστιτούτου**

**Χημεία  
γ' λυκείου**

**Ομάδας Προσανατολισμού  
Θετικών Σπουδών**

**Τόμος 9ος**

**Ι.Τ.Υ.Ε. «ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ»**





## ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 7.1 Δομή οργανικών ενώσεων -  
Διπλός και τριπλός δεσμός -  
Επαγωγικό φαινόμενο
- 7.2 Στερεοϊσομέρεια  
(Ενάντιομέρεια και  
διαστερομέρεια)
- 7.3 Κατηγορίες οργανικών  
αντιδράσεων και μερικοί  
μηχανισμοί οργανικών  
αντιδράσεων
- 7.4 Οργανικές συνθέσεις.  
Διακρίσεις  
Ερωτήσεις - προβλήματα

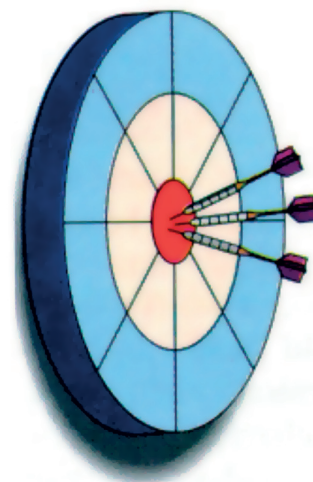
«Η Οργανική Χημεία σχεδόν με τρελαίνει. Μου φαίνεται ως ένα προϊστορικό τροπικό δάσος γεμάτο από τα πλέον αξιοσημείωτα πράγματα, μια φοβερή απέραντη ζούγκλα όπου κανείς δεν τολμά να μπει διότι δεν φαίνεται να υπάρχει έξοδος.»

Friedrich Wöhler, 1935

## ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να εξηγείς ποιος είναι ο σ και ποιος ο π δεσμός και να αναγνωρίζεις τα δύο αυτά είδη δεσμών σε ορισμένα μόρια.



- Να εξηγείς τι είναι υβριδισμός. Να διακρίνεις τις διάφορες κατηγορίες υβριδικών τροχιακών, καθορίζοντας τη γεωμετρική τους διάταξη και δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να ερμηνεύεις με βάση τα προηγούμενα το σχηματισμό του απλού δεσμού C – C, του διπλού δεσμού C = C και του τριπλού δεσμού C ≡ C.
- Να αναγνωρίζεις τη σημασία του επαγωγικού φαινομένου για την ερμηνεία ορισμένων ιδιοτήτων χημικών ενώσεων, καθώς και του μηχανισμού ορισμένων αντιδράσεων.
- Να ορίζεις τι είναι στερεοϊσομέρεια και να ταξινομείς αυτή σε κατηγορίες (εναντιομέρεια και

διαστερεομέρεια).

- Να αναφέρεις τι είναι εναντιομέρεια, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να εξηγήσεις τι είναι πολωμένο φως, τότε μια ένωση στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός και τι είναι ειδική στροφική ικανότητα. Να αναφέρεις ποιες είναι οι στερεοχημικές διατάξεις με το σύστημα R, S, να περιγράψεις τις διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ των εναντιομερών και να ορίζεις τι είναι ρακεμικό μίγμα.
- Να αναφέρεις τι είναι διαστερεομέρεια, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να βρίσκεις τον αριθμό των στερεοϊσομερών που έχει μια οργανική ένωση με  $n$  ασύμμετρα άτομα άνθρακα και να ξεχωρίζεις ποια

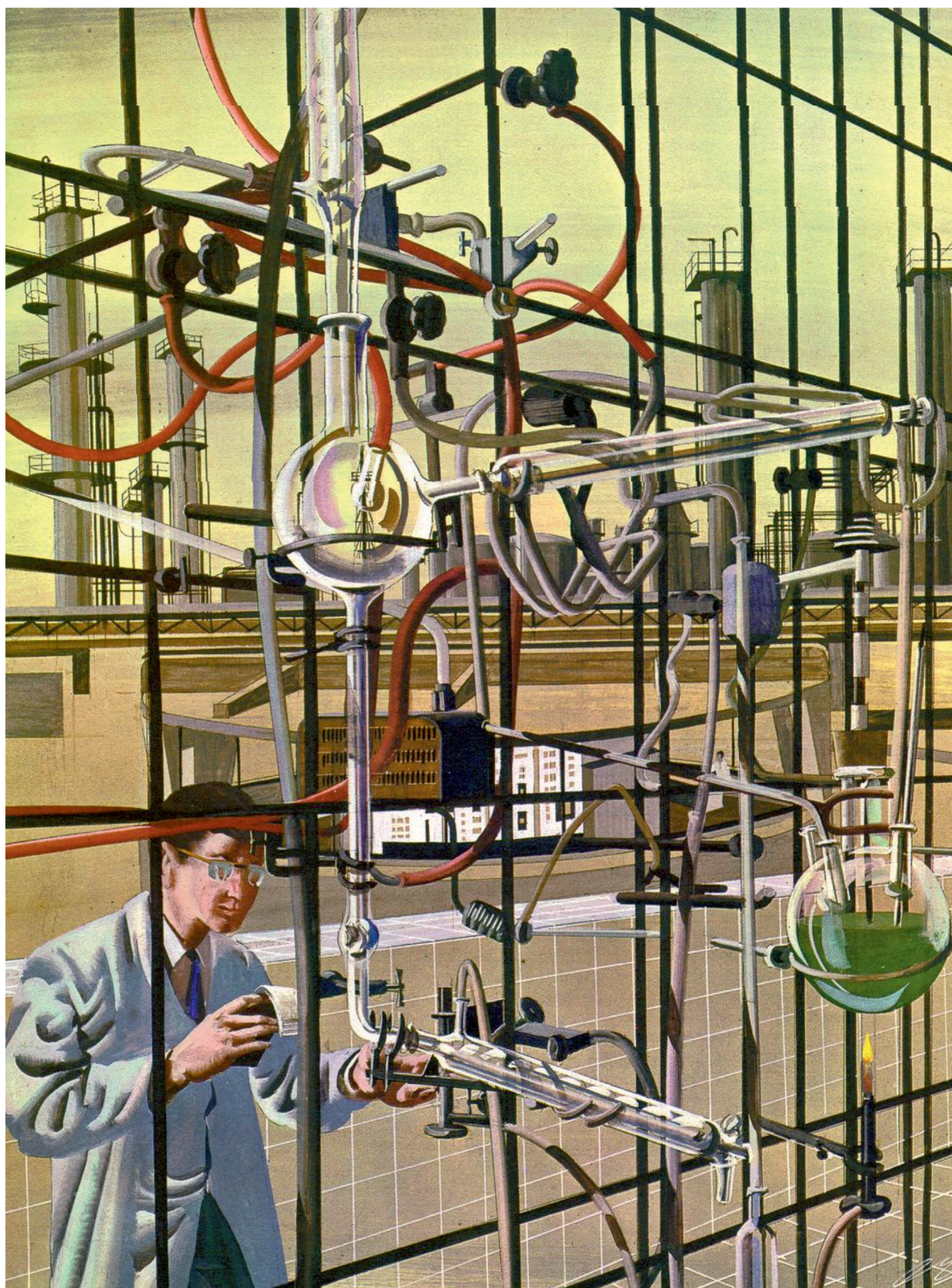


εξ αυτών είναι εναντιομερή και ποια διαστερομερή. Να περιγράψεις τις διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ των διαστερομερών και να ορίζεις τι είναι μεσομορφή.

- Να ορίζεις τι είναι γεωμετρική ισομέρεια στις άκυκλες οργανικές ενώσεις, να εξηγείς ποια είναι η βασική αιτία στην οποία οφείλεται και να δίνεις σχετικά παραδείγματα.
- Να ταξινομείς τις οργανικές αντιδράσεις και να διακρίνεις από ένα σύνολο αντιδράσεων ποιες είναι αντιδράσεις προσθήκης, απόσπασης, πολυμερισμού, υποκατάστασης, οξειδοαναγωγής κ.λπ.
- Να εξηγείς το μηχανισμό ορισμένων οργανικών αντιδράσεων, π.χ.

- ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗ.**
- **Να γράφεις μια σειρά χημικών εξισώσεων που οδηγεί, θεωρητικά, στη σύνθεση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Να διακρίνεις ορισμένες οργανικές ενώσεις με βάση τις χημικές και φυσικές τους ιδιότητες.**





**Η διαδικασία οργανικής σύνθεσης είναι πολύπλοκη. Πολλές φορές**

**11 / 252**



**περιλαμβάνει δοκιμασίες σε πιλο-  
τική κλίμακα (pilot plant), όπως  
φαίνεται στο σχήμα. Στο βάθος  
διακρίνεται η βιομηχανική μονά-  
δα παραγωγής του προϊόντος, ενώ  
στο μέσο της εικόνας διακρίνεται  
η μονάδα ελέγχου της παραγωγής  
(χημείο).**

# [7]

## ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

### [7.1]

**Δομή οργανικών ενώσεων -  
Διπλός και τριπλός δεσμός -  
Επαγωγικό φαινόμενο**

#### **Θεωρία δεσμού σθένους (Valence bond theory)**

Για την περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού έχουν διατυπωθεί πολλές θεωρίες. Κατ' αρχάς η ηλεκτρονιακή θεωρία του σθένους, που στηρίζεται στον κανόνα της οκτάδας, οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis και η θεωρία VSEPR δίνουν την

πληρέστερη προκβαντική αντίληψη για την περιγραφή των χημικών δεσμών, θεωρώντας τα ηλεκτρόνια ως σωματίδια τοποθετημένα σε ορισμένες θέσεις.

Σύμφωνα όμως με τις αρχές της κβαντομηχανικής το ηλεκτρόνιο δεν έχει καθορισμένη θέση, αλλά απλώνεται σε μια περιοχή του χώρου που ονομάζεται τροχιακό. Για την περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού έχουν διατυπωθεί ποικίλες κβαντομηχανικές θεωρίες, καθεμιά από τις οποίες στηρίζεται σε ορισμένη σειρά παραδοχών. Οι κυριότερες απ' αυτές είναι η θεωρία δεσμού σθένους και η θεωρία των μοριακών τροχιακών. Κάθε μοντέλο έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά του, και οι χημικοί τα χρησιμοποιούν εναλλακτικά

ανάλογα με τις περιστάσεις. Όμως, η θεωρία δεσμού σθένους φαίνεται πιο απλή, γι' αυτό και την επιλέξαμε σ' αυτό το βιβλίο. Για συγκριτικούς λόγους παραθέτουμε τα βασικά σημεία της θεωρίας των μοριακών τροχιακών στο πλαίσιο δίπλα.

Οι βασικές αρχές της θεωρίας δεσμού σθένους είναι:

1. Κατά την ανάπτυξη ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα, τροχιακά της στιβάδας σθένους του ενός ατόμου επικαλύπτουν τροχιακά της στιβάδας σθένους του άλλου.
2. Αν στο κάθε τροχιακό που συμμετέχει στο μηχανισμό αυτό της επικάλυψης περιέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, τότε ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων

που ανήκουν και στα δύο άτομα. Η έλξη του ζεύγους ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των δύο ατόμων οδηγεί στην ανάπτυξη του δεσμού ανάμεσά τους.

3. Η ισχύς του δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο ο βαθμός επικάλυψης των τροχιακών αυτών (με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο) είναι μεγαλύτερος.

## **ΘΕΩΡΙΑ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ**

Τα βασικά σημεία της θεωρίας είναι:

1. Τα μοριακά τροχιακά προκύπτουν με συνδυασμό ατομικών τροχιακών. Σχηματίζονται δε τόσα μοριακά τροχιακά όσα είναι τα ατομικά τροχιακά που συνδυάζονται.



2. Τα μοριακά τροχιακά είναι για τα μόρια ό,τι τα ατομικά τροχιακά για τα άτομα. Τα μοριακά τροχιακά, δηλαδή, περιγράφουν τις περιοχές του χώρου σ' ένα μόριο, όπου έχει μεγάλη πιθανότητα να βρεθούν τα ηλεκτρόνια. Τα μοριακά τροχιακά, με άλλα λόγια, περιβάλλουν δύο ή περισσότερους πυρήνες, σε αντίθεση με τα ατομικά τροχιακά που περιβάλλουν ένα μόνο πυρήνα.

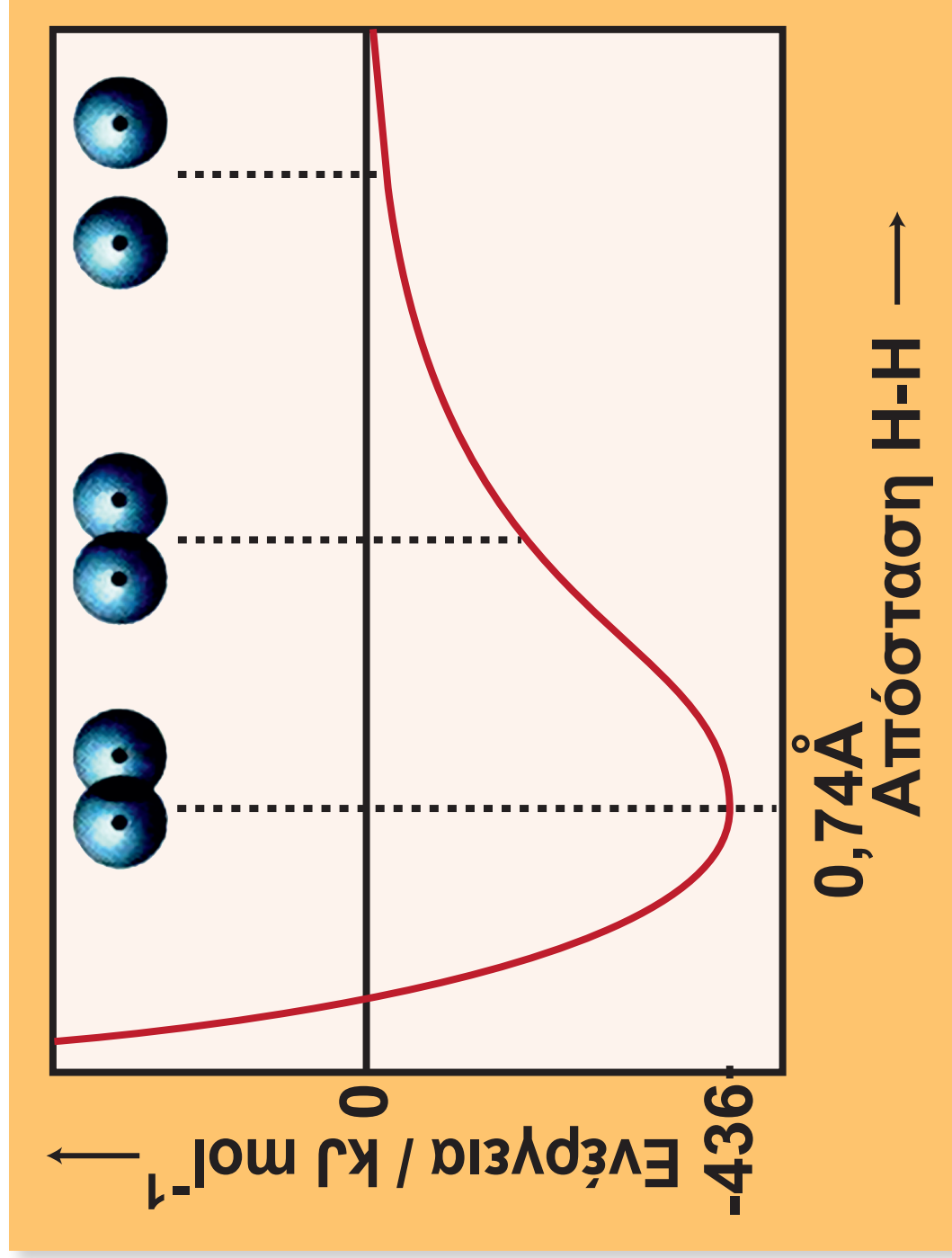
3. Τα μοριακά τροχιακά έχουν ορισμένο σχήμα, μέγεθος και ενεργειακό επίπεδο.

4. Υπάρχουν δύο είδη μοριακών τροχιακών, τα δεσμικά (με χαμηλή ενέργεια) και τα αντιδεσμικά (που έχουν μεγάλη ενέργεια).

## **Δεσμοί σ (σίγμα) και δεσμοί π (πι)**

Για να εμπεδώσουμε τα προηγούμενα θα εφαρμόσουμε τη θεωρία δεσμού σθένους για την ερμηνεία του ομοιοπολικού δεσμού H-H στο απλούστερο μόριο, το μόριο του υδρογόνου. Όταν πλησιάζουν δύο άτομα υδρογόνου για να σχηματίσουν το μόριο H<sub>2</sub>, το τροχιακό του ενός αρχίζει να επικαλύπτει το τροχιακό του άλλου. Όσο μάλιστα πλησιάζουν τα δύο άτομα υδρογόνου και το ένα έλκεται από τον πυρήνα του άλλου, τόσο ελαττώνεται η συνολική τους ενέργεια. Από ένα σημείο και πέρα όμως οι πυρήνες απωθούνται ισχυρότατα και αρχίζει να αυξάνεται δραματικά η ενέργεια του συστήματος (βλέπε σχήμα

**7.1). Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μία απόσταση μεταξύ των πυρήνων, στην οποία επιτυγχάνεται η ελάχιστη ενέργεια. Αυτή η απόσταση ονομάζεται μήκος δεσμού. Το μήκος δεσμού για το δεσμό υδρογόνο-υδρογόνο είναι  $0,74 \text{ \AA}$  ( $74 \text{ pm}$ ). Στο σχήμα 7.1 φαίνεται επίσης ότι η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά το σχηματισμό του ομοιοπολικού δεσμού H-H είναι  $436 \text{ kJ/mol}$ .**

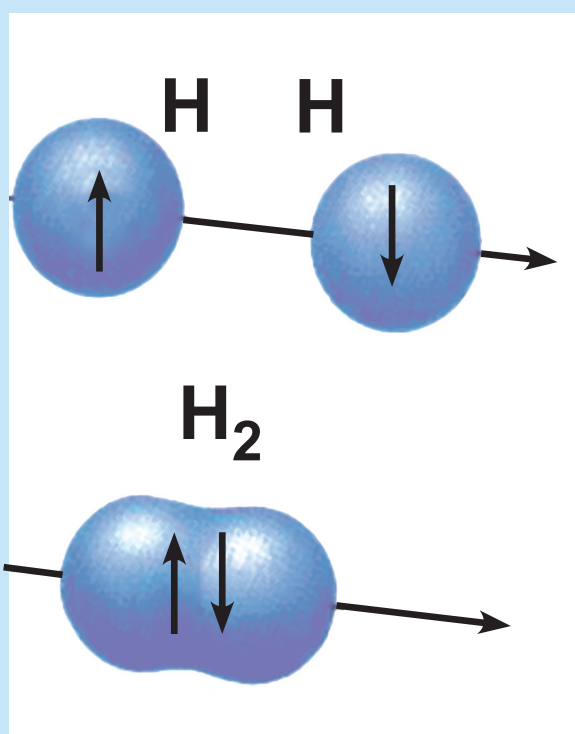


**ΣΧΗΜΑ 7.1 Ενέργεια του συστήματος Η-Η σε συνάρτηση με την απόσταση των πυρήνων των δύο ατόμων υδρογόνου.**

Το ηλεκτρονιακό νέφος, που προκύπτει από την επικάλυψη των δύο ατομικών τροχιακών των ατόμων του H, έχει κυλινδρική συμμετρία, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Είναι διευθετημένο κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους δύο πυρήνες H και περικλείει το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων που δημιουργείται. Ο ομοιοπολικός αυτός δεσμός, που είναι προϊόν της s-s επικάλυψης χαρακτηρίζεται σ (σίγμα) δεσμός.

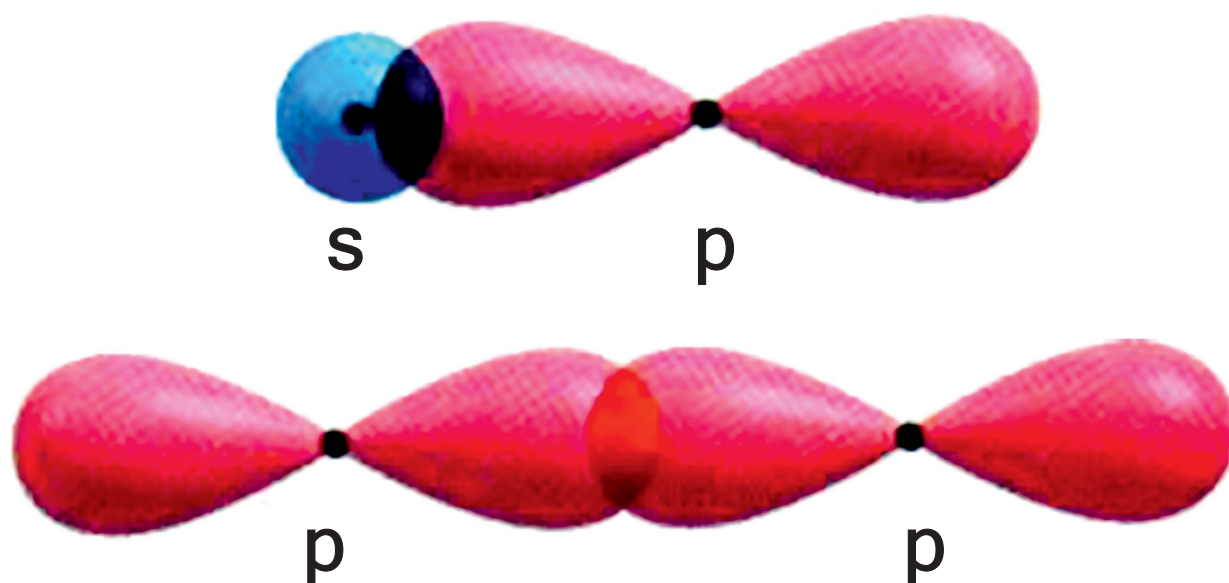
Ο σ (σίγμα) δεσμός που περιγράψαμε δημιουργήθηκε από επικάλυψη (overlap) s τροχιακού + s τροχιακού. Σίγμα (σ) δεσμοί μπορούν να δημιουργηθούν και με επικαλύψεις s-p και p-p, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.2. Συνοψίζοντας, έχουμε:

• σ (σίγμα) δεσμοί προκύπτουν με επικαλύψεις s-s, s-p και p-p ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων. Κατ' αυτή τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή επικάλυψη.



Δημιουργία σ δεσμού στο μόριο του υδρογόνου. Στο σ δεσμό ο άξονας του δεσμού (η ευθεία που ενώνει τους πυρήνες των δύο ατόμων) συμπί-

πτει με τους άξονες συμμετρίας των τροχιακών που επικαλύπτονται.



**ΣΧΗΜΑ 7.2 Με επικάλυψη ενός s και ενός p ατομικού τροχιακού ή ενός p με ένα p ατομικό τροχιακό, κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων, προκύπτει ο δεσμός σ.**

**Αν τα δύο ατομικά τροχιακά είναι παράλληλα, δεν είναι δυνατόν να γίνει επικάλυψη αυτών κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των ατόμων. Στην περίπτωση αυτή έχουμε πλευρική επικάλυψη των αντίστοιχων ηλεκτρονιακών**

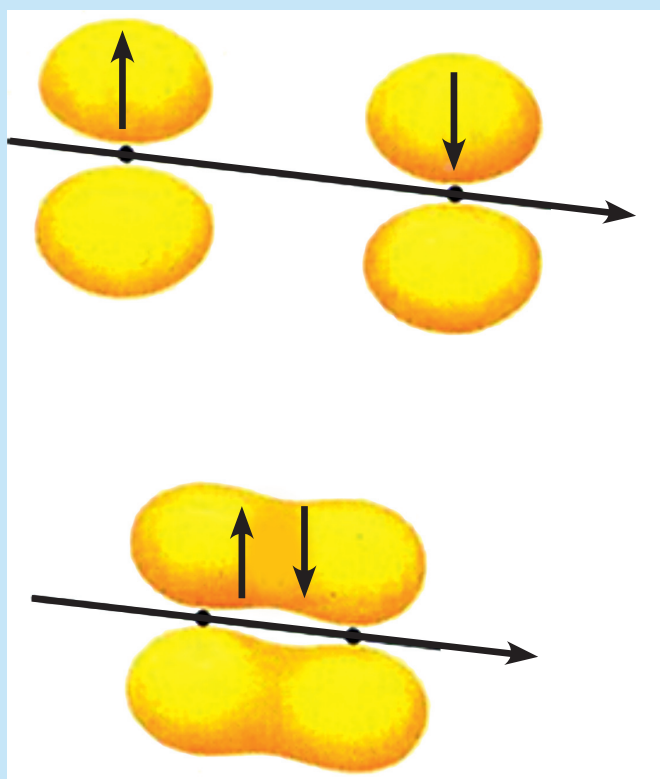
**νεφών με αποτέλεσμα τη δημιουργία του  $\pi$  ( $\pi$ ) δεσμού. Στον  $\pi$  ( $\pi$ ) δεσμό ο άξονας, που συνδέει τους δύο πυρήνες των ατόμων, βρίσκεται σε επιφάνεια στην οποία δεν έχει πιθανότητα να υπάρχει το ηλεκτρονιακό νέφος (κομβική επιφάνεια), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Να παρατηρήσουμε επίσης ότι:**

- 1. Τα  $s$  τροχιακά δε συμμετέχουν σε  $\pi$  δεσμούς, καθώς δεν είναι δυνατή η πλευρική τους επικάλυψη.**
- 2. Ο δεσμός  $\pi$  δημιουργείται μόνο εφ' όσον έχει προηγηθεί ο σχηματισμός ενός  $\sigma$  δεσμού.**
- 3. Ο  $\sigma$  δεσμός είναι ισχυρότερος του  $\pi$ , καθώς στην πρώτη περίπτωση επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επικάλυψη τροχιακών.**

**Συνοψίζοντας έχουμε:**



- Οι π (πι) δεσμοί προκύπτουν με πλευρικές επικαλύψεις p-p ατομικών τροχιακών (των οποίων οι άξονες είναι παράλληλοι) και είναι ασθενέστεροι των σ.



Η επικάλυψη ενός p τροχιακού με ένα p τροχιακό, με παράλληλους άξονες οδηγεί στο σχηματισμό ενός π δεσμού.

## Παραδείγματα σχηματισμού μορίων

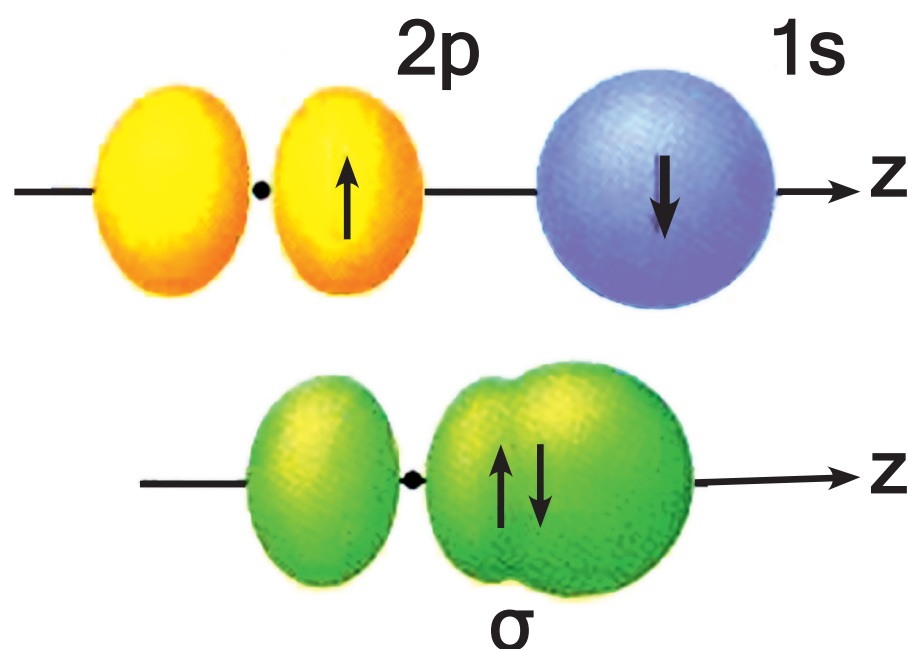
Στη συνέχεια θα περιγράψουμε το σχηματισμό ορισμένων μορίων με τη θεωρία δεσμού σθένους.

**α. HF:** Κατ' αρχάς γράφουμε την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων:

	<b>1s</b>				
<b><sub>1</sub>H</b>	<u>↑</u>				
	<b>1s</b>	<b>2s</b>	<b>2p<sub>x</sub></b>	<b>2p<sub>y</sub></b>	<b>2p<sub>z</sub></b>
<b><sub>9</sub>F</b>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>

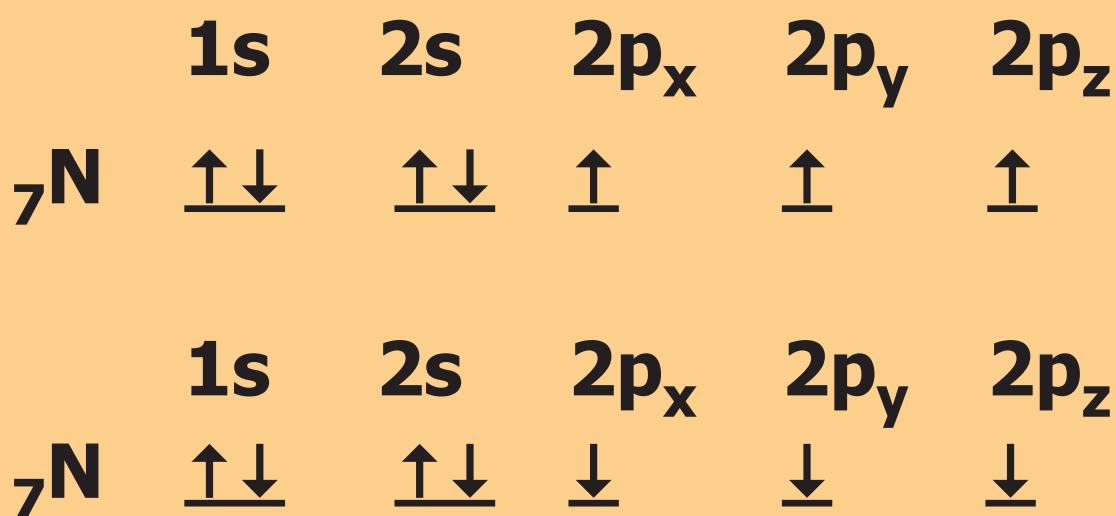
Μεταξύ του ηλεκτρονίου 1s του υδρογόνου και 2p<sub>z</sub> του F δημιουργείται δεσμός σ, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.3, ο οποίος κατά τα γνωστά χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία. Ανάλογοι δεσμοί σχηματίζονται και στα μόρια των

υπολοίπων υδραλογόνων (HCl, HBr, HI).

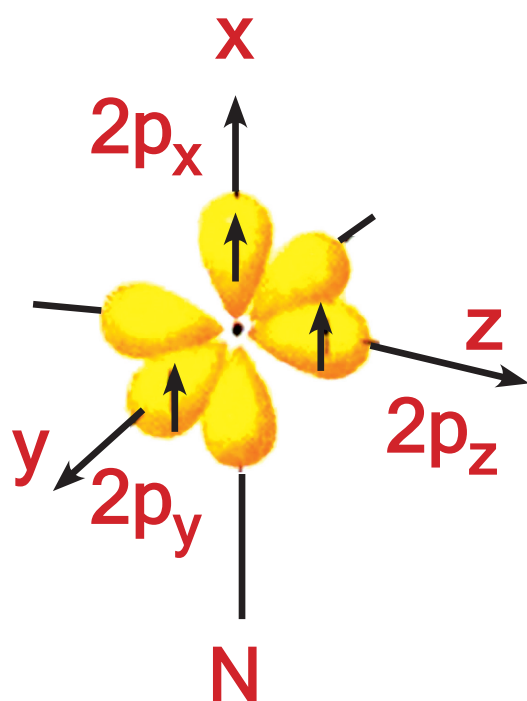


**ΣΧΗΜΑ 7.3 Σχηματισμός ενός  $\sigma$  δεσμού στο μόριο του HF.**

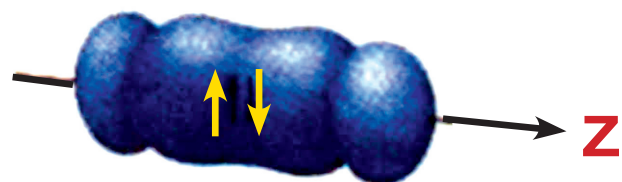
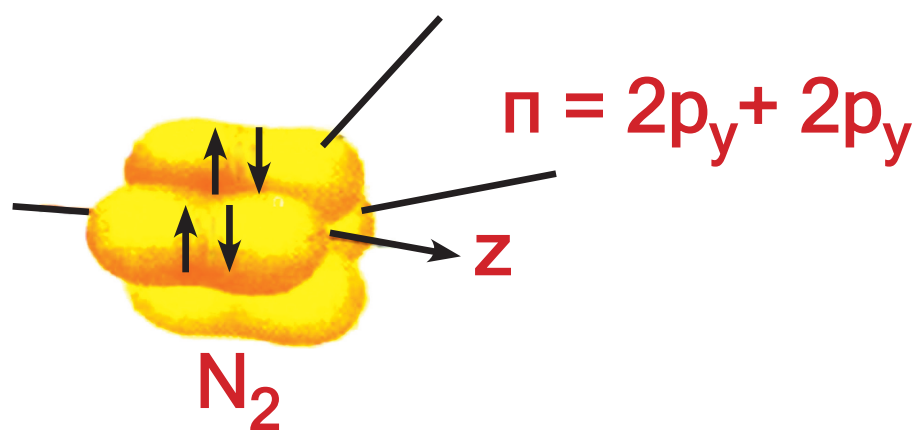
**β.  $N_2$ :** Για την ερμηνεία των δεσμών στο μόριο του  $N_2$  γράφουμε πρώτα την κατανομή ηλεκτρονίων στα άτομα που θα συνδεθούν:



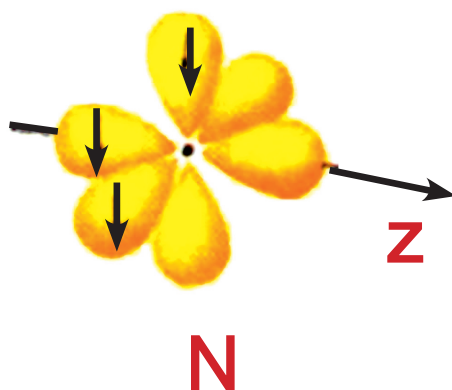
Κάθε άτομο N διαθέτει τρία p τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια. Το ένα εξ αυτών επικαλύπτεται με το αντίστοιχο του άλλου ατόμου κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες, σχηματίζοντας ένα σ δεσμό, ωστόσο απομένουν δύο ακόμη p τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια, τα οποία με πλευρική p-p επικάλυψη δημιουργούν δύο π δεσμούς, όπως δείχνει το σχήμα 7.4.



$$\pi = 2p_x + 2p_x$$



$$\sigma = 2p_z + 2p_z$$



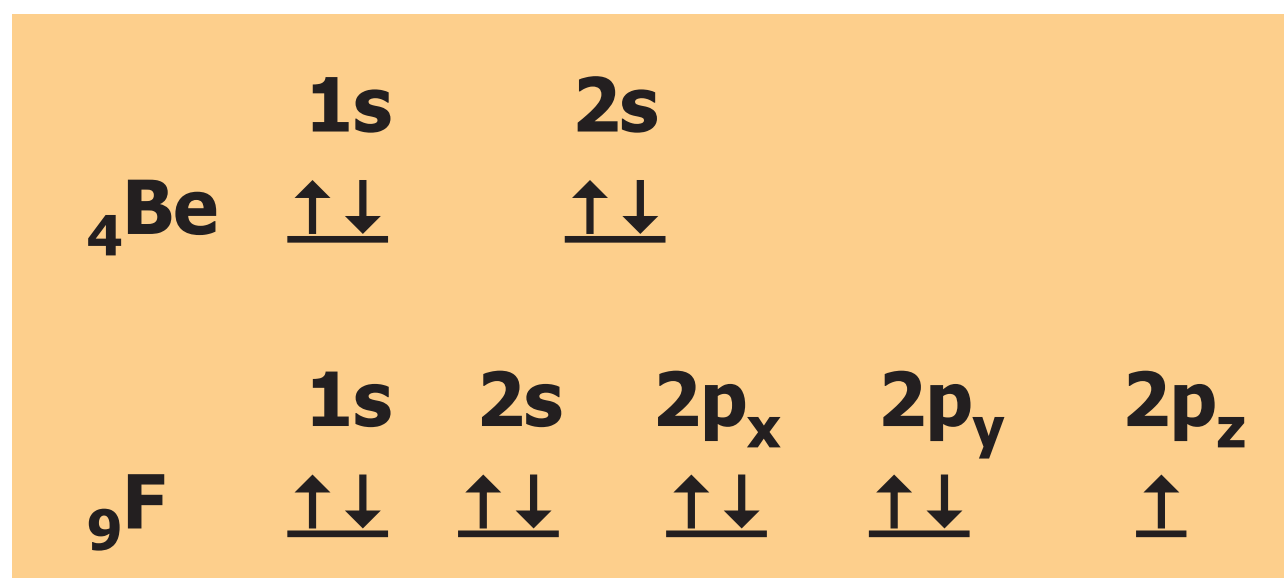
**ΣΧΗΜΑ 7.4** Ο σχηματισμός του μορίου του N<sub>2</sub> περιλαμβάνει ένα σ και δύο π δεσμούς.

## Υβριδισμός

Ο σχηματισμός όμως δεσμών με απλή επικάλυψη ατομικών τροχιακών, σε πολλές περιπτώσεις, αδυνατεί να ερμηνεύσει τη δομή των μορίων, όπως π.χ. των οργανικών ενώσεων. Μια προωθημένη αντίληψη για την ερμηνεία του ομοιοπολικού δεσμού με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους αποτελεί ο υβριδισμός.

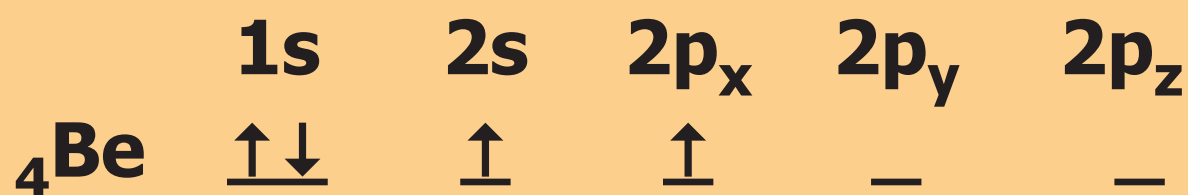
## sp υβριδισμός

Για να ερμηνεύσουμε τη δομή στο μόριο του φθοριούχου βηρυλλίου ( $\text{BeF}_2$ ) με τη θεωρία δεσμού σθένους θα πρέπει κατ' αρχάς να πάρουμε την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους:



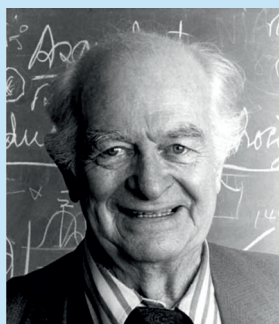
Παρατηρούμε ότι το Be δεν μπορεί να σχηματίσει κανένα ομοιοπολικό δεσμό, αφού δε διαθέτει μονήρες ηλεκτρόνιο. Για να εξηγήσουμε το σχηματισμό του  $\text{BeF}_2$  θεωρούμε

ότι το ένα από τα δύο ηλεκτρόνια του τροχιακού  $2s$  προωθείται σε τροχιακό  $2p$ . Δηλαδή, έχουμε:



Με βάση την παραπάνω ηλεκτρονική διάταξη, θα περίμενε κανείς ότι οι δεσμοί που σχηματίζει το Be στο  $\text{BeF}_2$  είναι διαφορετικοί, ο ένας  $s + p$  και ο άλλος  $p + p$ . Έχει όμως αποδειχθεί πειραματικά ότι οι δύο δεσμοί στο  $\text{BeF}_2$  είναι ισότιμοι μεταξύ τους. Αυτή η ομοιότητα των δύο δεσμών μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τον υβριδισμό των ατομικών τροχιακών, ο οποίος προτάθηκε από τον Pauling το 1931.





## **Linus Pauling (1901-1994).**

Αμερικανός χημικός μηχανικός, μια από τις μεγαλύτερες μορφές που σημάδεψαν τον 20ό αιώνα. Μεταξύ των άλλων, εισήγαγε την έννοια της ηλεκτραρνητικότητας, της μεσομέρειας και του υβριδισμού των ατομικών τροχιακών. Συσχέτισε την ηλεκτρονιακή δομή με τις μαγνητικές ιδιότητες των στοιχείων μεταπτώσεως. Ανακάλυψε την ελικοειδή δομή που έχει η πολυπεπτιδική αλυσίδα των πρωτεϊνών. Το σύγγραμμά του «Η φύση του χημικού δεσμού και η δομή των μορίων και κρυστάλλων» αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κείμενα χημείας, που έχουν γραφεί ποτέ.

Για την προσφορά του αυτή τιμήθηκε το 1954 με το βραβείο Νόμπελ χημείας, ενώ το 1962 του απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ ειρήνης ως αναγνώριση για την προσπάθειά του υπέρ της ένταξης των πυρηνικών οπλοστασίων κάτω από διεθνή έλεγχο και της διακοπής των πυρηνικών δοκιμών.

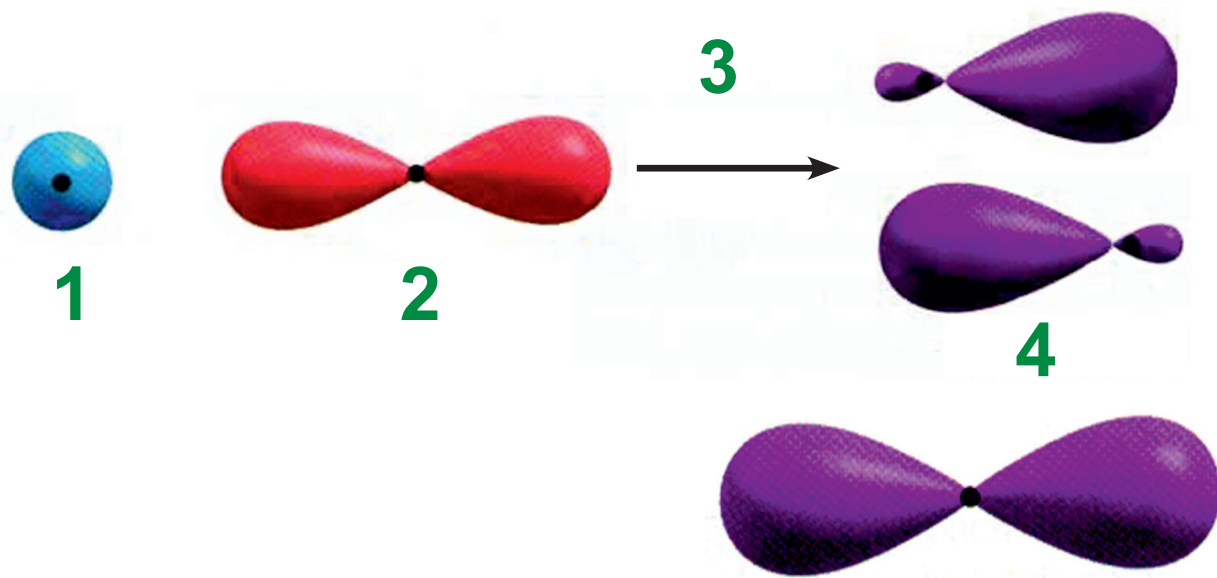
- Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).

**Τα υβριδικά τροχιακά είναι αριθμητικά ίσα με τα συνδυαζόμενα ατομικά**

τροχιακά, διαφέρουν όμως απ' αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό. Έχουν σχήμα ζεύγους ομοαξονικών αλλά άνισου μεγέθους λοβών (βλέπε σχήμα 7.5). Τέλος, να σημειωθεί ότι τα ηλεκτρόνια που υπήρχαν στα αρχικά ατομικά τροχιακά κατανέμονται στα ισάριθμα υβριδικά τροχιακά που αντικατέστησαν, σύμφωνα με τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης, π.χ. αρχή ελάχιστης ενέργειας.

Έτσι, στην περίπτωση του Be στο  $\text{BeF}_2$  τα s και p ατομικά τροχιακά του ατόμου του Be συνδυάζονται και δημιουργούν δύο νέα όμοια μεταξύ τους τροχιακά. Τα δύο αυτά νέα τροχιακά ονομάζονται sp υβριδικά τροχιακά και στη δημιουργία τους έχει συνεισφέρει κατά 50% το

τροχιακό s και κατά 50% το τροχιακό p. Στο σχήμα 7.5 φαίνεται ο σχηματισμός αυτών των δύο υβριδικών τροχιακών. Να παρατηρήσουμε ότι τα υβριδικά τροχιακά έχουν ευθύγραμμη διάταξη.



**1.** ένα s ατομικό τροχιακό **2.** ένα p ατομικό τροχιακό **3.** υβριδισμός **4.** δύο sp υβριδικά τροχιακά

## **ΣΧΗΜΑ 7.5 Από το συνδυασμό ενός $s$ και ενός $p$ ατομικού τροχιακού σχηματίζονται δύο $sp$ υβριδικά τροχιακά που είναι ευθύγραμμα διατεταγμένα.**

- Ο ένας από τους δύο λοβούς του υβριδικού τροχιακού είναι πολύ μεγαλύτερος από τον άλλο, γι' αυτό και ο βαθμός επικάλυψης των υβριδικών τροχιακών με τα ατομικά τροχιακά ενός άλλου ατόμου είναι μεγαλύτερος. Αυτό οδηγεί σε ισχυρότερους δεσμούς.

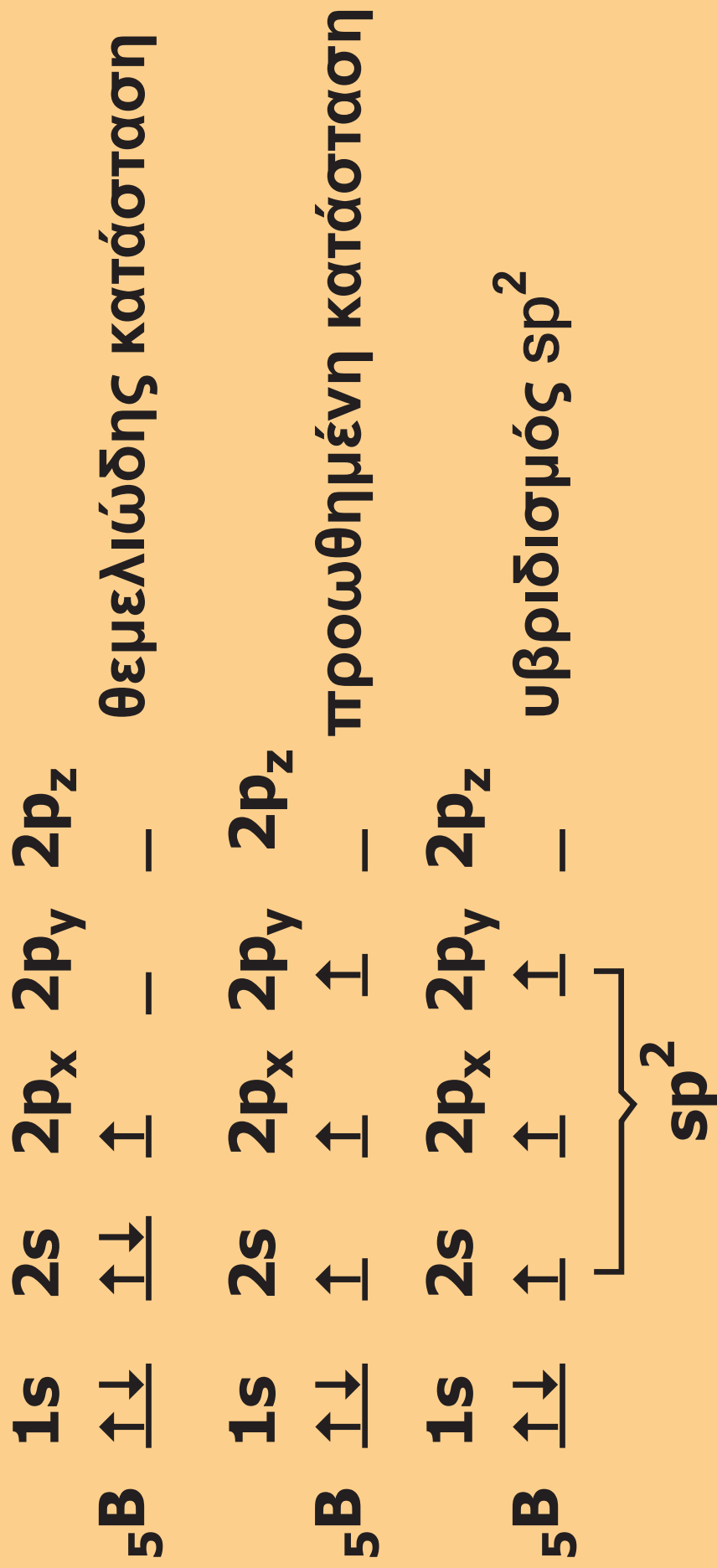
Τα δύο αυτά  $sp$  υβριδικά τροχιακά του  $Be$  επικαλύπτουν τα δύο  $p$  τροχιακά των ατόμων του  $F$  και σχηματίζουν δύο  $\sigma$  δεσμούς, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



**ΣΧΗΜΑ 7.6** Σχηματισμός δύο  $\sigma$  δεσμών με επικάλυψη δύο  $sp$  υβριδικών τροχιακών του  $Be$  με ισάριθμα  $p$  τροχιακά του  $F$  για τη δημιουργία του μορίου  $BeF_2$ .

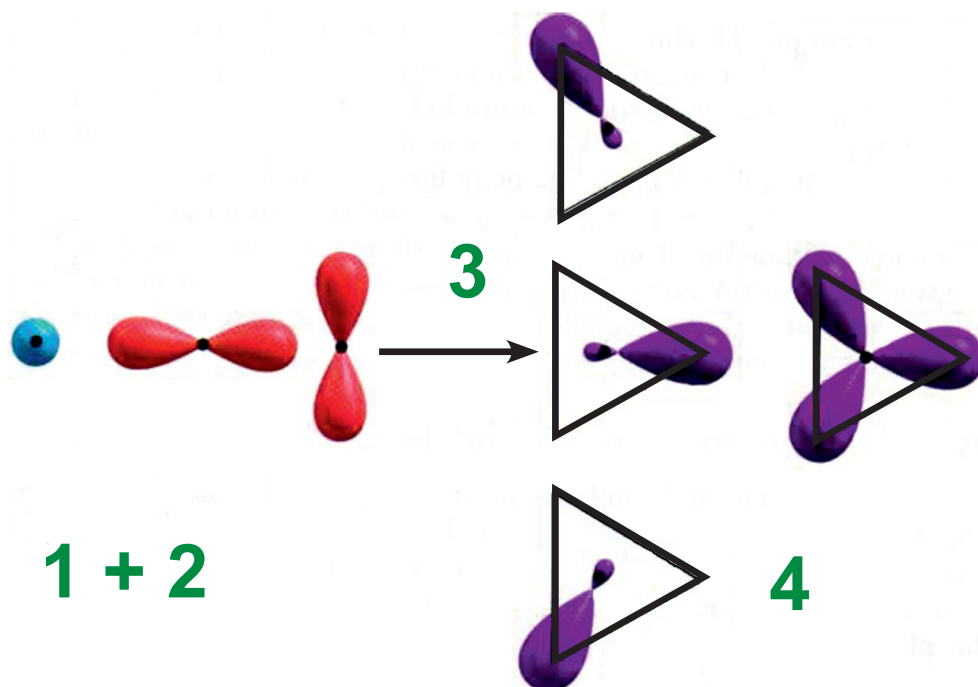
## $sp^2$ υβριδισμός

Αντίστοιχα, για την ερμηνεία των δεσμών στο μόριο του  $BF_3$  έχουμε σχετικά με την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου  $B$ :



Στο άτομο, δηλαδή, του Β σχηματίζονται τρία ισότιμα υβριδικά τροχιακά ( $sp^2$ ), με συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών. Παρατηρούμε ότι τα  $sp^2$  υβριδικά τροχιακά έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

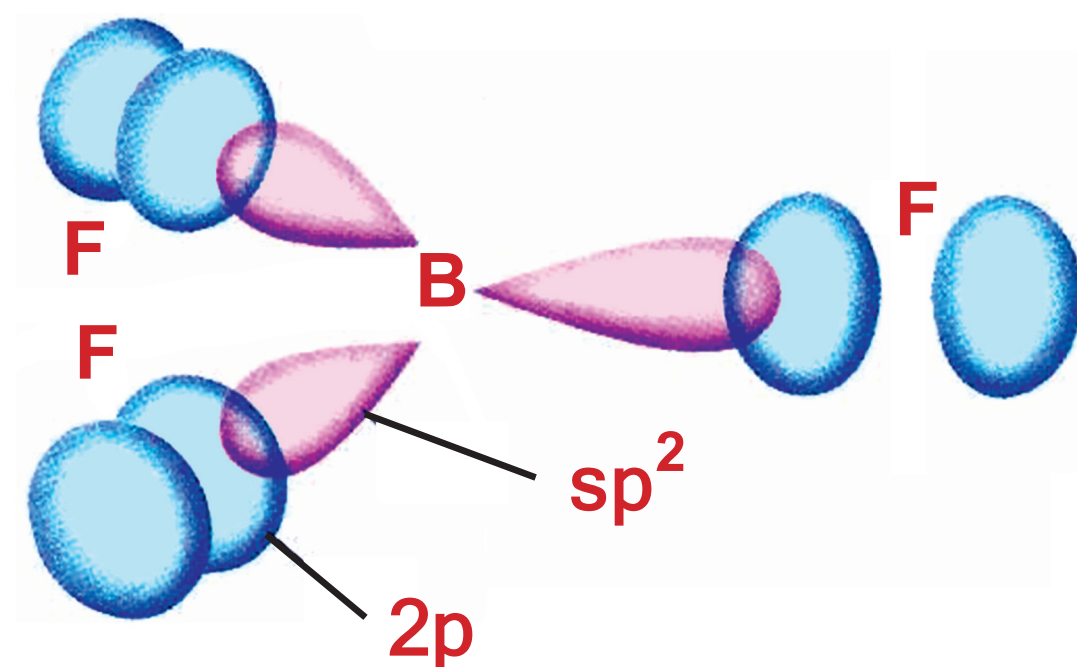




1. ένα s ατομικό τροχιακό
2. δύο p ατομικά τροχιακά
3. υβριδισμός
4. τρία  $sp^2$  υβριδικά τροχιακά

**ΣΧΗΜΑ 7.7** Με συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών προκύπτουν τρία  $sp^2$  υβριδικά τροχιακά που έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη.

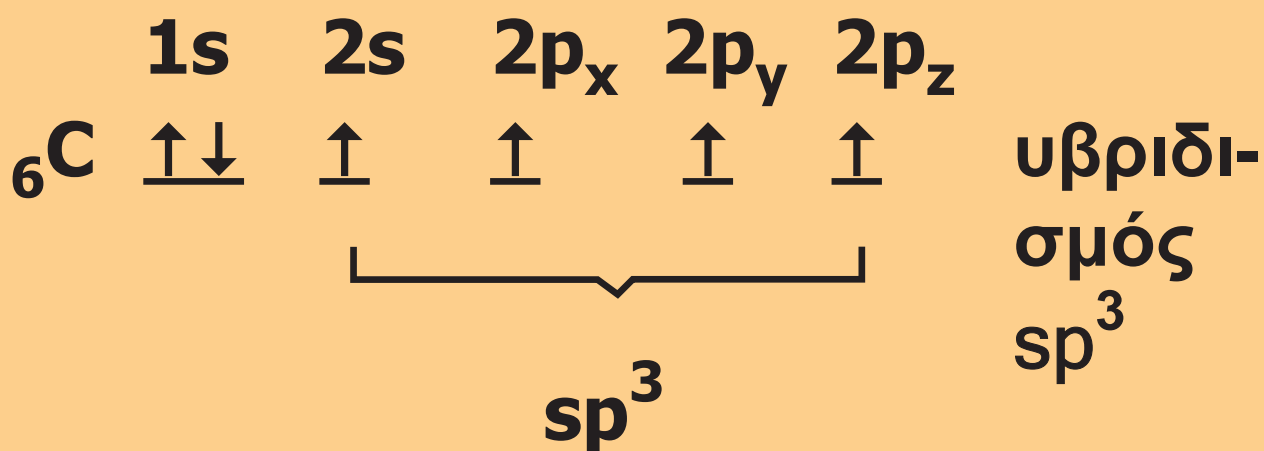
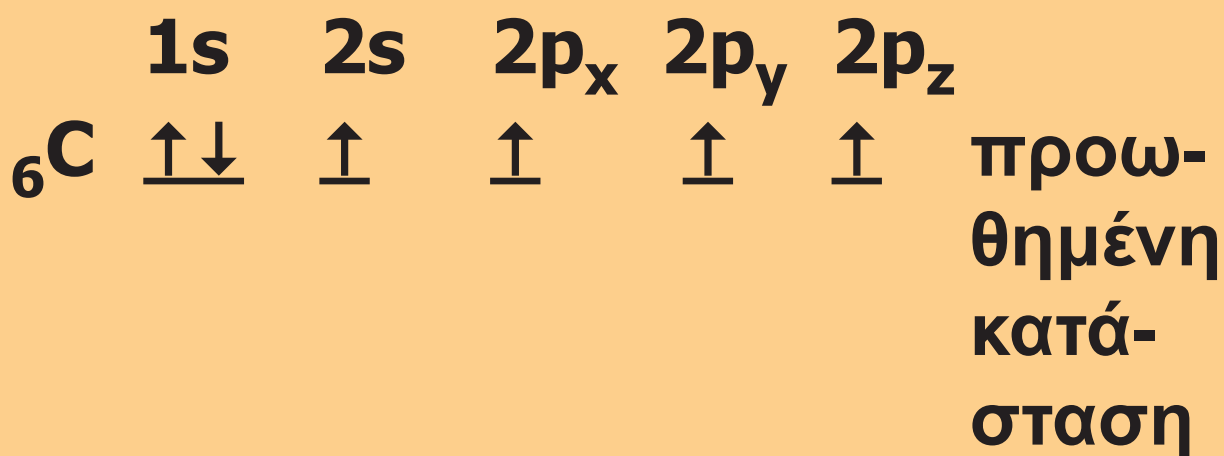
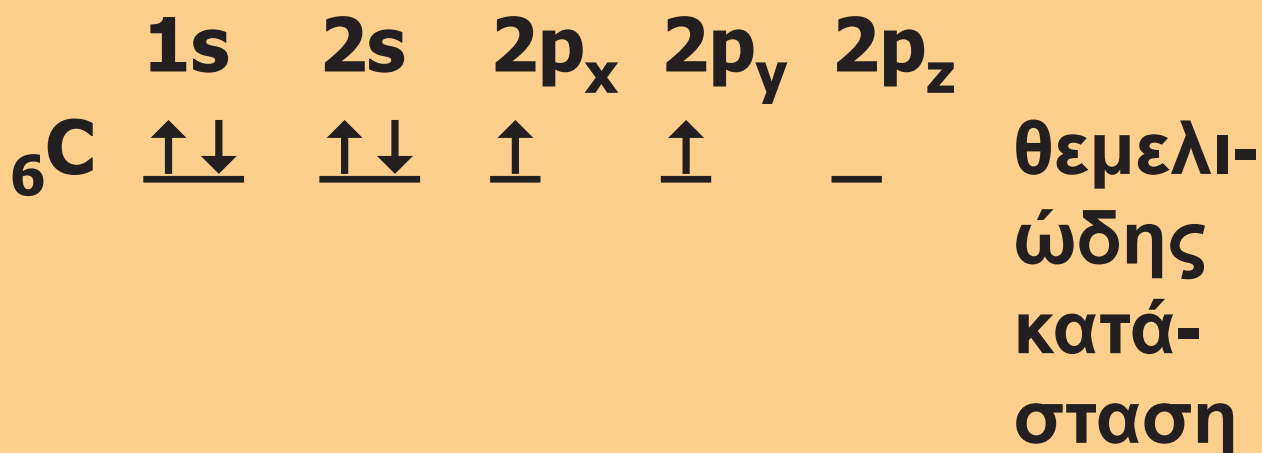
Τα τρία αυτά  $sp^2$  υβριδικά τροχιακά του B επικαλύπτουν τα τρία p τροχιακά των ατόμων του F και σχηματίζουν τρεις σ δεσμούς, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



**ΣΧΗΜΑ 7.8 Σχηματισμός τριών σ δεσμών με επικάλυψη των τριών  $sp^2$  υβριδικών τροχιακών του B με ισάριθμα τρία 2p τροχιακά ατόμων F.**

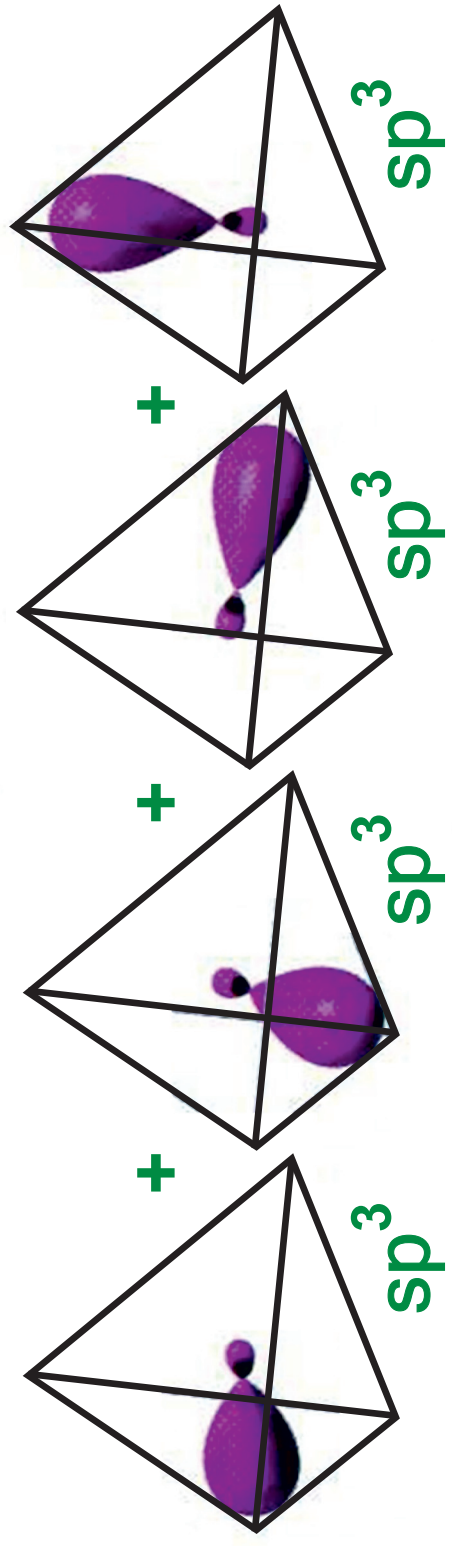
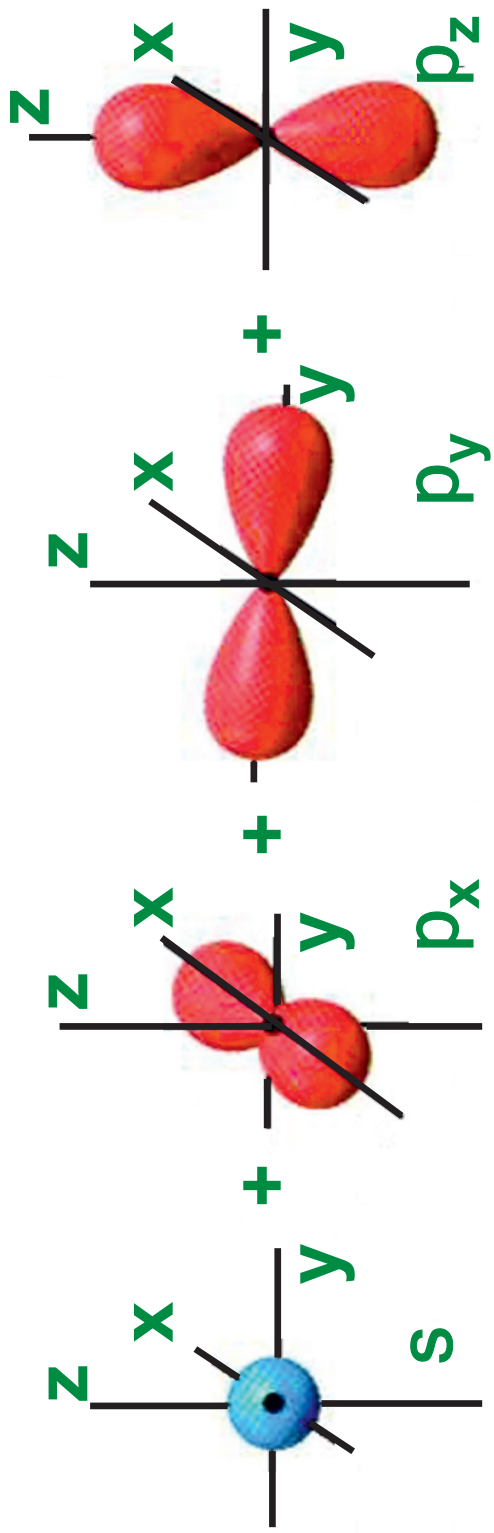
## $sp^3$ υβριδισμός

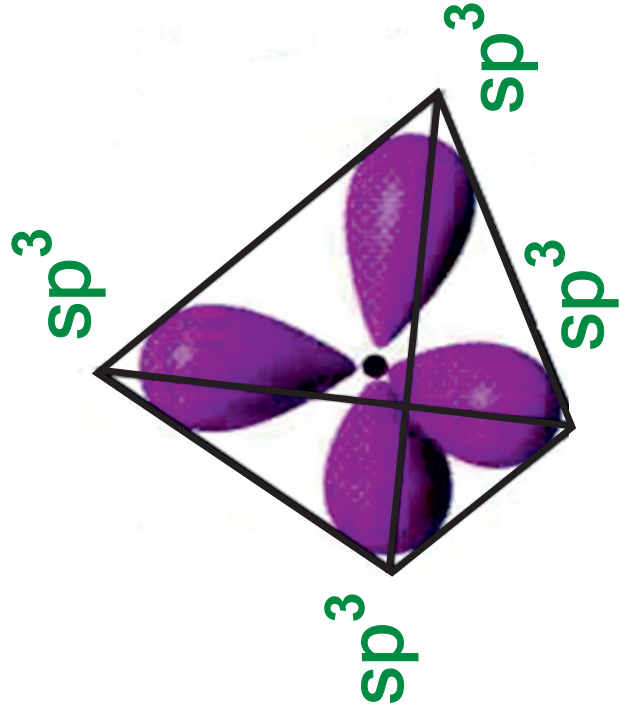
Για να ερμηνεύσουμε τους δεσμούς στο μόριο του  $CH_4$  με τη θεωρία δεσμού σθένους και να εξηγήσουμε τη στερεοχημική του διάταξη σκεφτόμαστε ανάλογα με τα προηγούμενα παραδείγματα. Δηλαδή, κατ' αρχάς παίρνουμε την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου C:



- Ο υβριδισμός δεν περιορίζεται μόνο μεταξύ  $s$  και  $p$  τροχιακών. Υπάρχουν υβριδικά τροχιακά, στα οποία συμμετέχουν  $s$ ,  $p$  και  $d$  τροχιακά, π.χ.  $dsp^2$ .

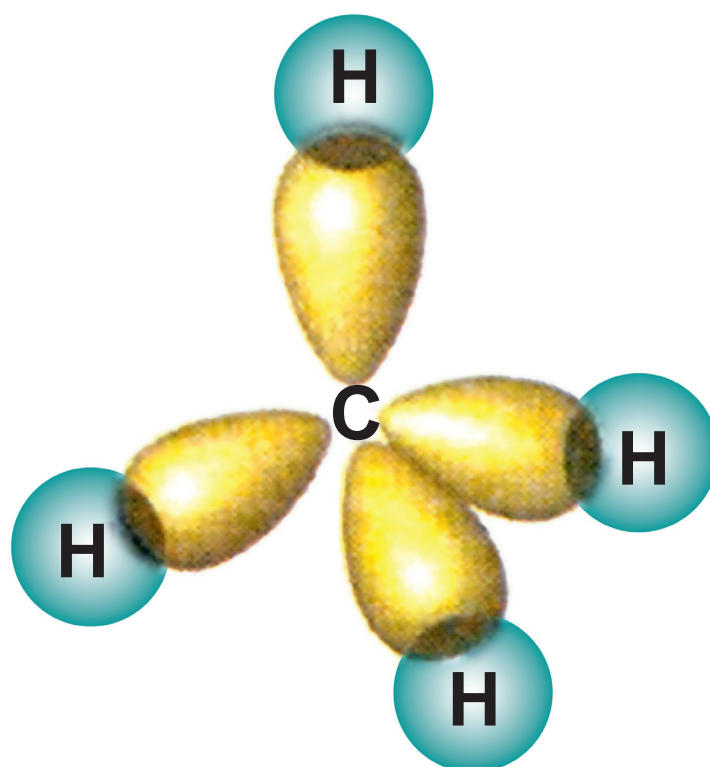
Τα τέσσερα ισότιμα υβριδικά τροχιακά ( $sp^3$ ) προκύπτουν με συνδυασμό ενός  $s$  και τριών  $p$  ατομικών τροχιακών και έχουν τετραεδρική διάταξη:





**ΣΧΗΜΑ 7.9 Με συνδυασμό ενός  $s$  και τριών  $p$  ατομικών τροχιακών προκύπτουν τέσσερα  $sp^3$  υβριδικά τροχιακά που έχουν τετραεδρική διάταξη.**

Με βάση τα παραπάνω μπορεί να ερμηνευθεί ο σχηματισμός του  $\text{CH}_4$ . Στην περίπτωση αυτή έχουμε σχηματισμό τεσσάρων  $\sigma$  δεσμών με επικάλυψη των τεσσάρων  $sp^3$  υβριδικών τροχιακών του C με τέσσερα  $s$  τροχιακά των ατόμων H, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.10.



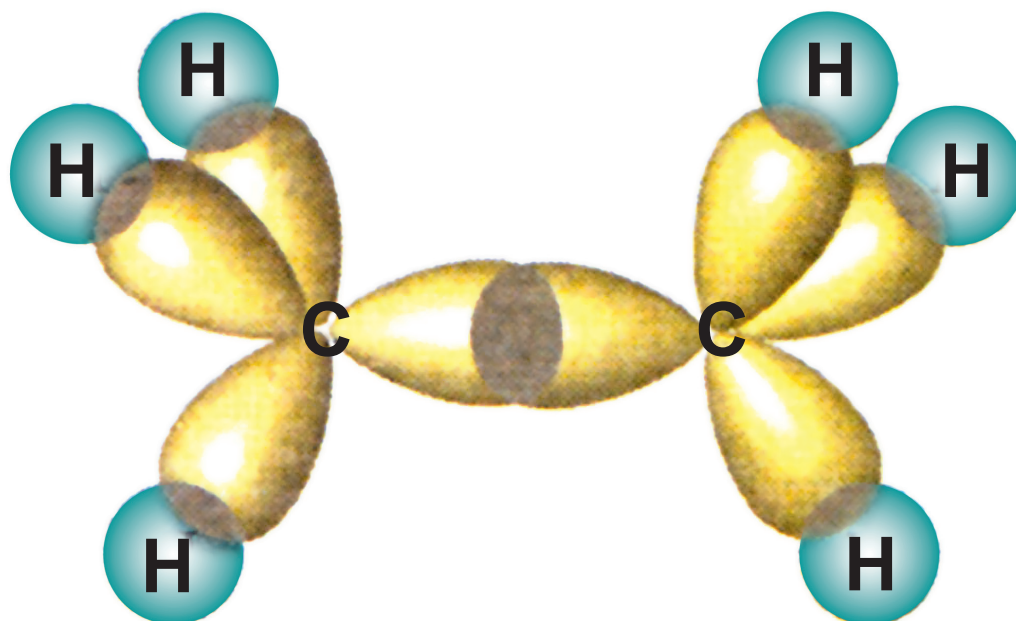
**ΣΧΗΜΑ 7.10** Σχηματισμός μορίου του  $\text{CH}_4$ .

48 / 260 - 261



## Απλός δεσμός C-C

Στα μόρια των κορεσμένων υδρογονανθράκων υφίστανται  $\sigma$  δεσμοί του τύπου  $s - sp^3$  ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα και στα άτομα του υδρογόνου και  $\sigma$  δεσμοί του τύπου  $sp^3 - sp^3$  ανάμεσα στα άτομα άνθρακα.



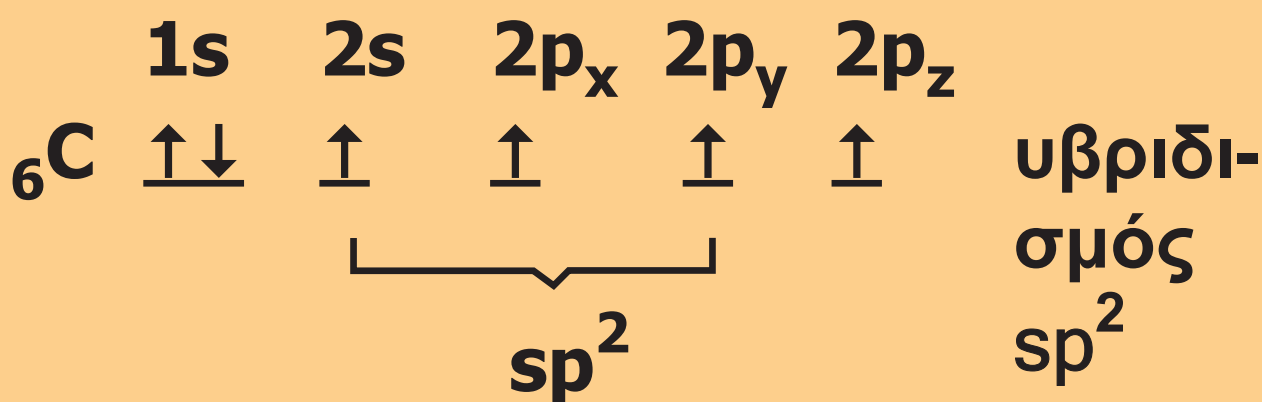
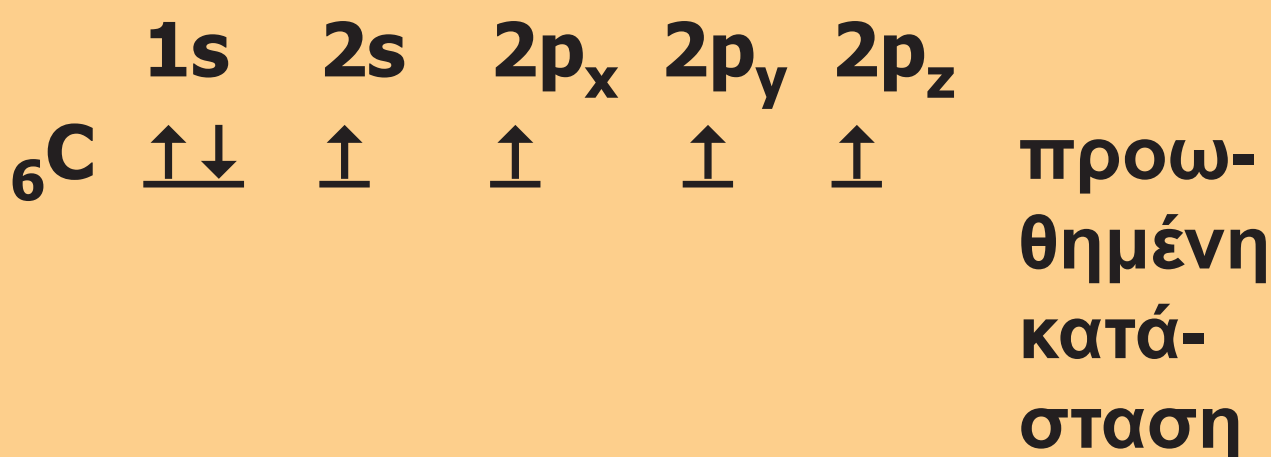
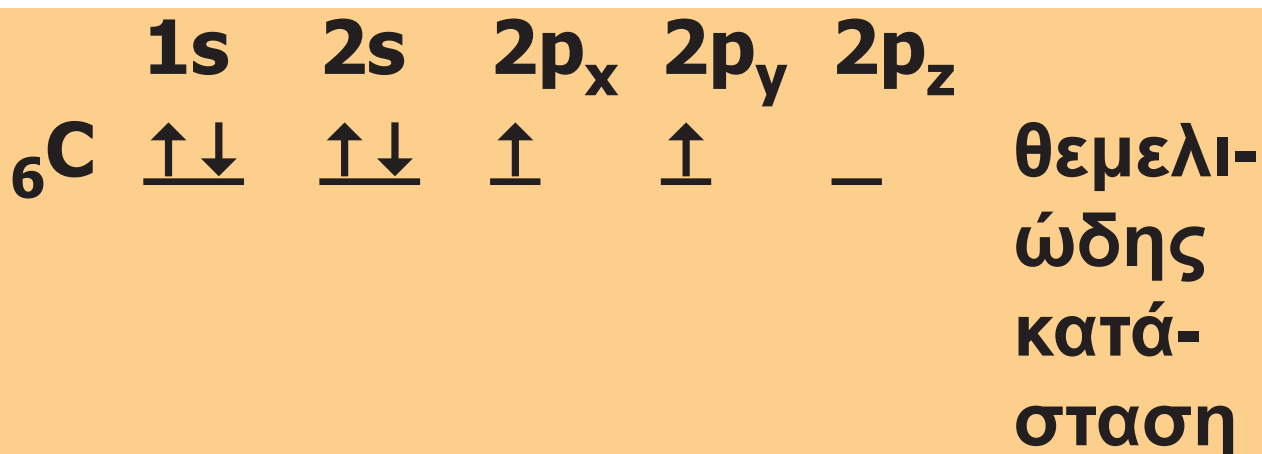
**ΣΧΗΜΑ 7.11 Σχηματισμός μορίου του C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.**

## Διπλός δεσμός C=C

Με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους και τον υβριδισμό, μπορούμε να ερμηνεύσουμε το διπλό δεσμό

$> C = C <$  π.χ. στο αιθυλένιο

$CH_2 = CH_2$ . Ως γνωστόν η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του άνθρακα είναι η ακόλουθη:

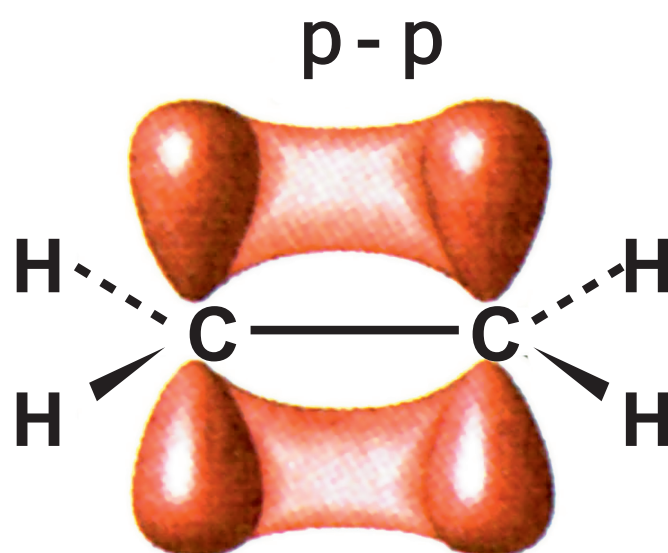
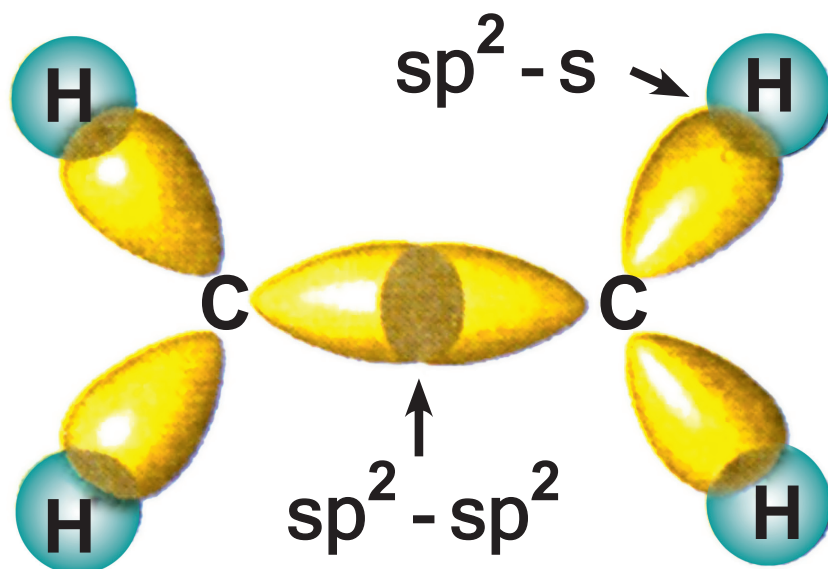


Στο μόριο του αιθυλενίου κάθε άτομο άνθρακα έχει τρία  $sp^2$  υβριδικά

τροχιακά και παραμένει ένα τροχιακό  $p$ , το οποίο είναι προσανατολισμένο καθέτως προς το επίπεδο των υβριδικών τροχιακών.

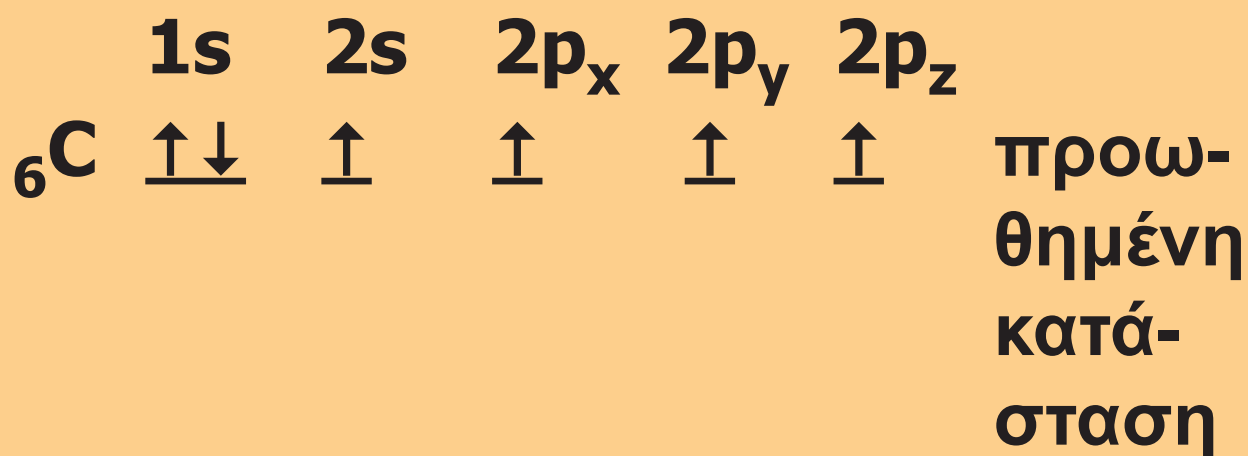
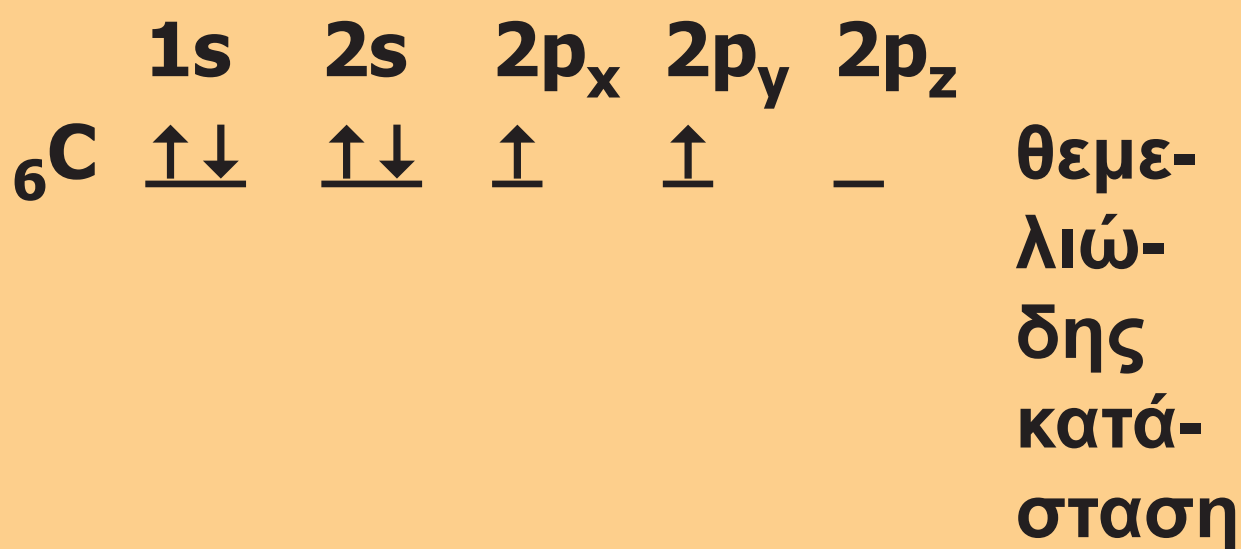
Ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα και στα άτομα του υδρογόνου δημιουργούνται  $\sigma$  δεσμοί του τύπου  $sp^2-s$ . Τα δύο άτομα C συνδέονται μεταξύ τους με ένα  $\sigma$  δεσμό του τύπου  $sp^2-sp^2$  και ένα  $\pi$  που προκύπτει με επικάλυψη  $p_z-p_z$ .

Δηλαδή, στο διπλό δεσμό  $> C = C <$  ο ένας δεσμός είναι  $\sigma$  και ο άλλος είναι  $\pi$ . Ο  $\sigma$  δεσμός είναι πιο σταθερός από τον  $\pi$ . Η περιγραφή του διπλού δεσμού με τον υβριδισμό δικαιολογεί πολλές από τις ιδιότητες του διπλού δεσμού, π.χ. αντιδράσεις προσθήκης.

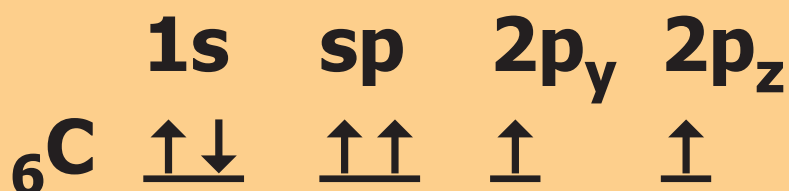


**ΣΧΗΜΑ 7.12 Σχηματισμός μορίου του αιθενίου ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). Στο πρώτο διάγραμμα φαίνονται οι  $\sigma$  δεσμοί, ενώ στο δεύτερο οι  $\pi$  δεσμοί.**

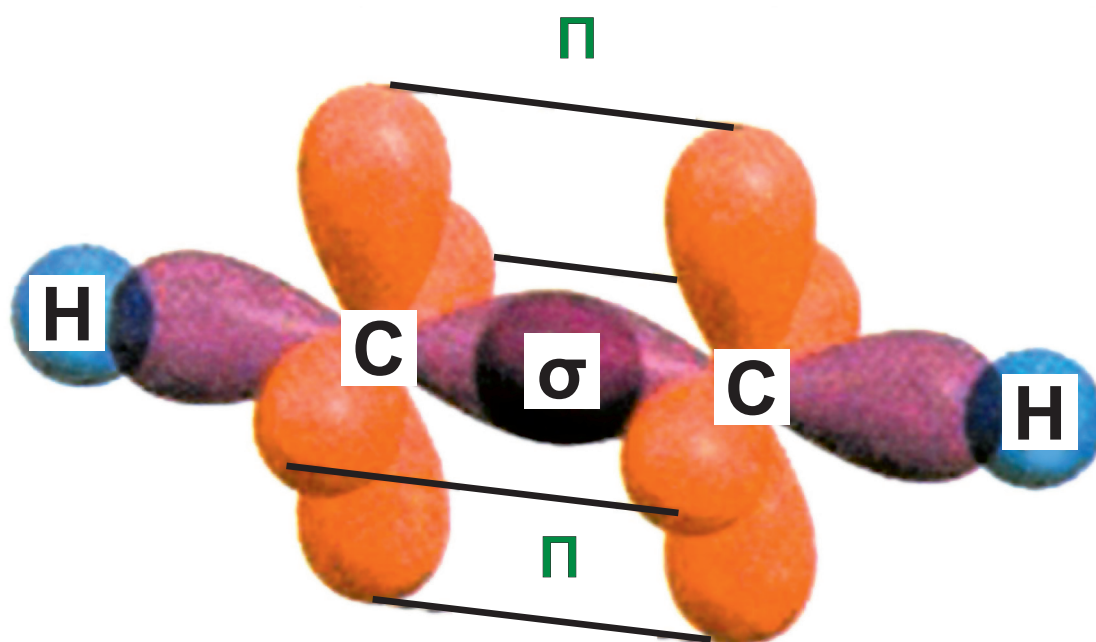
Με ανάλογες σκέψεις μπορεί να περιγραφεί ο σχηματισμός του τριπλού δεσμού στο ακετυλένιο  
 $\text{HC} \equiv \text{CH}$ .



Στο άτομο του άνθρακα συνδυάζονται δύο τροχιακά, ένα s και ένα p, και δημιουργούνται δύο sp υβριδικά τροχιακά ενώ περισσεύουν δύο p τροχιακά ( $p_y$ ,  $p_z$ ), με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο το καθένα.



Κατά το σχηματισμό του  $\text{HC} \equiv \text{CH}$ , κάθε άτομο C ενώνεται με σ δεσμό μ' ένα άτομο H (επικάλυψη τροχιακών sp-s), ενώ τα δύο άτομα C συνδέονται μεταξύ τους με ένα δεσμό σ (επικάλυψη τροχιακών sp - sp) και δύο π δεσμούς (επικάλυψη τροχιακών p - p), όπως φαίνεται στο σχήμα 7.13.



**ΣΧΗΜΑ 7.13 Σχηματισμός μορίου του αιθινίου ( $C_2H_2$ ). Διακρίνονται οι  $\sigma$  και οι  $\pi$  δεσμοί.**

### **Επαγωγικό φαινόμενο**

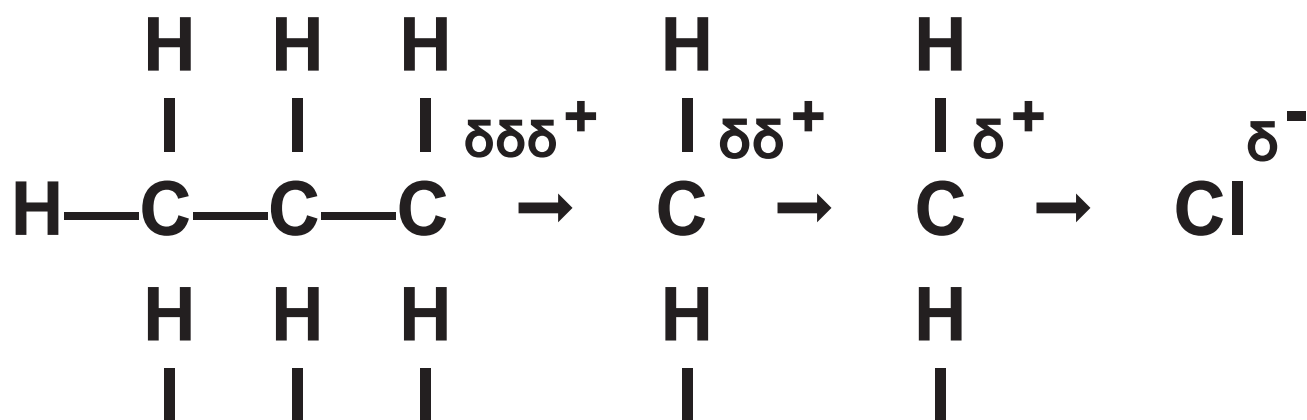
Πολλές φορές η κατανομή των ηλεκτρονίων στους ομοιοπολικούς δεσμούς δεν είναι συμμετρική. Δηλαδή, τα δεσμικά ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρότερα από το ένα άτομο απ'



ό,τι το άλλο, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένας πολικός ομοιοπολικός δεσμός, ο οποίος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη χημική δράση του μορίου. Η πολικότητα αυτή εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των συνδεόμενων ατόμων. Όμως, η πόλωση ενός δεσμού μπορεί να επηρεαστεί και από γειτονικά άτομα ή ομάδες ατόμων που έλκουν ή απωθούν ηλεκτρόνια.

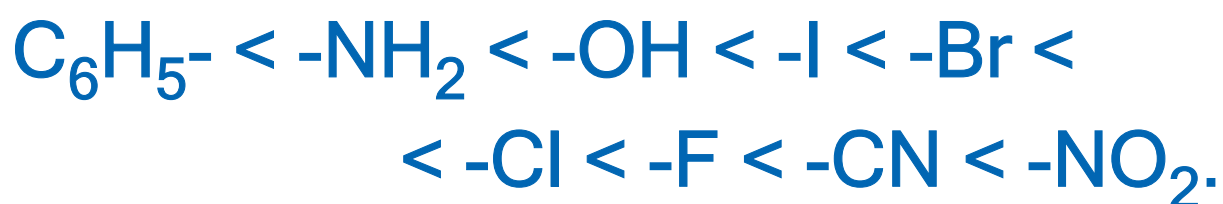
- Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.



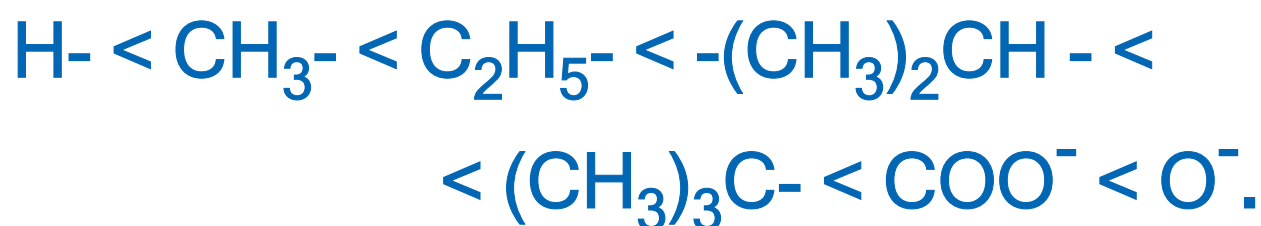


Δηλαδή, η παρουσία του Cl προκαλεί έλλειμμα ηλεκτρικού φορτίου στο πρώτο άτομο άνθρακα (φορτίο  $\delta^+$ ). Αυτό με τη σειρά του έλκει ηλεκτρόνια από το δεύτερο άτομο άνθρακα (που αποκτά μικρότερο φορτίο  $\delta\delta^+$ ) και το δεύτερο έλκει ηλεκτρόνια από το τρίτο άτομο άνθρακα (που αποκτά ακόμα μικρότερο φορτίο  $\delta\delta\delta^+$ ). Μετά το τρίτο άτομο άνθρακα η μετατόπιση ηλεκτρονίων θεωρείται αμελητέα και μπορεί να αγνοηθεί.

- Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. αλογόνα, προκαλούν το **-I επαγωγικό φαινόμενο**. Η σειρά αύξησης του -I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



- Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια, π.χ. μέταλλα, προκαλούν το **+I επαγωγικό φαινόμενο**. Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



**Με το επαγωγικό φαινόμενο ερμηνεύονται πολλές ιδιότητες οργανικών ενώσεων, καθώς και μηχανισμοί πολλών αντιδράσεων. Να θυμίσουμε ότι με το επαγωγικό φαινόμενο ερμηνεύεται πολλές φορές η ισχύς ενός οξέος ή μιας βάσης σε συσχετισμό με τη μοριακή δομή τους (π.χ. γιατί το χλωροαιθανικό οξύ είναι ισχυρότερο οξύ από το αιθανικό οξύ.**

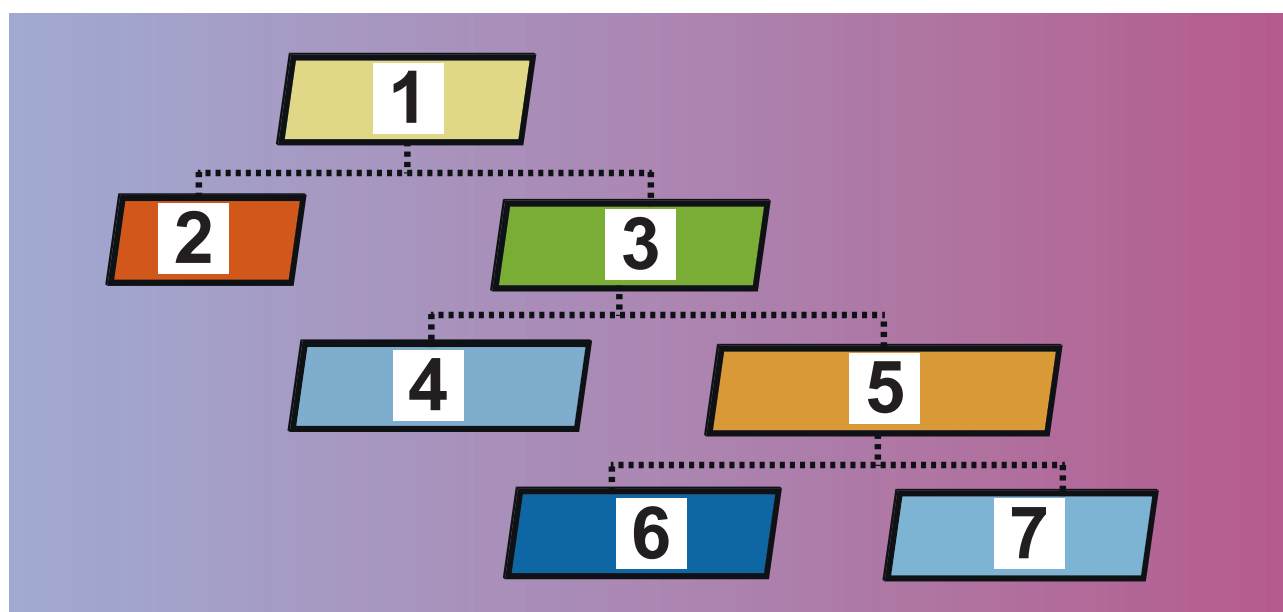
# [7.2]

## Στερεοϊσομέρεια (εναντιομέρεια και διαστερομε- ρεια)

### Γενικά

Ισομέρεια έχουμε όταν δύο ή περισσότερες ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο έχουν διαφορές στις ιδιότητές τους (φυσικές και χημικές). Μια μορφή ισομέρειας είναι και η στερεοϊσομέρεια, όπου οι ισομερείς ενώσεις (στερεοϊσομερείς) έχουν τον ίδιο συντακτικό τύπο αλλά διαφορετική στερεοχημική διάταξη. Η στερεοϊσομέρεια μπορεί να διακριθεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες, την εναντιομέρεια και τη διαστερομερεια. Η γεωμετρική ισομέρεια (cis-

trans ισομέρεια), σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή, εντάσσεται στη διαστερομέρεια. Η παραπάνω διάκριση απεικονίζεται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα:



1. Ισομέρεια
2. Συντακτική ισομέρεια
3. Στερεοϊσομέρεια
4. Εναντιομέρεια (κατοπτρικά είδωλα)
5. Διαστερομέρεια (μη κατοπτρικά είδωλα)
6. Διαστερομέρεια απεικόνισης
7. Cis-trans διαστερομέρεια

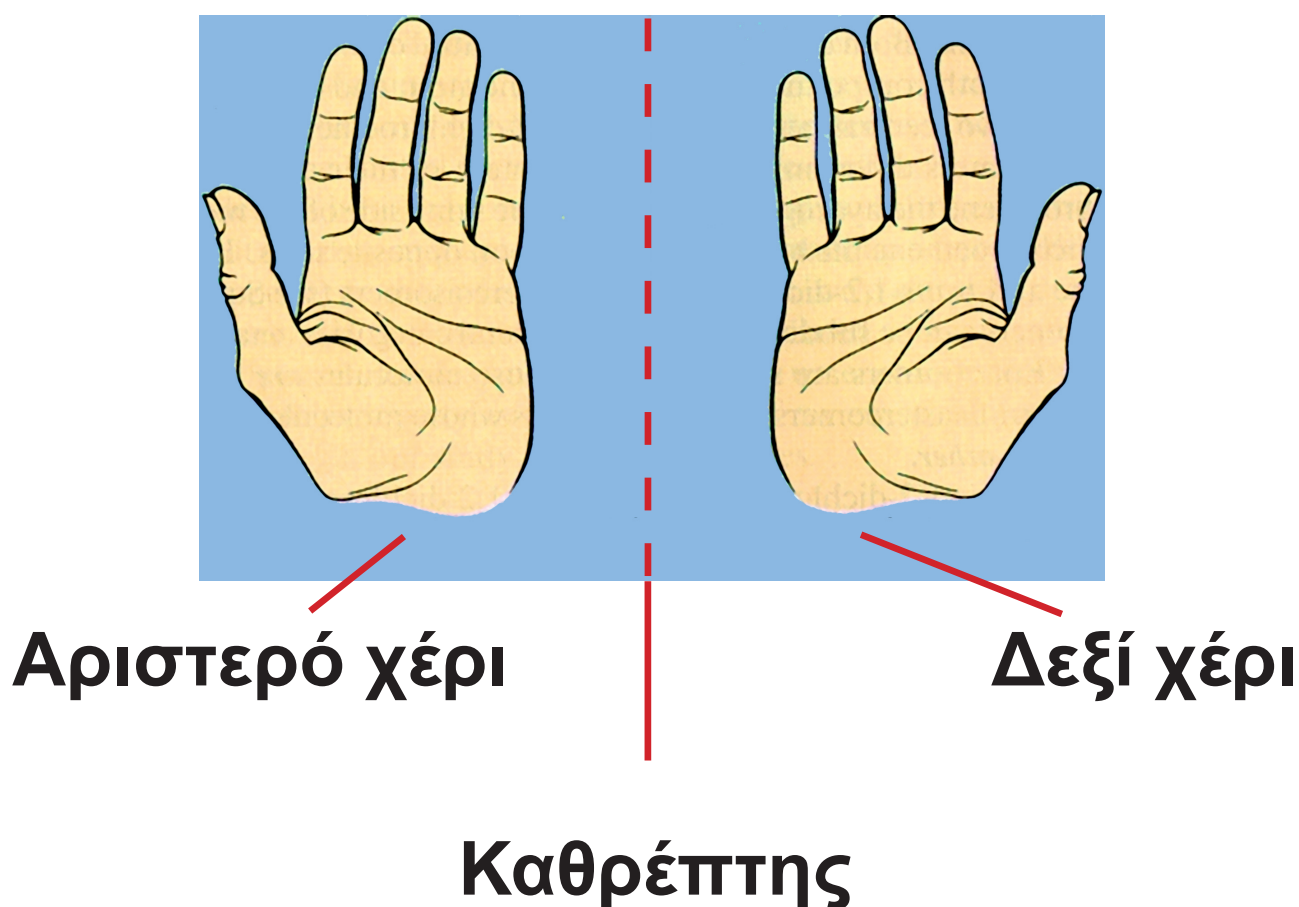
## **Εναντιομέρεια - Χειρόμορφα ή χειρικά μόρια**

**Αν πάρουμε για παράδειγμα το πλαστικό ομοίωμα της παλάμης ενός χεριού, μπορούμε χωρίς δυσκολία να πούμε αν η παλάμη αυτή ανήκει σε δεξί ή αριστερό χέρι. Αυτό οφείλεται στο ότι οι δύο παλάμες μας δεν είναι με τον ίδιο τρόπο διαμορφωμένες στο χώρο, παρ' όλο που έχουν τον ίδιο αριθμό δακτύλων, τοποθετημένων με την ίδια ακριβώς σειρά. Γι' αυτό και το δεξί γάντι μπαίνει στο δεξί χέρι και αντίστοιχα το αριστερό γάντι στο αριστερό χέρι. Οι παλάμες μας, δηλαδή, παρ' όλο που δεν είναι απολύτως ίδιες, έχουν κάποια συγκεκριμένη σχέση μεταξύ τους.**

**Αν το δεξί χέρι πλησιάσει έναν επίπεδο καθρέφτη, το είδωλό του μέσα**

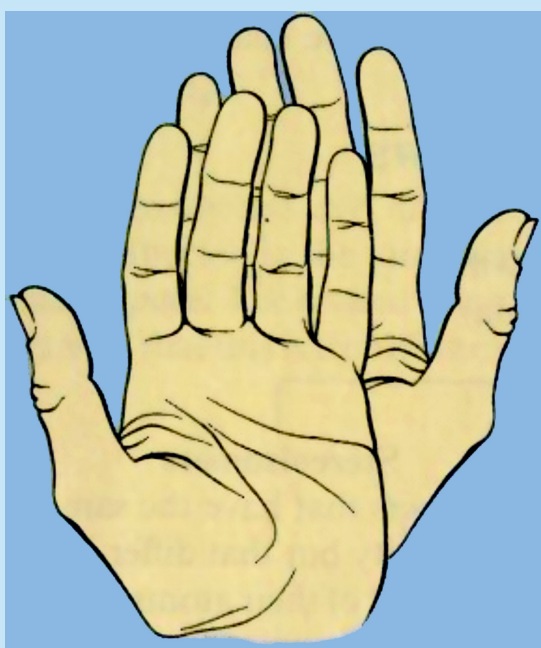


στον καθρέφτη θα είναι το αριστερό χέρι. Δηλαδή, η διάταξη των δύο χεριών στο χώρο δεν είναι τυχαία, αλλά έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο σ' επίπεδο καθρέφτη.



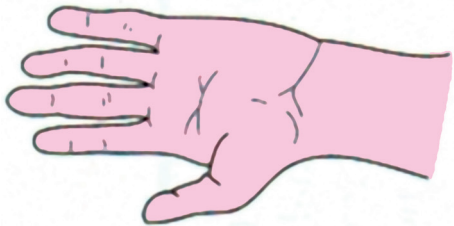
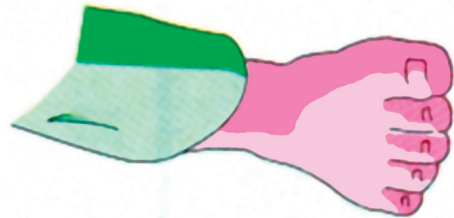
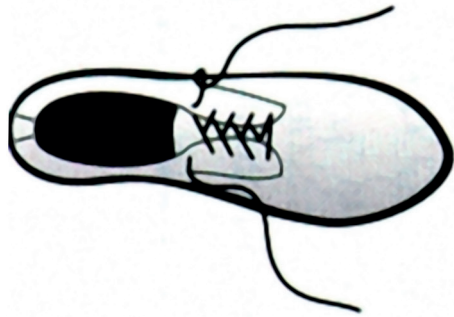
**ΣΧΗΜΑ 7.14** Οι παλάμες των χεριών μας έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο, χωρίς να συμπίπτουν μεταξύ τους.

**65 / 265 - 266**

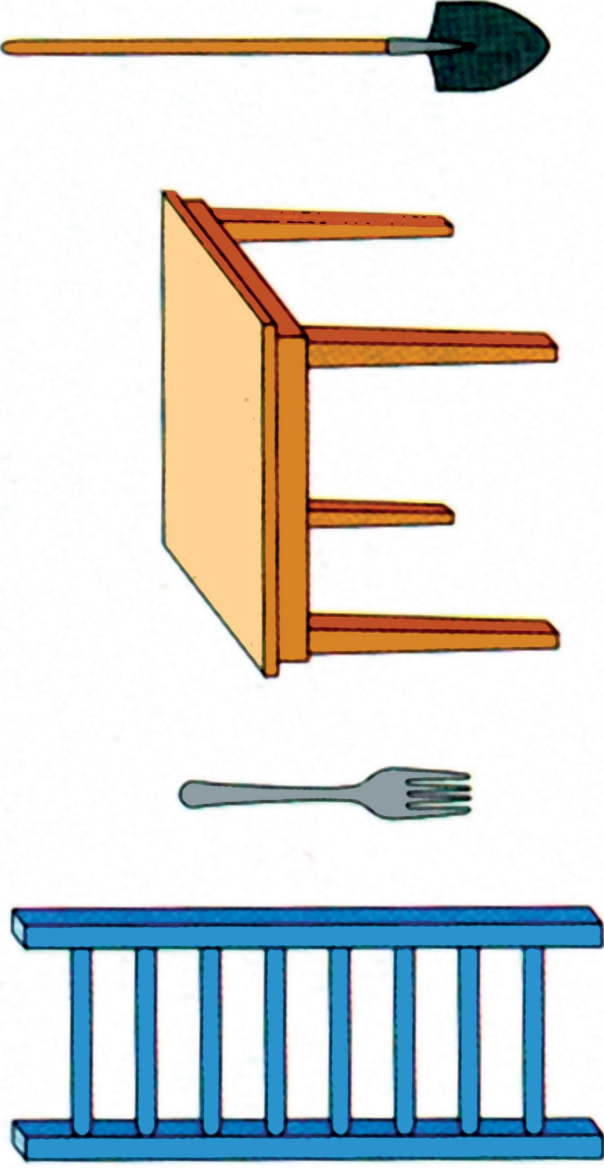


Το αριστερό χέρι δεν ταυτίζεται με το δεξί (κατοπτρικό είδωλο) με υπέρθεση.

Υπάρχουν και άλλα αντικείμενα που παρουσιάζουν αυτή τη σχέση ειδώλου προς αντικείμενο, π.χ. ένα ζευγάρι παπούτσια, ένα ζευγάρι βίδες με ανάποδες «βόλτες» κ.λπ. Τα σώματα αυτά ονομάζονται **χειρόμορφα** ή **χειρικά**. Υπάρχουν βέβαια και αντικείμενα που δεν είναι χειρικά, π.χ. μια σκάλα, ένα τραπέζι κ.λπ. (βλέπε σχήμα 7.15).



α.

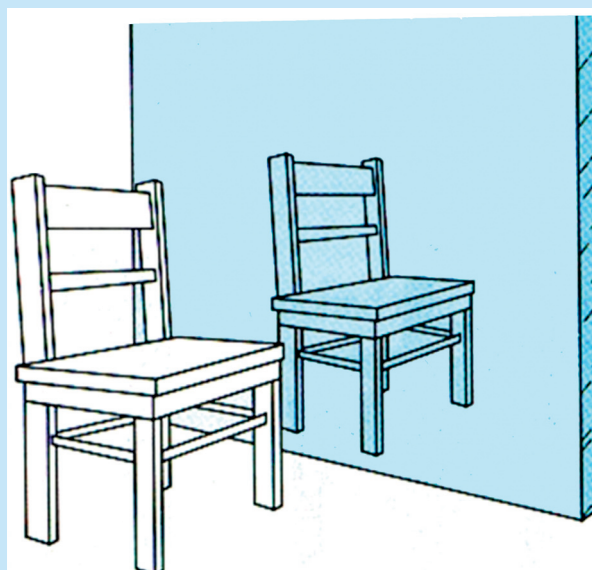
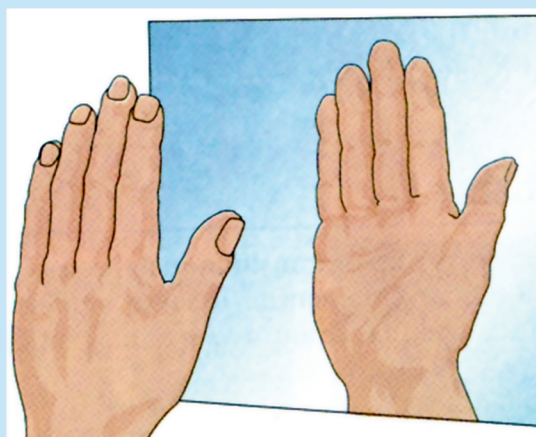


β.

**ΣΧΗΜΑ 7.15 Υπάρχουν αντικείμενα  
α. χειρικά και  
β. μη χειρικά.**

## Αντίστοιχα, στη χημεία υπάρχουν μόρια χειρικά και μόρια μη χειρικά.

- Χειρικά (ή χειρόμορφα) ονομάζονται τα μόρια τα οποία δεν ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλο. Αυτό σημαίνει ότι μια ένωση της οποίας τα μόρια είναι χειρικά απαντά σε δύο μορφές, τα εναντιομερή. Το δε αντίστοιχο είδος της στερεοϊσομέρειας ονομάζεται εναντιομέρεια.



Τεστ χειρομορφίας. Αν το είδωλο είναι διαφορετικό από το αντικείμενο, τότε το σώμα είναι χειρικό (π.χ. παλάμη). Αν το είδωλο ταυτίζεται με το αντικείμενο (π.χ. καρέκλα), τότε το σώμα είναι μη χειρικό).

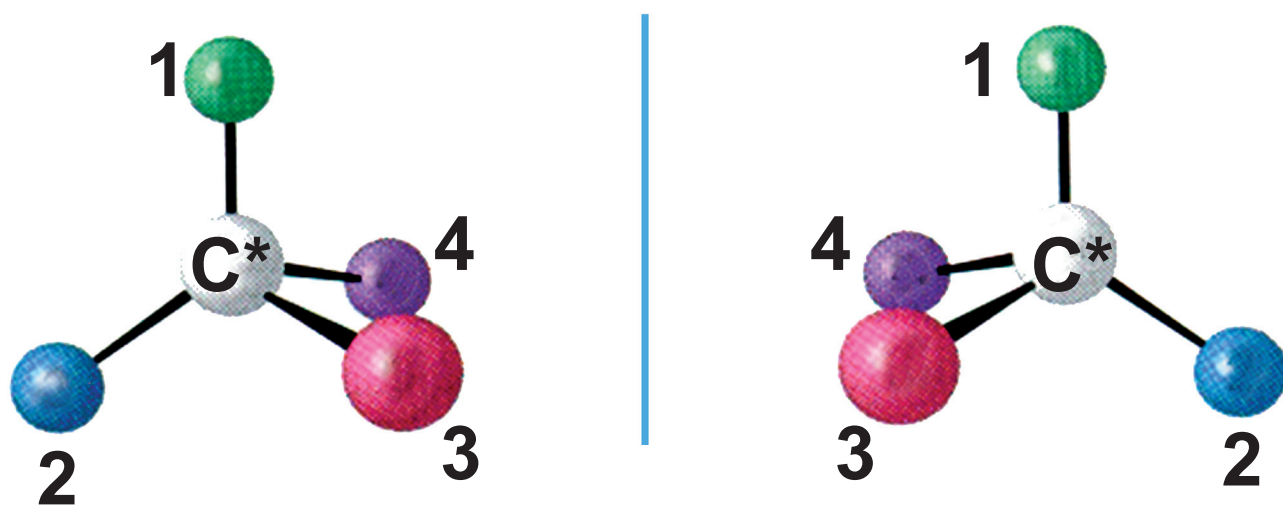
Μια ένωση χωρίς χειρικότητα δεν εμφανίζει εναντιομέρεια. Δηλαδή, η χειρικότητα αποτελεί την αναγκαία και ικανή συνθήκη για την ύπαρξη της εναντιομέρειας.

Μια ένωση για να παρουσιάζει εναντιομέρεια πρέπει να στερείται επιπέδου συμμετρίας. Στις οργανικές ενώσεις αυτό συμβαίνει συνήθως όταν στο μόριο της ένωσης περιέχεται τουλάχιστον ένα άτομο άνθρακα που συνδέεται με τέσσερις διαφορετικές ομάδες.

- Ένα άτομο άνθρακα το οποίο είναι συνδεδεμένο με τέσσερις διαφορετικές ομάδες αποτελεί ένα **ασύμμετρο ή στερεογονικό κέντρο** και συμβολίζεται με  $C^*$ .



Να ξεκαθαρίσουμε ότι η χειρομορφία είναι μια ιδιότητα που αφορά ολόκληρο το μόριο, ενώ το στερεογονικό κέντρο αποτελεί την αιτία της χειρομορφίας.



**ΣΧΗΜΑ 7.16 Η παρουσία στερεογονικού κέντρου (ασύμμετρου κέντρου) στο μόριο μιας ένωσης οδηγεί σε δύο εναντιομερείς ενώσεις.**



• Επίπεδο συμμετρίας αντικειμένου (μορίου) ονομάζεται το επίπεδο που χωρίζει το αντικείμενο (μόριο) με τέτοιο τρόπο, ώστε το μισό μόριο να αποτελεί ακριβές είδωλο του άλλου μισού.

## Παράδειγμα 7.1

Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις έχουν στερεογονικό (ή ασύμμετρο) κέντρο; Όπου υπάρχει αυτό, να σημειωθεί κατάλληλα.

α) 1-προπανόλη

β) 2-βουτανόλη

γ) βουτανικό οξύ

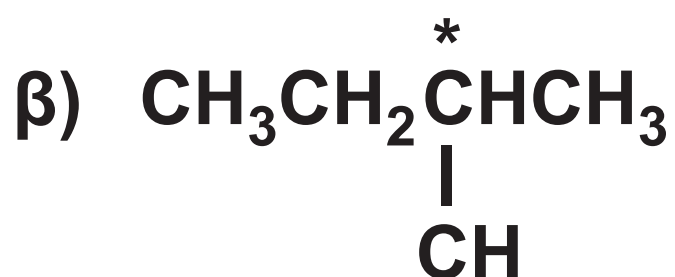
δ) 2-μεθυλοβουτανικό οξύ

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Δεν έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα

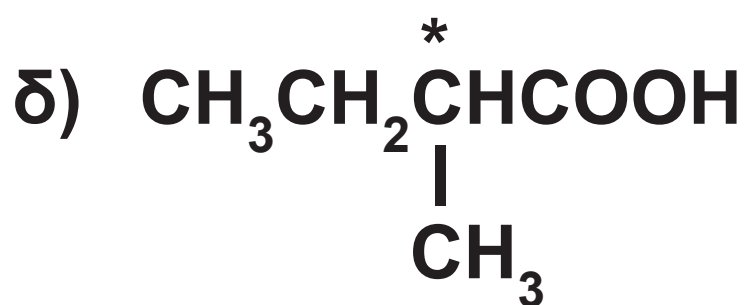


Ο σημειωμένος  $\text{C}^*$  είναι ασύμμετρος και οι τέσσερις διαφορετικές ομάδες είναι

$-\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_3-$



Δεν έχει ασύμμετρο κέντρο άνθρακα



Ο σημειωμένος  $\text{C}^*$  είναι ασύμμετρος και οι τέσσερις διαφορετικές ομάδες είναι  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3-$

## Εφαρμογή

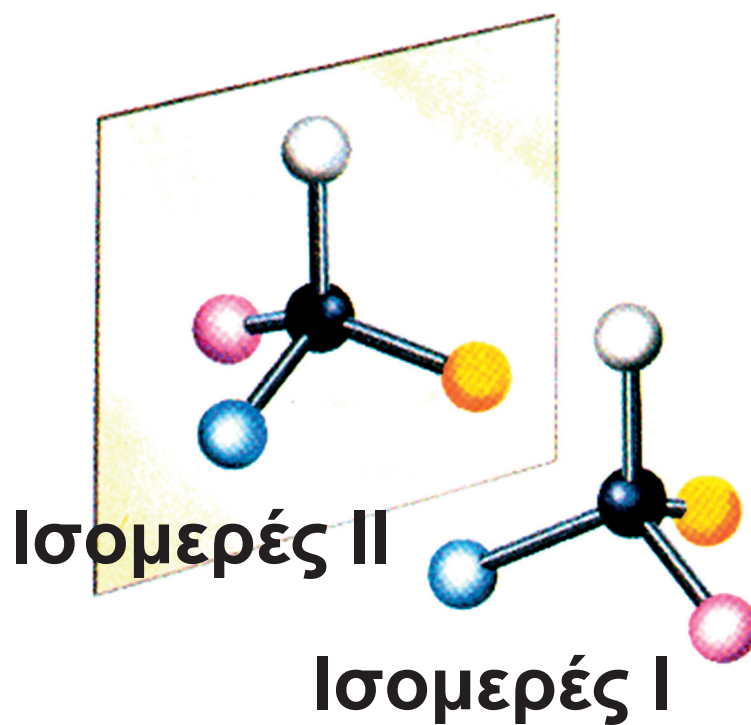
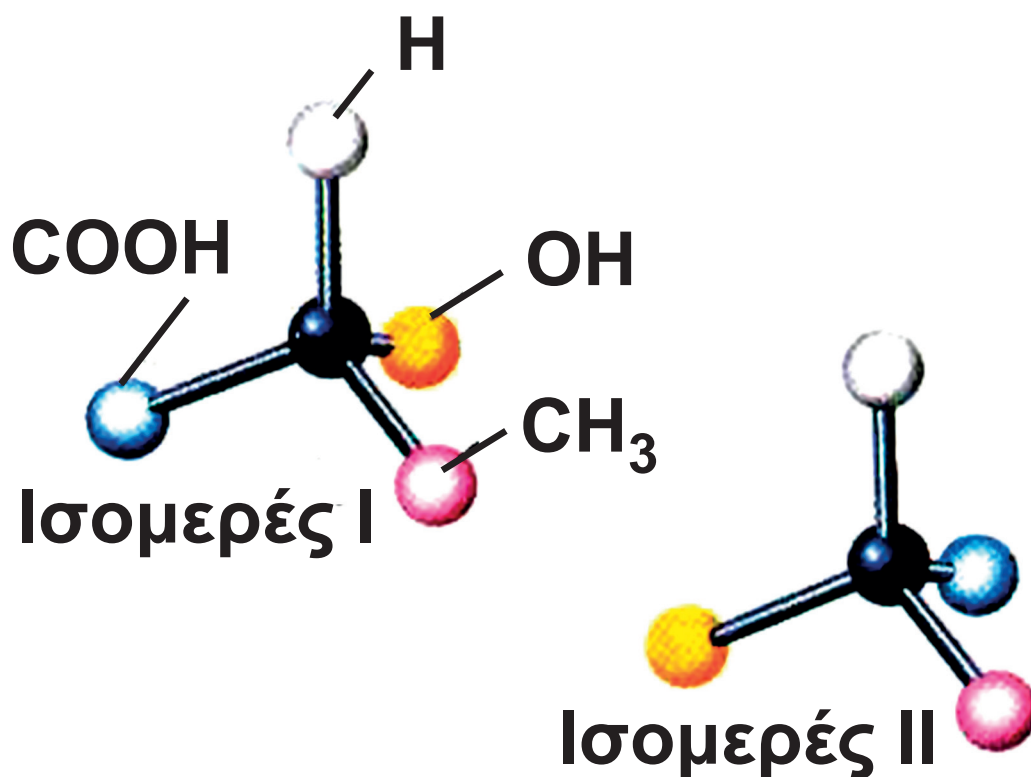
Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις περιέχουν ασύμμετρο κέντρο άνθρακα; Όπου υπάρχει αυτό, να σημειωθεί κατάλληλα.

- α) 1-χλωροβουτάνιο
- β) 2-βρωμοπεντάνιο
- γ) 2-μεθυλοβουτανάλη
- δ) 1-εξένιο

## Στερεοχημική απεικόνιση R και S

Όπως αναφέραμε, μια οργανική ένωση με ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα ( $C^*$ ) έχει δύο στερεοϊσομερή. Ας πάρουμε για παράδειγμα το 2-υδροξυπροπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ). Η ένωση αυτή, λόγω του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα που διαθέτει, απαντά σε δύο μορφές

(εναντιομερείς). Αυτό εύκολα μπορεί να διαπιστωθεί με τη χρήση μοριακών μοντέλων, της μορφής που παρουσιάζονται στο σχήμα 7.17.



**ΣΧΗΜΑ 7.17** Απεικόνιση εναντιομερών του γαλακτικού οξέος με

**μοριακά μοντέλα. Όπως φαίνεται, οι ενώσεις αυτές έχουν σχέση αντικειμένου-κατοπτρικού ειδώλου, χωρίς να ταυτίζονται με υπέρθεση.**

Γενικά, όμως, η απεικόνιση στερεοχημικών τύπων (στερεοαπεικόνιση) κατ' αυτό τον τρόπο δεν είναι εύκολη, ιδιαίτερα αν η ένωση είναι πολύπλοκη. Στη δεκαετία του '50, οι Cahn, Ingold και Prelog ανέπτυξαν μια μέθοδο για τη στερεοαπεικόνιση μιας ένωσης. Η μέθοδος στηρίζεται σε ορισμένους κανόνες, με βάση τους οποίους οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα διατάσσονται με μια ορισμένη σειρά «προτεραιότητας». Με βάση τη διάταξη

**79 / 268 - 269**

αυτή καθορίζεται η στερεοαπεικόνιση της ένωσης.

Ας πάρουμε για παράδειγμα το μόριο του βρωμοφθοροχλωρομεθανίου ( $\text{CHFClBr}$ ). Στο μόριο αυτό, το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα συνδέεται με τέσσερα διαφορετικά άτομα: το H, το Br, το F και το Cl. Τα άτομα αυτά διατάσσονται σύμφωνα με τον εξής κανόνα:

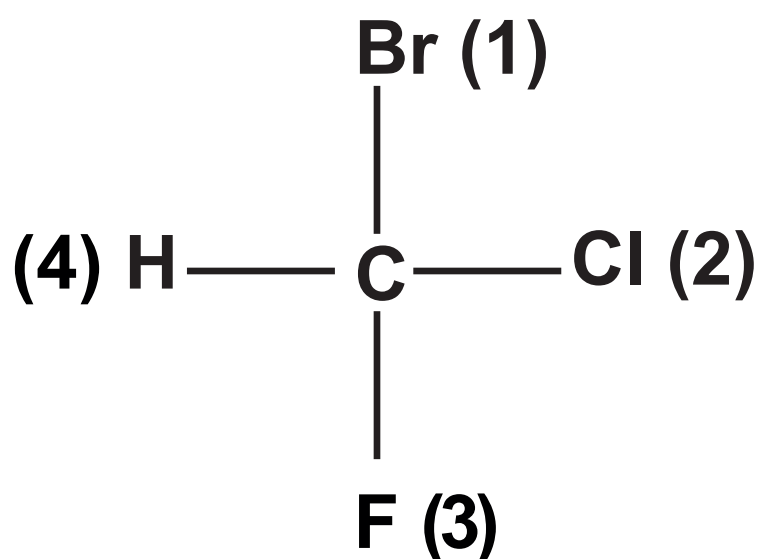


**1ος κανόνας προτεραιότητας των υποκαταστάτων που συνδέονται με C\***

**Το άτομο που συνδέεται με το C\* και έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό κατατάσσεται πρώτο (1), ακολουθεί το (2) με τον αμέσως μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, το (3) με τον αμέσως μεγαλύτερο, ενώ το άτομο με το χαμηλότερο ατομικό αριθμό χαρακτηρίζεται τέταρτο (4).**

**Έτσι, στην περίπτωση μας, το Br (με ατομικό αριθμό 35) προηγείται όλων των άλλων, το Cl (με ατομικό αριθμό 17) προηγείται των υπόλοιπων δύο και το F (με ατομικό αριθμό 9) προηγείται του H (με ατομικό**

αριθμό 1). Έτσι, συμβολικά έχουμε:  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{H}$ . Επιπλέον, ο υποκαταστάτης που προηγείται όλων των άλλων χαρακτηρίζεται 1, ο αμέσως επόμενος 2, ο άλλος 3, και αυτός με την ελάχιστη προτεραιότητα 4. Δηλαδή,

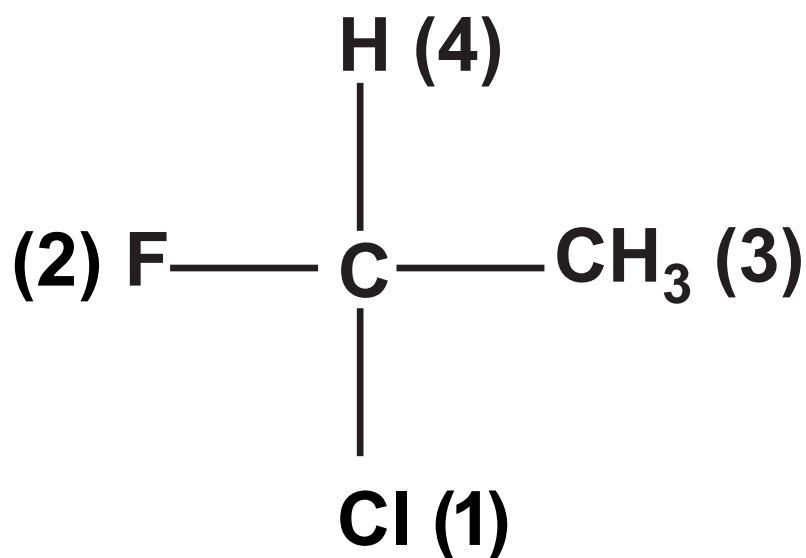


Ας δούμε τώρα ένα άλλο παράδειγμα: Στο μόριο του 1-φθορο-1-χλωροαιθανίου ( $\text{CH}_3\text{CHFCl}$ ) υπάρχει μια διαφορά από το προηγούμενο παράδειγμα: ο ένας από τους

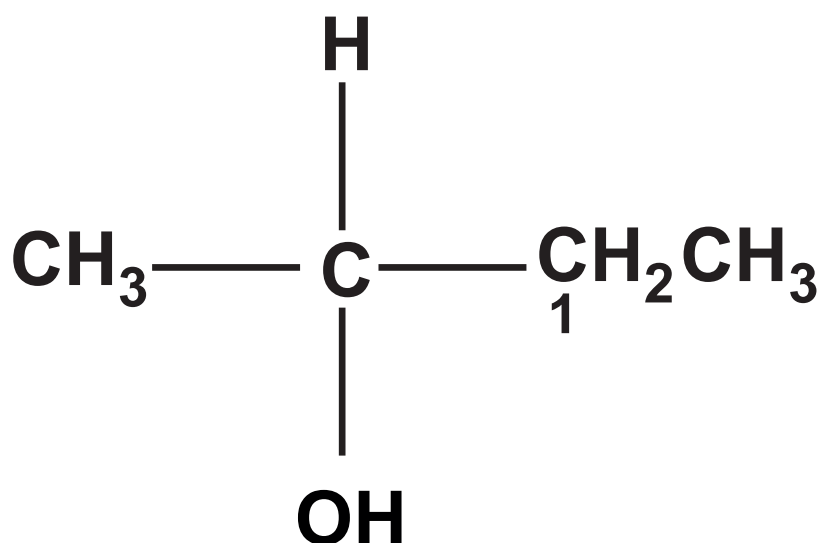
**τέσσερις υποκαταστάτες που συνδέονται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα δεν είναι άτομο, αλλά μια ομάδα ατόμων. Στην περίπτωση αυτή η σειρά προτεραιότητας καθορίζεται με βάση τους ατομικούς αριθμούς μόνο των ατόμων που συνδέονται άμεσα με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα. Έτσι, στη συγκεκριμένη περίπτωση, θα ενδιαφερθούμε μόνο για τον ατομικό αριθμό του άνθρακα που υπάρχει στο μεθύλιο, αφού αυτός είναι που συνδέεται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα. Η σειρά λοιπόν προτεραιότητας των υποκαταστατών είναι:**



Δηλαδή,

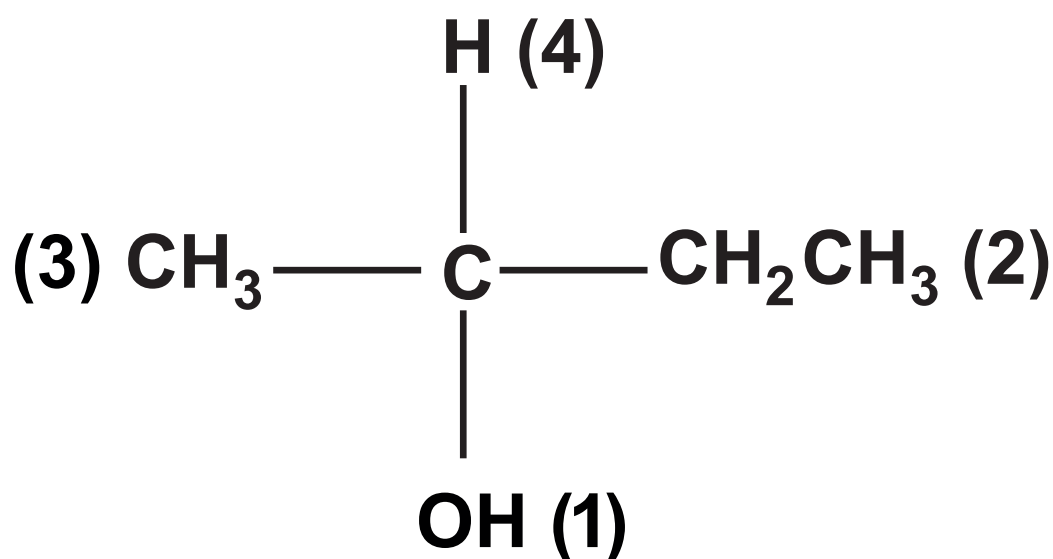


Στο μόριο, όμως, της 2-βουτανόλης ο πρώτος κανόνας δεν επαρκεί για τον καθορισμό της προτεραιότητας των υποκαταστατών. Γεννάται δηλαδή το ερώτημα, ποιος υποκαταστάτης προηγείται, το μεθύλιο ή το αιθύλιο;



Γενικά, όταν δύο (ή και περισσότερα) άτομα από αυτά που συνδέονται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα είναι όμοια, οπότε ο βασικός κανόνας δεν επαρκεί για τον καθορισμό προτεραιότητας των υποκαταστατών, εξετάζουμε τι συνδέεται άμεσα με το καθένα από αυτά τα όμοια άτομα. Στην περίπτωση της 2-βουτανόλης, ο άνθρακας του  $\text{CH}_3$ -συνδέεται με τρία άτομα υδρογόνου (H, H, H), ενώ ο άνθρακας-1 του

$\text{CH}_3\text{CH}_2$ - συνδέεται με ένα άτομο άνθρακα και δύο άτομα υδρογόνου (C, H, H). Η πρώτη τριάδα προκρίνεται της δεύτερης, επειδή ο ατομικός αριθμός του άνθρακα είναι μεγαλύτερος του H, γι' αυτό και το  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ - προηγείται του  $\text{CH}_3$ -. Έτσι έχουμε:

$$\text{O (του -OH)} > \text{C (του -CH}_2\text{CH}_3) > \text{C (του -CH}_3) > \text{H}$$


Συνοψίζοντας, έχουμε:

**2ος κανόνας προτεραιότητας των υποκαταστατών που συνδέονται με C\***

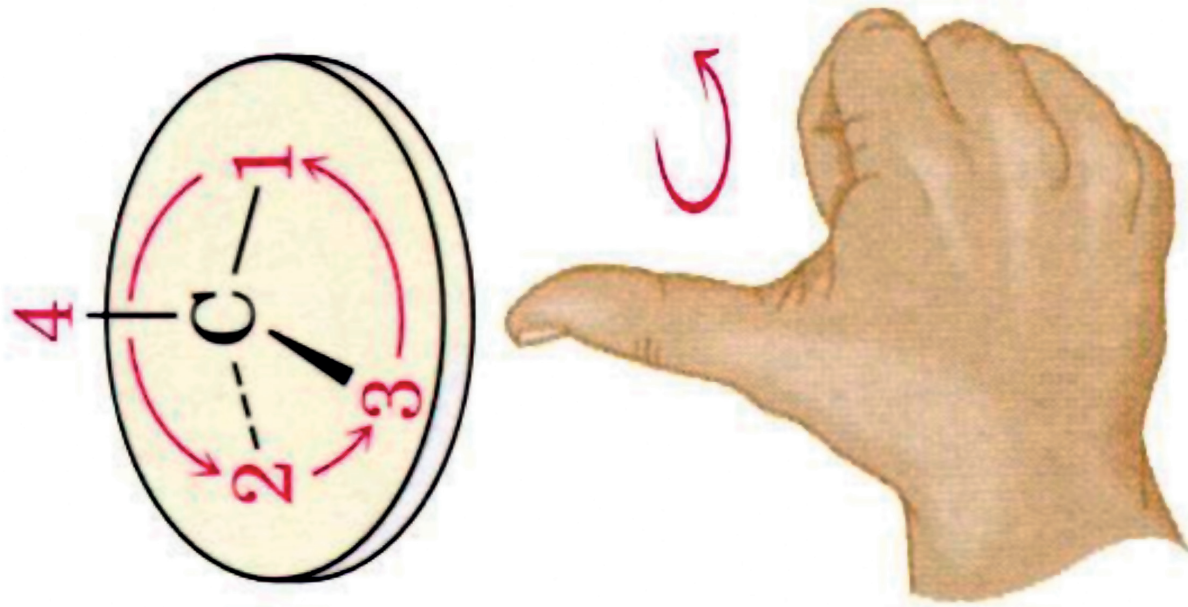
**Αν η σχετική προτεραιότητα δύο ομάδων δεν μπορεί να προσδιοριστεί με βάση τον κανόνα 1, τότε συγκρίνουμε τους ατομικούς αριθμούς των δευτέρων κατά σειρά ατόμων κάθε υποκαταστάτη. Αν είναι αναγκαίο συνεχίζουμε και στο τρίτο ή τέταρτο άτομο, ώσπου να καταλήξουμε σε κάποιο σημείο διαφοροποίησης.**

## Προσδιορισμός απεικόνισης R και S

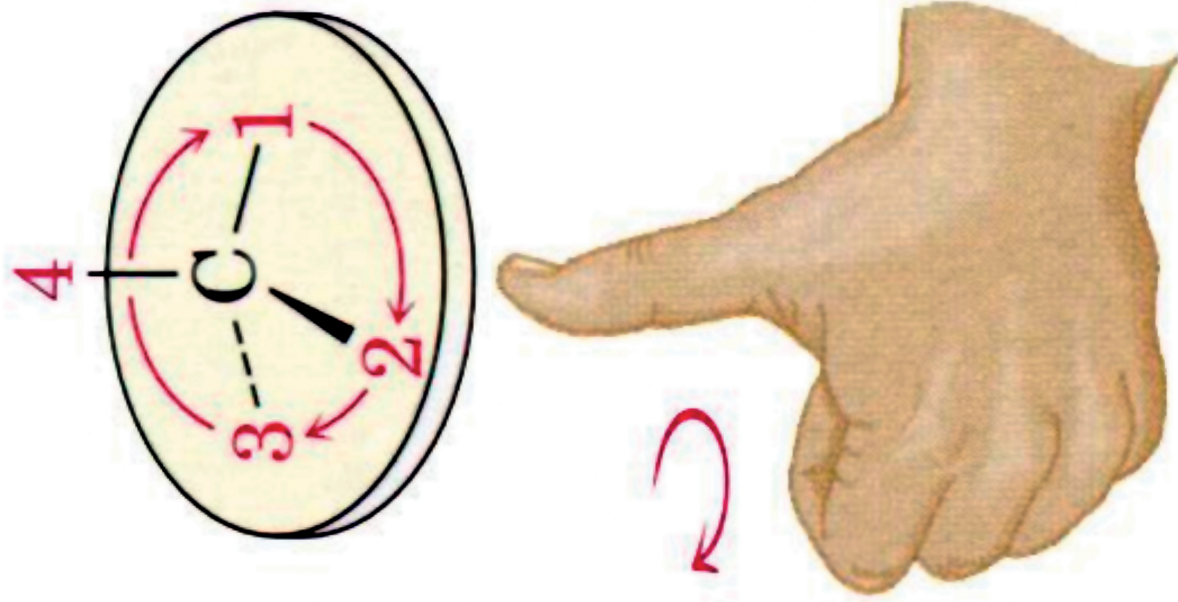
Έχοντας προσδιορίσει τη σειρά προτεραιότητας των τεσσάρων ομάδων του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα, μπορούμε να απεικονίσουμε στερεοχημικά μια ένωση, ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία. Προσανατολίζουμε το μόριο, ώστε ο υποκαταστάτης με τη μικρότερη προτεραιότητα (4) να βρεθεί στην πάνω θέση. Κρατάμε το ένα χέρι μας με τα δάχτυλα κλειστά, αλλά τον αντίχειρα τεντωμένο, ώστε να κατευθύνεται στον υποκαταστάτη με την ελάχιστη προτεραιότητα (4). Αν χρησιμοποιούμε το δεξί μας χέρι και τα δάχτυλα κλείνουν προς την κατεύθυνση των τριών ομάδων



με ελαττούμενη προτεραιότητα (1 → 2 → 3), τότε η εξεταζόμενη στερεοαπεικόνιση του χειρικού μορίου χαρακτηρίζεται ως R (από τη λατινική λέξη Rectus, δηλαδή δεξιό). Αν χρησιμοποιούμε το αριστερό μας χέρι και τα δάχτυλά μας κλείνουν προς την κατεύθυνση των ομάδων με ελαττούμενη προτεραιότητα (1 → 2 → 3), τότε η εξεταζόμενη στερεοαπεικόνιση του χειρικού μορίου χαρακτηρίζεται ως S (από τη λατινική λέξη Sinister, δηλαδή αριστερό). Όλη αυτή η διαδικασία απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



(α) Δεξί χέρι  
Απεικόνιση R

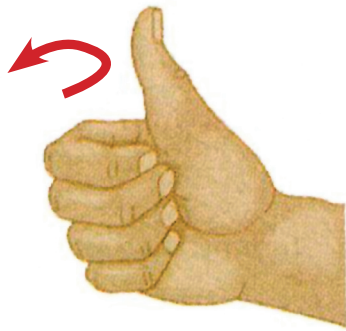
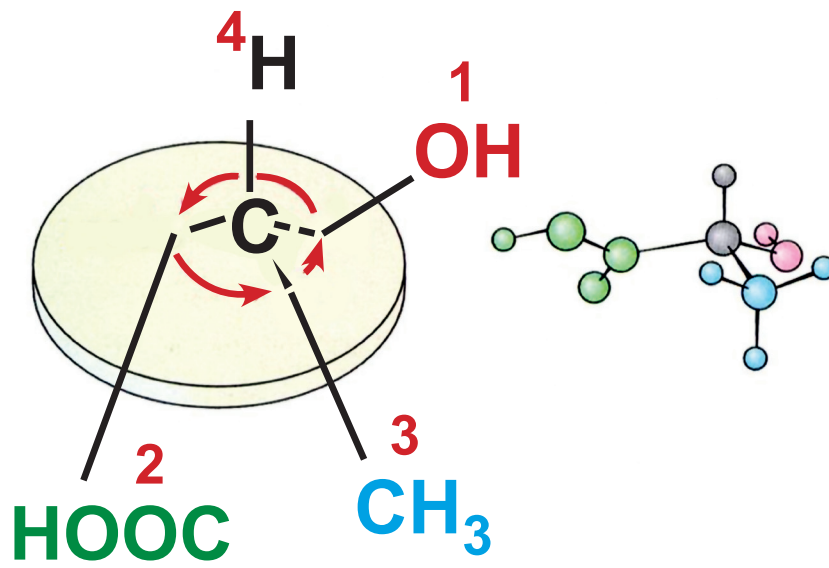


(β) Αριστερό χέρι  
Απεικόνιση S

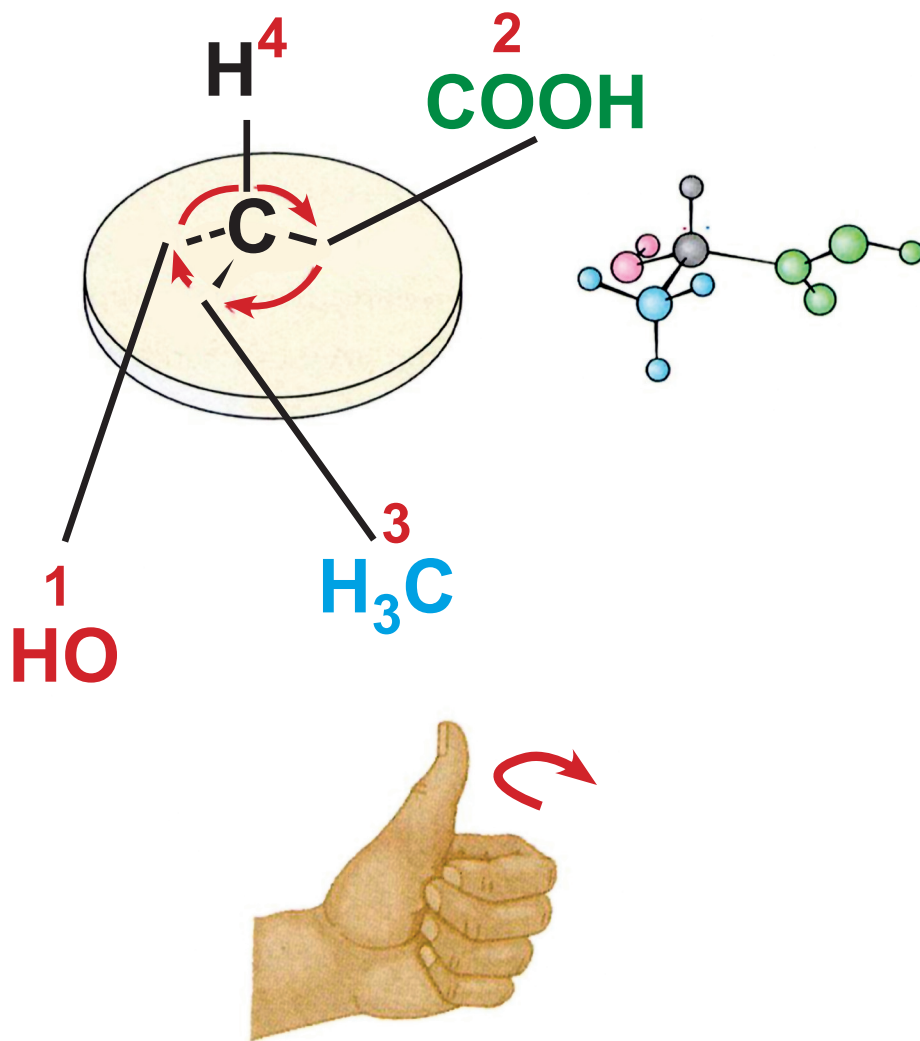
## **ΣΧΗΜΑ 7.18 Εικονική παρουσίαση της διαδικασίας για τον προσδιορισμό της στερεοαπεικόνισης ενός χειρικού μορίου.**

**Παρακάτω δίνεται σχηματικά ο προσδιορισμός της στερεοαπεικόνισης των δύο εναντιομερών μορφών του γαλακτικού οξέος.**

καθρέφτης



(R)- γαλακτικό οξύ  
δεξί χέρι



(S)- γαλακτικό οξύ  
αριστερό χέρι

**ΣΧΗΜΑ 7.19** Εικονική παρουσίαση της διαδικασίας για τον προσδιορισμό της στερεοαπεικόνισης του γαλακτικού οξέος.

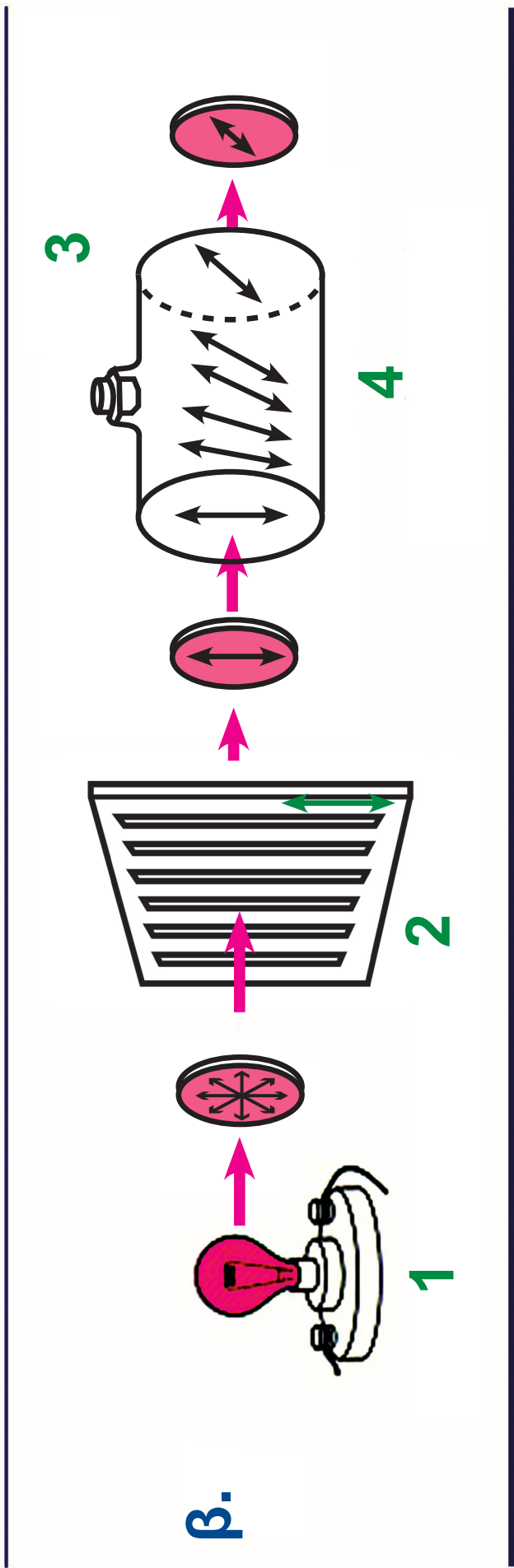
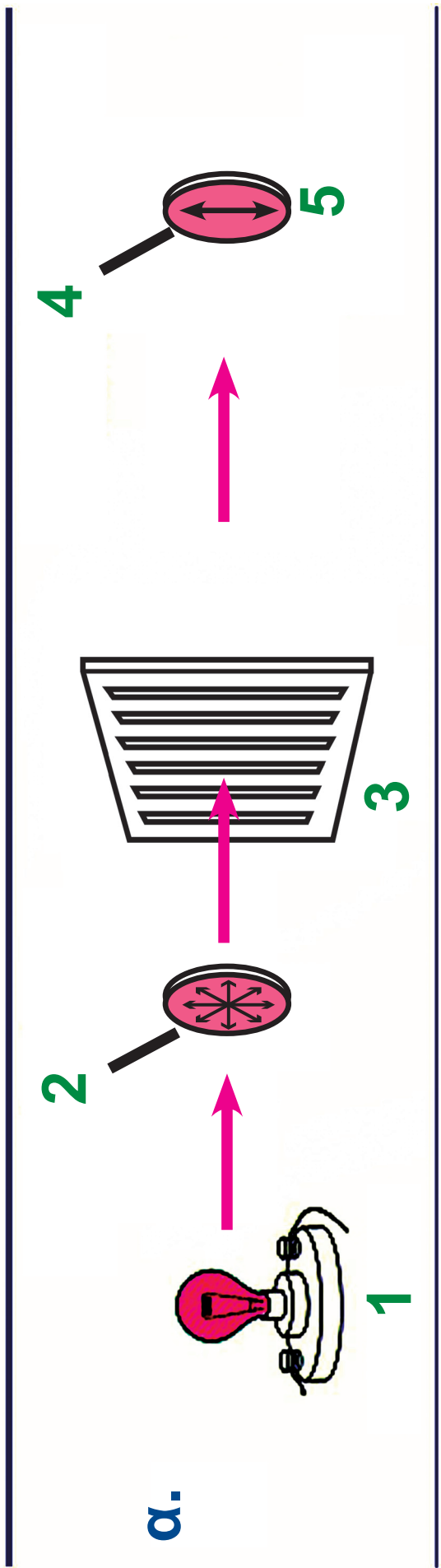
## **Ιδιότητες εναντιομερών - Στροφική ικανότητα - Ρακεμικά μίγματα**

Τα εναντιομερή έχουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες (π.χ. το ίδιο σημείο ζέσεως, το ίδιο σημείο τήξεως, την ίδια διαλυτότητα). Διαφέρουν μόνο ως προς τη φορά στροφής του πολωμένου φωτός. Τι είναι όμως πολωμένο φως;

Το φως θεωρείται κύμα το οποίο δονείται σε απεριόριστο αριθμό επιπέδων που περνούν από τη γραμμή διάδοσής του.

- Πολωμένο είναι το φως του οποίου οι ταλαντώσεις γίνονται μόνο σ' ένα από τα δυνατά επίπεδα που περνάει από τη γραμμή διάδοσής του.

**Το πολωμένο φως ονομάζεται και επίπεδα πολωμένο φως. Το κοινό φως μετατρέπεται σε επίπεδα πολωμένο φως αν διέλθει μέσα από ένα φακό Polaroid ή από πρίσμα Nicol.**





- α. 1.** πηγή φωτός **2.** το φως δονείται σε άπειρα επίπεδα **3.** πολωτής **4.** το πολωμένο φως δονείται σε ένα επίπεδο **5.** επίπεδα πολωμένο φως
- β. 1.** πηγή φωτός **2.** πολωτής **3.** τελικό επίπεδο πόλωσης **4.** οπτικά ενεργή ουσία

**ΣΧΗΜΑ 7.20 α. Μετατροπή κοινού φωτός σε επίπεδα πολωμένο φως. β. Η οπτικά ενεργή ουσία στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός.**

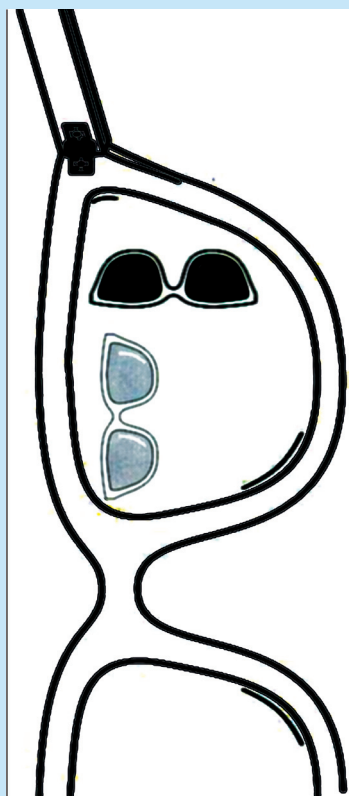
- Οπτικά ενεργή ουσία είναι η ουσία που στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός.
- Τα εναντιομερή στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά αντίθετες γωνίες.

Τα εναντιομερή, δηλαδή, στρέφουν το επίπεδα πολωμένο φως κατά την ίδια απόλυτη τιμή, αλλά με αντίθετο σημείο στροφής. Το ένα στρέφει το επίπεδο πολωμένου φωτός προς τα δεξιά ως προς τον παρατηρητή και χαρακτηρίζεται με το πρόσημο (+) και το άλλο αριστερά και χαρακτηρίζεται με ένα (-). Δεν μπορούμε από τη στερεοχημική διάταξη να προβλέψουμε αν μια οπτικά ενεργή ένωση στρέφει δεξιά (+) ή αριστερά (-) το επίπεδο του πολωμένου φωτός. Υπάρχουν ενώσεις R που είναι

(+), οπότε οι αντίστοιχες S είναι (-), αλλά υπάρχουν και ενώσεις R που είναι (-), οπότε οι αντίστοιχες S είναι (+).

Η γωνία στροφής προσδιορίζεται πάντοτε πειραματικά.

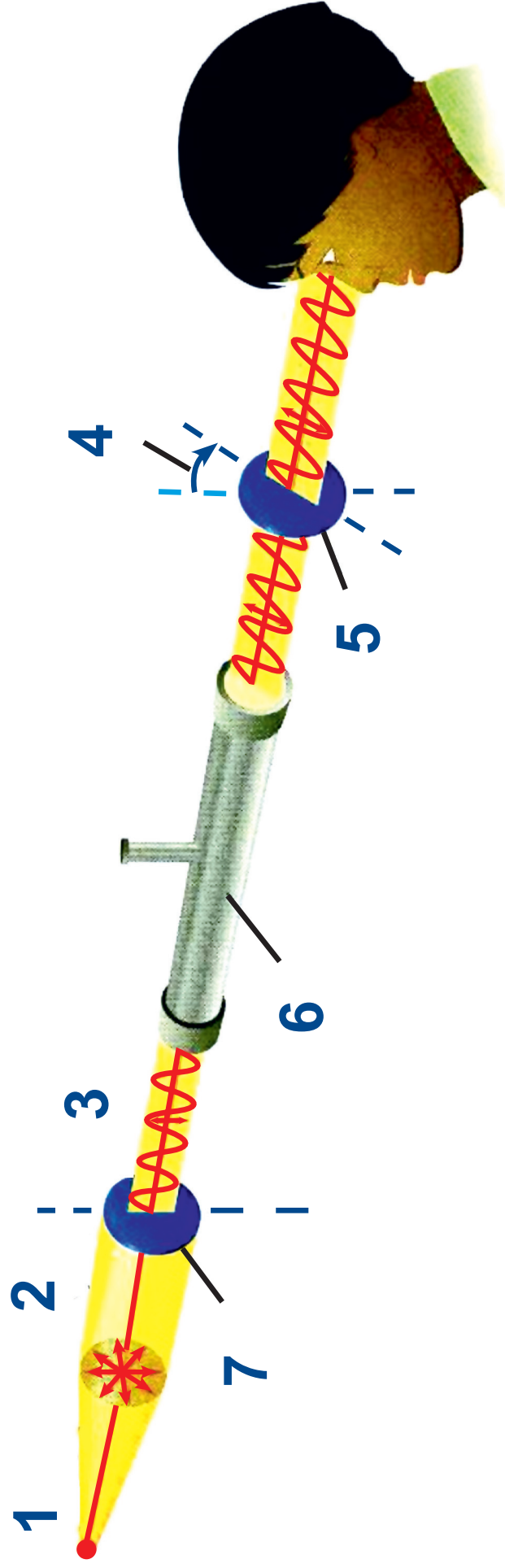
- Το ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών δεν έχει στροφική ικανότητα και ονομάζεται ρακεμικό μίγμα.



Αν τα επίπεδα πόλωσης του φωτός είναι κάθετα μεταξύ τους, τότε το φως δεν περνάει σχεδόν καθόλου (όπως συμβαίνει στα γυαλιά ηλίου).

## **Πολωσίμετρο - Ειδική στροφική ικανότητα**

Η μέτρηση της γωνίας στροφής του πολωμένου φωτός γίνεται με ένα όργανο που λέγεται **πολωσίμετρο**. Το όργανο αυτό περιλαμβάνει μια πηγή φωτός, δύο φακούς Polaroid και μεταξύ των δύο φακών υπάρχει σωλήνας στον οποίο προσθέτουμε την προς εξέταση οπτικά ενεργό ουσία, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



1. Πηγή φωτός 2. Μη πολωμένο φως 3. Πολωμένο φως 4. Γωνία στροφής 5. Φακός 6. Σωλήνας 7. Φακός

**ΣΧΗΜΑ 7.21 Σχηματική παρουσίαση ενός πολωσί-  
μετρου. Η οπτικά ενεργή ουσία στρέφει το επίπεδο  
του πολωμένου φωτός.**

Η γωνία στροφής, όπως μετριέται με το πολωσίμετρο, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της οπτικά ενεργής ουσίας καθώς και του μήκους της κυψελίδας στην οποία εισάγεται το δείγμα. Η γωνία στροφής εξαρτάται επίσης από το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός και τη θερμοκρασία του εξεταζόμενου διαλύματος. Για συγκριτικούς λόγους χρησιμοποιείται η ειδική στροφή  $[\alpha]$ . Κάθε οπτικά ενεργή ουσία έχει τη δική της χαρακτηριστική ειδική στροφική ικανότητα ή ειδική στροφή.

Η ειδική στροφική ικανότητα μιας οπτικά ενεργούς ουσίας συμβολίζεται με  $[\alpha]_{\lambda}^T$ , όπου  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μέτρηση και  $\lambda$  το μήκος κύματος του

πολωμένου φωτός. Η ειδική στρο-  
φική ικανότητα υπολογίζεται από τη  
σχέση:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

$\alpha$ : η μετρούμενη κατά το πείραμα  
γωνία στροφής.

$l$ : το μήκος του σωλήνα του πολω-  
σιμέτρου που περιέχει το διάλυμα  
σε dm (στην πραγματικότητα είναι ο  
αριθμός των dm).

$c$ : η συγκέντρωση του διαλύματος  
του δείγματος σε g/mL (στην πραγ-  
ματικότητα είναι ο αριθμός των  
g/mL).

## Παράδειγμα 7.3

Σε διάλυμα όγκου 10 mL περιέχονται 2 g οπτικά ενεργούς ουσίας και εισάγονται σε δοχείο πολωσιμέτρου μήκους 100 cm. Η παρατηρούμενη κατά το πείραμα γωνία στροφής είναι  $+13,4^\circ$ . Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της ουσίας;

### ΛΥΣΗ

$$\alpha = +13,4^\circ$$

$$l = 100\text{cm} = 10 \text{ dm}$$

$$c = \frac{2\text{g}}{10 \text{ mL}}$$

}  $\Rightarrow$

$$\Rightarrow [\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c} = \frac{+13,4^\circ}{10 \cdot 0,2} = + 6,7^\circ$$



## Εφαρμογή

Διάλυμα οπτικά ενεργούς ουσίας (A) έχει όγκο 50 mL και περιέχει 5 g ουσίας. Εισάγεται σε δοχείο πολωσιμέτρου που έχει μήκος 40 cm και κατά το πείραμα παρατηρείται στροφή του επιπέδου πόλωσης κατά  $-8,2^\circ$ . Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της A;  $(-32,8^\circ)$

**Ενώσεις με 2 ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C\* - Διαστερομερία**  
Είδαμε ότι αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχει ένα ασύμμετρο άτομο C\*, τότε η ένωση αυτή μπορεί να έχει δύο στερεοϊσομερείς μορφές, που είναι οπτικοί αντίποδες. Οι ισομερείς αυτές ενώσεις ονομάζονται

εναντιομερείς και η μία χαρακτηρίζεται R και η άλλη S.

Όταν, όμως, στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν 2 ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C, σε πόσες στερεοϊσομερείς μορφές μπορεί να βρίσκεται η ένωση; Η απάντηση είναι:

- Αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν  $n$  ασύμμετρα άτομα  $C^*$ , ο συνολικός αριθμός των στερεοϊσομερών μορφών αυτής της ένωσης είναι το πολύ  $2^n$ .

Έτσι, αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν 3 ασύμμετρα άτομα ( $C^*$ ), η ένωση αυτή μπορεί να βρίσκεται σε  $2^3 = 8$  το πολύ στερεοϊσομερείς μορφές. Λέμε το πολύ, γιατί όπως

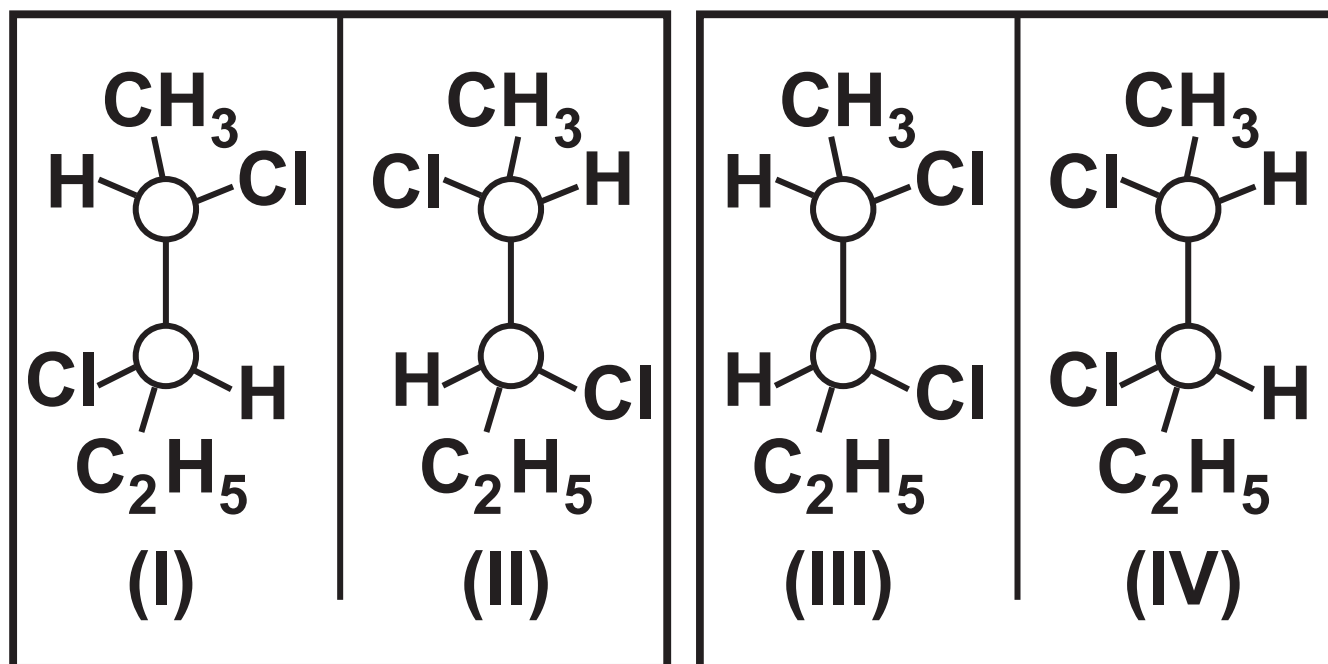
θα δούμε στη συνέχεια σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να βρίσκεται σε λιγότερες από 8, π.χ. σε 7 ή 6, ποτέ όμως σε περισσότερες από οκτώ.

Ας θεωρήσουμε τώρα την ένωση 2,3-διχλωροπεντάνιο.

Η ένωση περιέχει στο μόριό της δύο ασύμμετρα άτομα C\* και απαντά σε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

**εναντιομερή**

**εναντιομερή**



**διαστερομερή**

Προφανώς το ζεύγος I και II είναι εναντιομερή. Το ίδιο ισχύει για το ζεύγος III και IV. Τα υπόλοιπα ζεύγη, όπως το I και το III, δεν είναι εναντιομερή και χαρακτηρίζονται ως διαστερομερή.

Τα διαστερομερή έχουν αντίθετες στερεοαπεικονίσεις σε ορισμένα (ένα ή περισσότερα) ασύμμετρα κέντρα, ενώ σε ορισμένα άλλα ασύμμετρα κέντρα έχουν την ίδια στερεοαπεικόνιση. Αντίθετα, τα εναντιομερή έχουν αντίθετες στερεοαπεικονίσεις σε όλα τα ασύμμετρα κέντρα.

- Γενικά, όσες στερομερείς ενώσεις δεν είναι εναντιομερείς μεταξύ τους χαρακτηρίζονται διαστερομερείς. Δηλαδή, στερομερή που δεν είναι κατοπτρικά είδωλα το ένα του άλλου ονομάζονται διαστερομερή.

Οι διαστεροϊσομερείς ενώσεις, αντίθετα από τις εναντιομερείς,

έχουν σημαντικές διαφορές στις φυσικές τους ιδιότητες και αρκετές διαφορές στις χημικές. Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε:

- Αν δύο στερεοϊσομερείς ενώσεις είναι οπτικοί αντίποδες, είναι εναντιομερείς, αν δεν είναι, είναι διαστεροϊσομερείς.

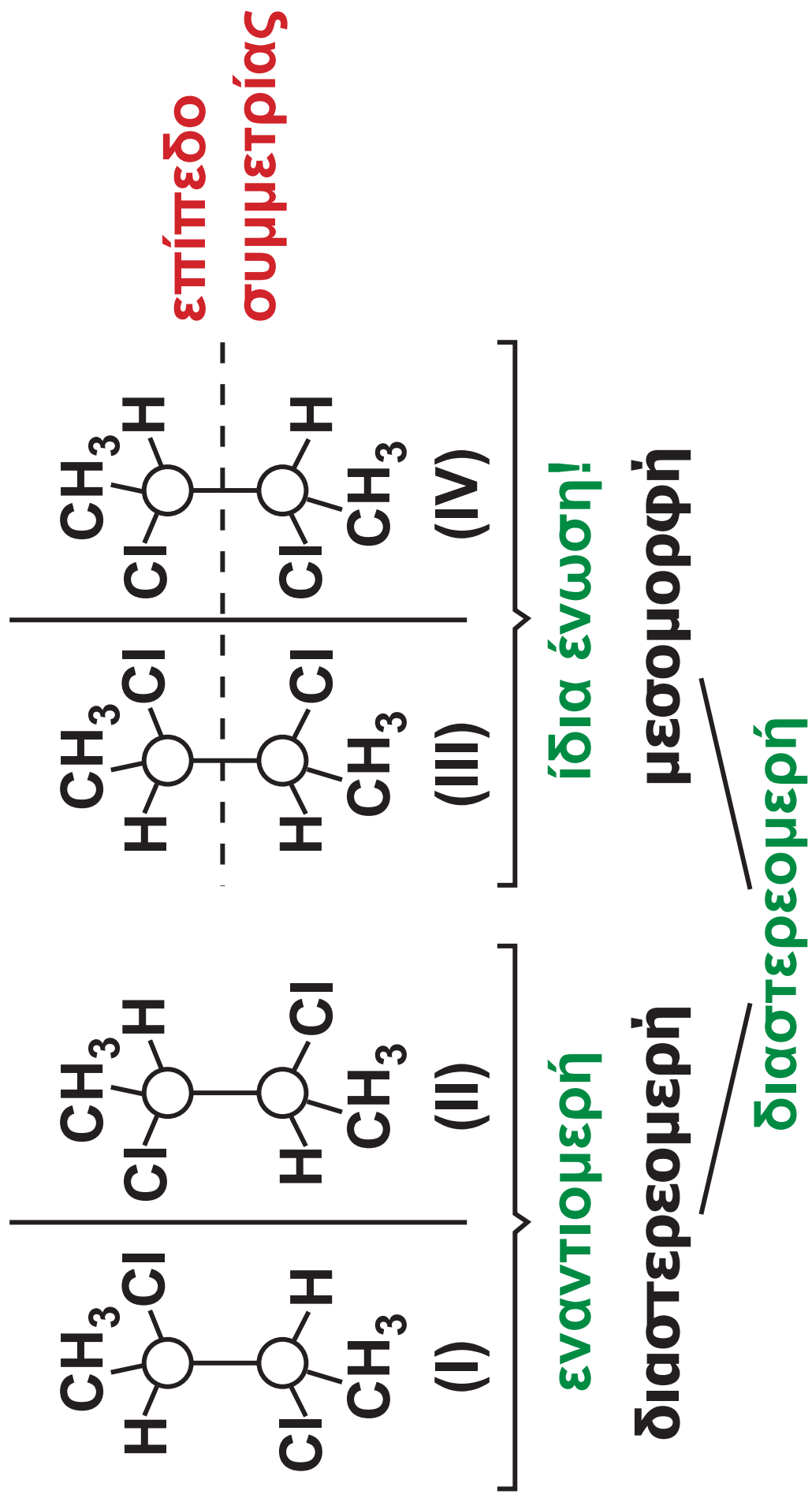
## Μεσομορφή

Όταν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν δύο ασύμμετρα άτομα  $C^*$ , η ένωση αυτή δε βρίσκεται πάντοτε σε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές, μπορεί να βρίσκεται σε τρεις. Αυτό συμβαίνει όταν τα δύο ασύμμετρα άτομα  $C$  είναι ομοειδώς

**ασύμμετρα, δηλαδή οι υποκαταστά-  
τες του ενός είναι οι ίδιοι με τους  
υποκαταστάτες του άλλου.**

**Ας θεωρήσουμε το 2,3-διχλωροβου-  
τάνιο.**

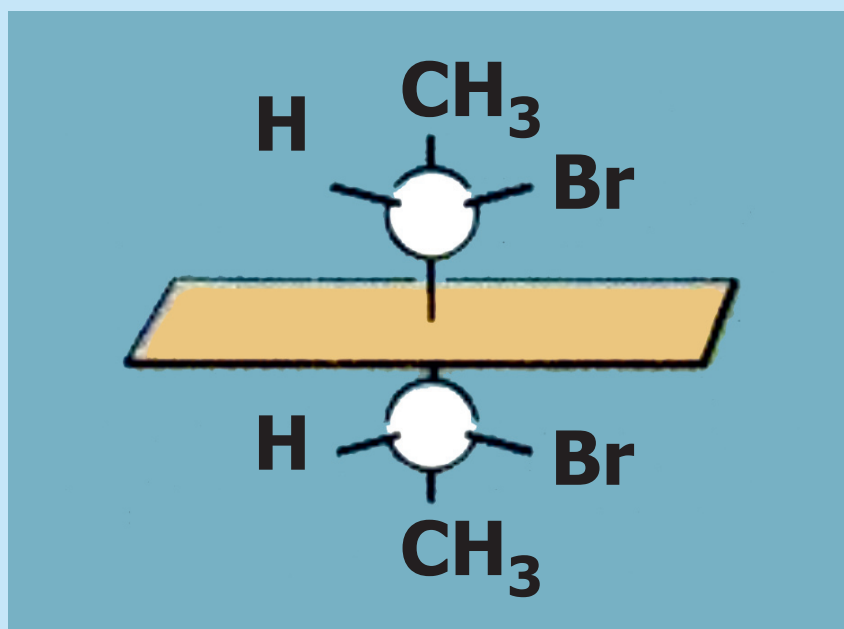
**Η ένωση αυτή έχει τις παρακάτω  
τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές.**





Οι δομές I και II χαρακτηρίζονται ως εναντιομερείς. Οι δομές III και IV συμπίπτουν, αφού το μόριο έχει επίπεδο συμμετρίας, άρα είναι μη χειρικό. Η τελευταία αυτή δομή είναι οπτικά ανενεργή και ονομάζεται μεσομορφή. Δηλαδή, το 2,3-διχλωροβουτάνιο δεν εμφανίζεται σε τέσσερις, αλλά σε τρεις στερεοϊσομερείς μορφές.

Με την ίδια λογική, υπάρχουν ενώσεις με τρία ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C\*, στις οποίες υπάρχουν τέτοια επίπεδα συμμετρίας, οπότε τα στερεοϊσομερή είναι λιγότερα από όσα προβλέπει ο τύπος  $2^n$ .



Εμφάνιση μεσομορφής, λόγω του εσωτερικού επιπέδου συμμετρίας στο μόριο της ένωσης.

## Παράδειγμα 7.4

Πόσες στερεοϊσομερείς μορφές έχουν οι παρακάτω ενώσεις:

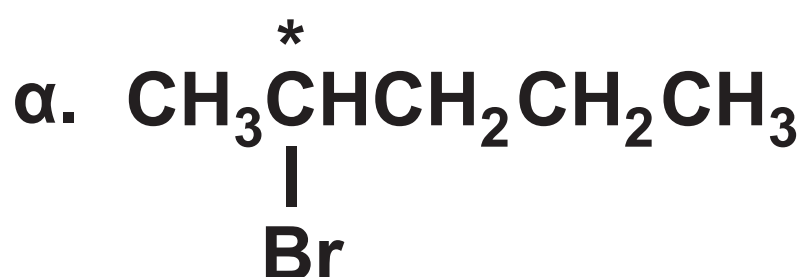
α. 2-βρωμοπεντάνιο

β. 2,3-διβρωμοπεντάνιο

γ. 2,4-διβρωμοπεντάνιο

δ. 3-βρωμοπεντάνιο

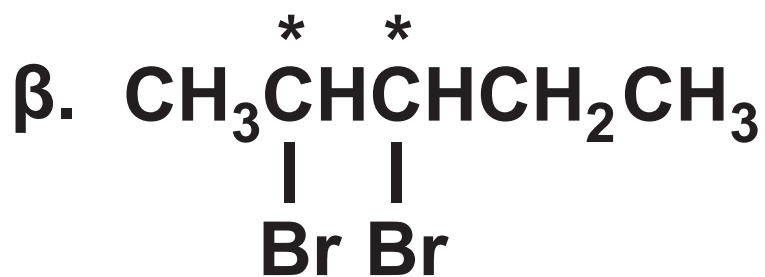
### ΑΠΑΝΤΗΣΗ



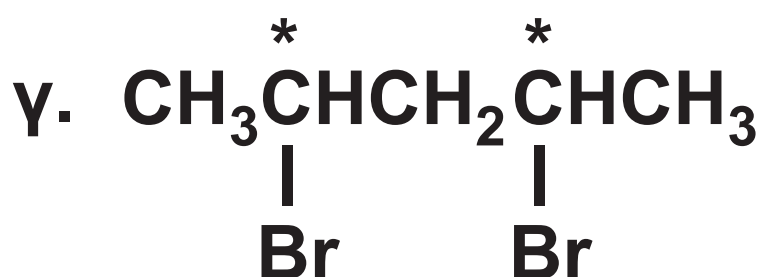
Έχουμε ένα

ασύμμετρο

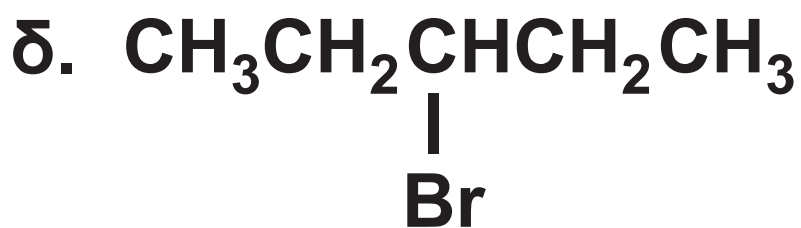
\*  
C, άρα στην ένωση αντιστοιχούν δύο στερεοχημικοί τύποι.



Έχουμε δύο ασύμμετρα  $^*$  C, άρα  $2^2 = 4$  στερεοϊσομερή.



Έχουμε δύο ομοειδώς ασύμμετρα  $^*$  άτομα C με ίδιους υποκαταστάτες, άρα 3 στερεοϊσομερή.



Δεν έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα, δεν παρουσιάζει στερεοϊσομέρεια, άρα η ένωση αυτή έχει μία μόνο στερεοδιάταξη.

## Εφαρμογή

Πόσες στερεοϊσομερείς μορφές έχουν οι παρακάτω ενώσεις:

α. 2-πεντανόλη

β. 2,3-πεντανοδιόλη

γ. 2,4-διχλωροπεντάνιο

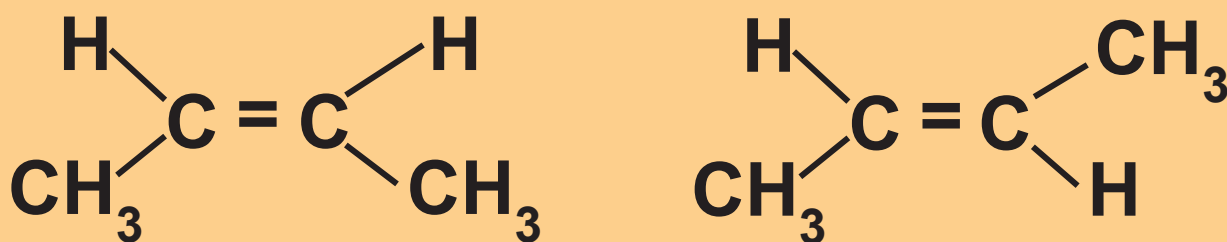
δ. 3-πεντανόλη

(α. 2, β. 4, γ. 3, δ. 1)

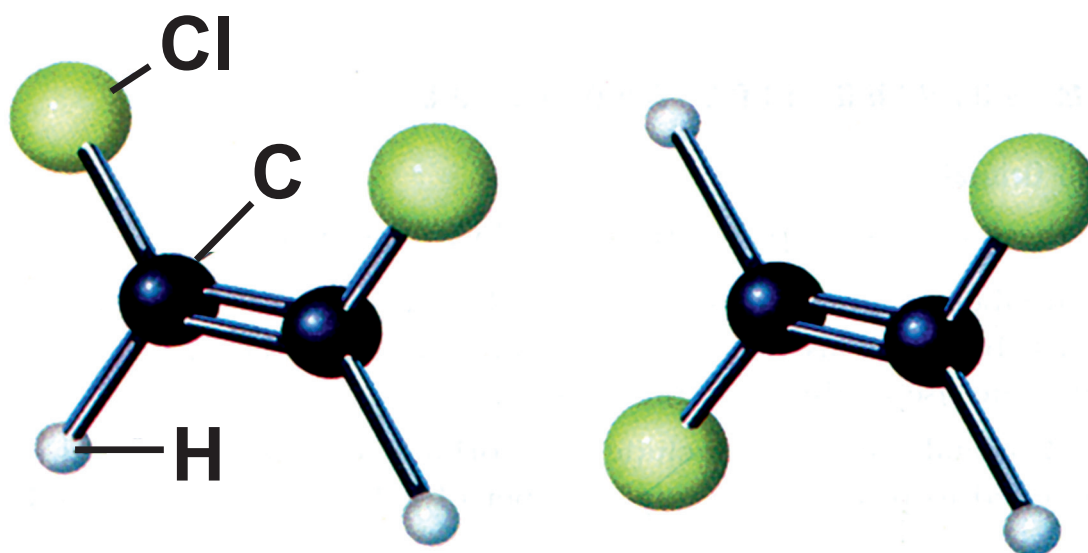
## Γεωμετρική ισομέρεια

Όπως μάθαμε στο διπλό δεσμό ( $>C=C<$ ) ο ένας δεσμός είναι σ (σίγμα) και ο άλλος π (πι). Ο π (πι) δεσμός εμποδίζει την ελεύθερη περιστροφή των ατόμων του άνθρακα γύρω από το διπλό δεσμό και αυτό αποτελεί τη βασική αιτία για την εμφάνιση στερεοϊσομέρειας. Η στερεοϊσομέρεια αυτής της μορφής προϋποθέτει την παρουσία σε κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού δύο διαφορετικών υποκαταστατών.

Ας πάρουμε για παράδειγμα το 2-βουτένιο, αυτό εμφανίζεται σε δύο στερεοϊσομερείς μορφές.



Η πρώτη μορφή, όπου δύο όμοιες ομάδες (τα δύο υδρογόνα) είναι από το ίδιο μέρος του επιπέδου, ονομάζεται *cis* και η άλλη μορφή, όπου δύο όμοιες ομάδες (τα δύο υδρογόνα) δεν είναι από την ίδια πλευρά, ονομάζεται *trans*. Αυτή η περίπτωση στερεοϊσομέρειας ονομάζεται **γεωμετρική** και απαντά μόνο σε οργανικές ενώσεις που έχουν διπλό δεσμό  $> C = C <$  εφ' όσον καθένα από τα άτομα του C συνδέεται με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες.



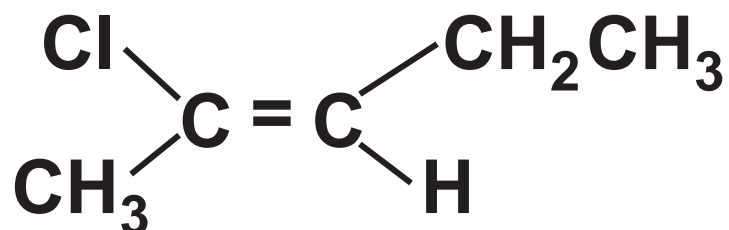
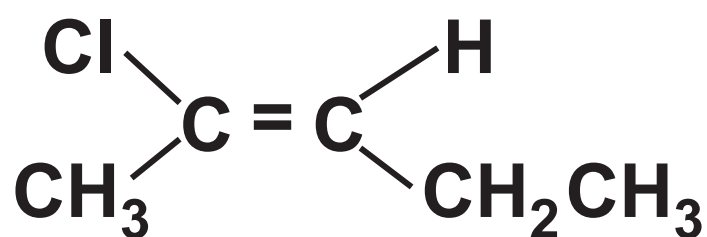
**ΣΧΗΜΑ 7.22 Η γεωμετρική ισομέρεια με μοριακά μοντέλα. Αριστερά έχουμε το cis-1,2 διχλωροβουτένιο και δεξιά το trans-1,2 διχλωροβουτένιο.**

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις, όπου εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια, χωρίς όμως να μπορούν να χαρακτηριστούν οι ενώσεις ως cis και trans. Παράδειγμα φέρνουμε το 2-χλωρο-2-πεντένιο,





το οποίο εμφανίζει τα παρακάτω γεωμετρικά ισομερή.





Βασική αιτία για την εμφάνιση της γεωμετρικής ισομέρειας είναι η αδυναμία περιστροφής των ατόμων άνθρακα περί τον άξονα του διπλού δεσμού. Ακριβώς γι' αυτό στα αλκάνια, λόγω της ελεύθερης περιστροφής, είναι αδύνατον να εμφανιστεί γεωμετρική ισομέρεια.

- Οι cis - trans στερεομερείς μορφές επειδή δεν είναι

οπτικοί αντίποδες μπορούν να χαρακτηριστούν ως διαστερομερείς.

- Στην Οργανική Χημεία εμφανίζονται και άλλες περιπτώσεις γεωμετρικής στερεοϊσομέρειας, που δε θα μας απασχολήσουν.

## Z και E στερεοχημική διάταξη

Σήμερα υπάρχει ένας γενικότερος τρόπος χαρακτηρισμού των γεωμετρικά ισομερών ως Z ή E. Το 1-χλωρο-1-βρωμο-2-φθορο-αιθένιο  $\text{CClBr} = \text{CHF}$  προφανώς απαντά σε δύο στερεοχημικούς τύπους:

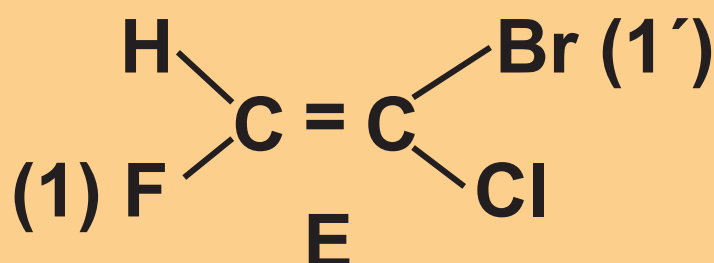
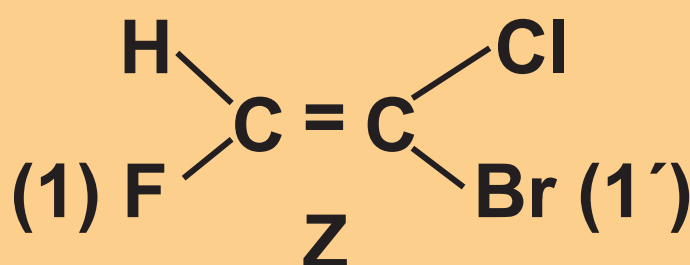


που δεν μπορούν να χαρακτηριστούν cis, trans. Σήμερα, τα γεωμετρικά ισομερή τα διακρίνουμε σε Z και E, λαμβάνοντας υπ' όψη τη γνωστή σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών. Έτσι, χαρακτηρίζουμε ως 1, 2 και 1', 2' τους υποκαταστάτες που είναι ενωμένοι με

κάθε άτομο C του διπλού δεσμού. Χαρακτηρίζουμε 1 τον υποκαταστάτη που έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, ανάμεσα στους δύο υποκαταστάτες του πρώτου άνθρακα του διπλού δεσμού (1η προτεραιότητα) και 2 αυτόν με το μικρότερο ατομικό αριθμό (2η προτεραιότητα). Με την ίδια λογική, χαρακτηρίζουμε και τους υποκαταστάτες του άλλου ατόμου άνθρακα του διπλού δεσμού ως 1' και 2'. Στο παραπάνω παράδειγμα έχουμε: 1 το  ${}_{9}\text{F}$ , 2 το H, 1' το  ${}_{35}\text{Br}$ , 2' το  ${}_{17}\text{Cl}$ .

Αν οι υποκαταστάτες 1 και 1' είναι στο ίδιο μέρος του επιπέδου, η στερεοαπεικόνιση χαρακτηρίζεται ως Z (από το Zusammen = μαζί στα Γερμανικά), ενώ αν βρίσκονται

στην αντίθετη μεριά, η στερεοαπεικόνιση χαρακτηρίζεται ως E (από το Entgegen = αντίθετα στα Γερμανικά). Δηλαδή:

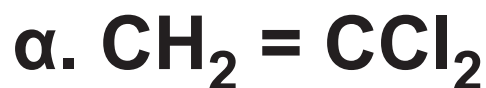


## Παράδειγμα 7.5

Σε ποιο από τα ισομερή διχλωροαιθένια εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια;

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Τα διχλωροαιθένια είναι:



1,1-διχλωροαιθένιο



1,2-διχλωροαιθένιο

Στο (α), κάθε άτομο C του διπλού δεσμού δεν είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες, άρα δεν εμφανίζει γεωμετρική ισομέρεια.

Στο (β), κάθε άτομο C του διπλού δεσμού είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες και εμφανίζει γεωμετρική στερεοϊσομέρεια.

## Εφαρμογή

Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των αλκενίων με μοριακό τύπο

**$C_5H_{10}$  και να σημειωθεί σε ποια ή σε ποιες δομές εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια.**



# [7.3]

## Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων και μερικοί μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων

### Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων

Η ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων μπορεί βασικά να γίνει με δύο διαφορετικούς τρόπους:

#### α. Με βάση το μηχανισμό της αντίδρασης

Δύο είναι τα κύρια είδη μηχανισμών: οι μηχανισμοί μέσω ριζών και οι πολικοί μηχανισμοί, οι οποίοι αναπτύσσονται στην αμέσως επόμενη ενότητα.

## **β. Με βάση το είδος της αντίδρασης**

**Εδώ μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής κατηγορίες αντιδράσεων: την προσθήκη, την απόσπαση, την υποκατάσταση, τον πολυμερισμό, την οξείδωση - αναγωγή και τις αντιδράσεις οξέων - βάσεων.**

**Για εκπαιδευτικούς λόγους θα ξεκινήσουμε από τη δεύτερη κατηγορία ταξινόμησης.**

**Να παρατηρήσουμε, όμως, ότι μια οργανική αντίδραση μπορεί να ταξινομηθεί σε περισσότερες από μια κατηγορίες, όπως θα διαπιστώσουμε παρακάτω.**

### **Αντιδράσεις προσθήκης**

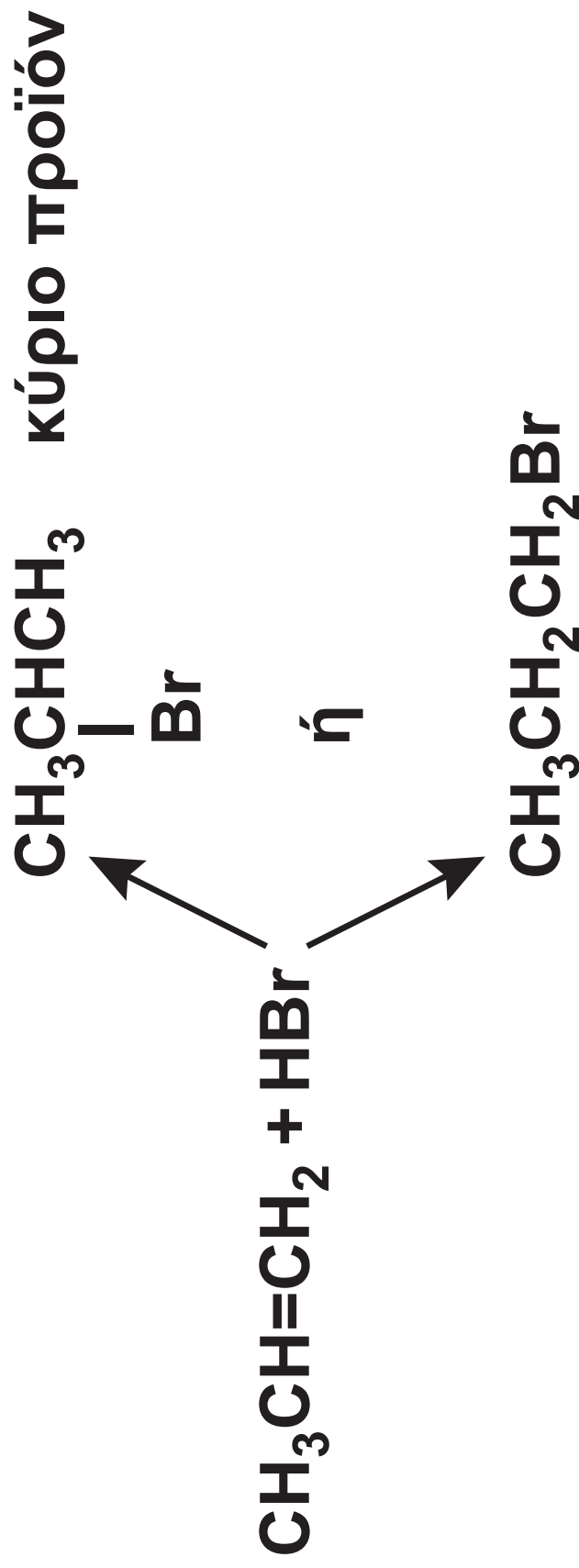
**Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις προσθήκης είναι:**

# 1. Προσθήκη στο διπλό δεσμό



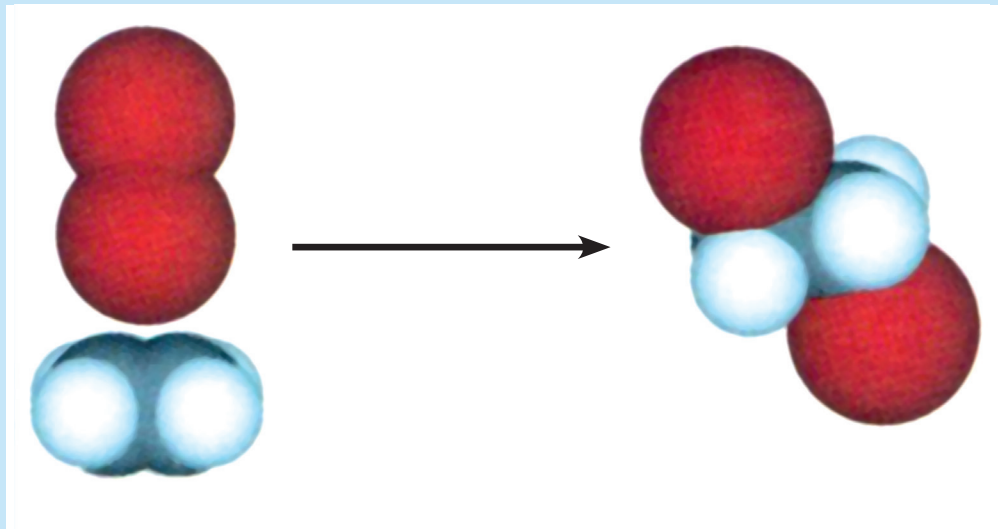
Γενικά, αν προσθέσουμε αλκένιο σε διάλυμα  $\text{Br}_2$  σε τετραχλωράνθρακα, τότε το αλκένιο αντιδρά με το  $\text{Br}_2$  και το διάλυμα του  $\text{Br}_2$ , από κόκκινο που είναι, αποχρωματίζεται. Ανάλογες αντιδράσεις προσθήκης με  $\text{Br}_2$  δίνουν και άλλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες. Γενικότερα, η προσθήκη  $\text{Br}_2$  αποτελεί έναν απλό εργαστηριακό έλεγχο της ακορεστότητας, καθώς η άμεση εξαφάνιση της κόκκινης χροιάς του  $\text{Br}_2$  σημαίνει ότι η ένωση είναι ακόρεστη.

Κατά την προσθήκη  $\text{HBr}$  ή  $\text{HOH}$  ή  $\text{HA}$  στο προπένιο είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα

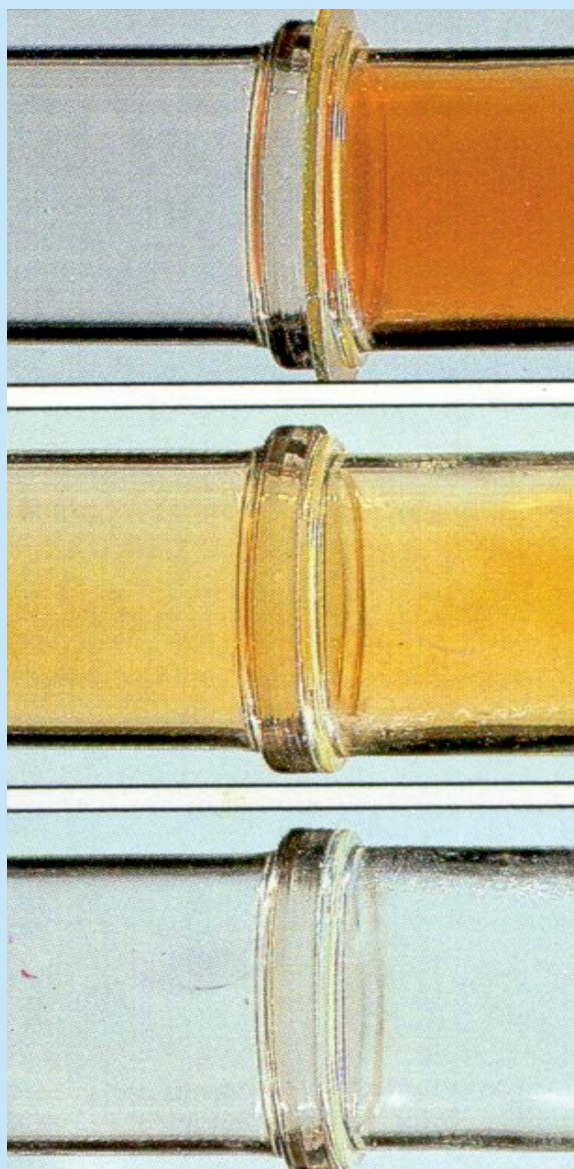


Το κύριο προϊόν, δηλαδή αυτό που σχηματίζεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα από το άλλο, προβλέπεται από τον κανόνα του Markovnikov.

- Οι αντιδράσεις προσθήκης είναι γενικά εξώθερμες αντιδράσεις ( $\Delta H < 0$ ).



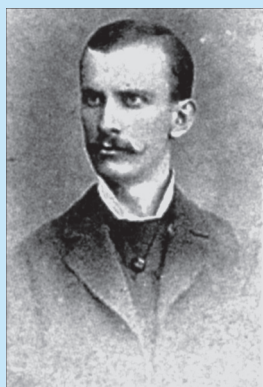
Εικονική παρουσίαση της αντίδρασης Br<sub>2</sub> με αιθένιο, κάνοντας χρήση μοριακών μοντέλων.



1. Ατμοί  $\text{Br}_2$  διαχωρίζονται με γυάλινη επιφάνεια από αέριο αιθέριο.
2. Απομάκρυνση της γυάλινης επιφάνειας.

3. Το αιθένιο αποχρωματίζει ατμούς του  $\text{Br}_2$ , ενώ παράλληλα σχηματίζονται σταγονίδια 1,2-διβρωμοαιθάνιου.

**Σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov:** όταν ένα μόριο AB προστίθεται στο διπλό δεσμό ενός μη συμμετρικού αλκενίου το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που προκύπτει από την προσθήκη του θετικού τμήματος (το οποίο είναι συνήθως  $\text{H}^{\delta+}$ ) στον άνθρακα με τα περισσότερα υδρογόνα.



## **Vladimir Markovnikov (1837-1904).**

Γεννήθηκε στη Ρωσία.  
Ήταν καθηγητής στα πανεπιστήμια του Καζάν, της Οδησσού και της Μόσχας.

### **Εφαρμογή**

Ποιο είναι το κύριο προϊόν κατά την προσθήκη:

α. HCl σε 1-βουτένιο

β. HBr σε 2-μεθυλο-2-βουτένιο

**2. Προσθήκη στον τριπλό δεσμό**  
– C ≡ C –

Οι αντιδράσεις αυτές μοιάζουν πολύ με τις αντίστοιχες αντιδράσεις προσθήκης του διπλού δεσμού, με τη



διαφορά ότι εδώ καταναλώνεται διπλάσια ποσότητα αντιδραστηρίου απ' ό,τι στο διπλό δεσμό, καθώς η προσθήκη γίνεται σε δύο βήματα. Πρώτα, προστίθεται ένα μόριο στον τριπλό δεσμό, οπότε προκύπτει ένωση με διπλό δεσμό και στη συνέχεια προστίθεται άλλο νέο μόριο, ώστε ο διπλός δεσμός να γίνει απλός.

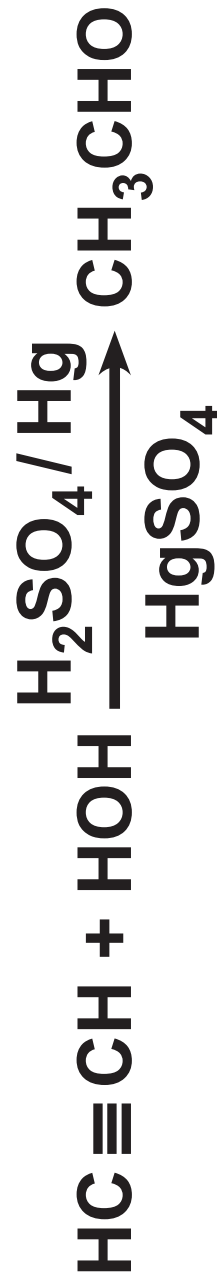
Επίσης, οι αντιδράσεις προσθήκης στα ασύμμετρα αλκίνια ακολουθούν τον κανόνα του Markovnikov. Τέλος, να προσέξουμε την προσθήκη νερού στα αλκίνια, που όπως θα εξηγήσουμε στο παρακάτω παράδειγμα, γίνεται σε ένα στάδιο.

## Παράδειγμα 7.6



κύριο προϊόν

κύριο προϊόν



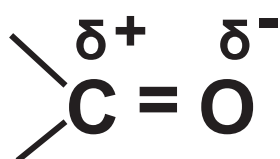
Στην τελευταία αντίδραση σχηματίζεται ενδιάμεσα η ασταθής ένωση  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$  (ενόλη) η οποία μετατρέπεται στη συνέχεια σε καρβονυλική ένωση.

- Οι αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό μπορούν να περιοριστούν, με κατάλληλη επιλογή συνθηκών, στο πρώτο στάδιο προσθήκης.
- Όταν σε μια ένωση, το ίδιο άτομο C συνδέεται με υδροξύλιο και με διπλό δεσμό με άλλο άτομο C, η ένωση είναι σε ισορροπία με καρβονυλική ένωση, η οποία συνήθως επικρατεί.

## Εφαρμογή

Να γραφούν οι αντιδράσεις προσθήκης HCl και H<sub>2</sub>O σε προπίνιο μέχρι να καταλήξουμε σε κορεσμένη ένωση.

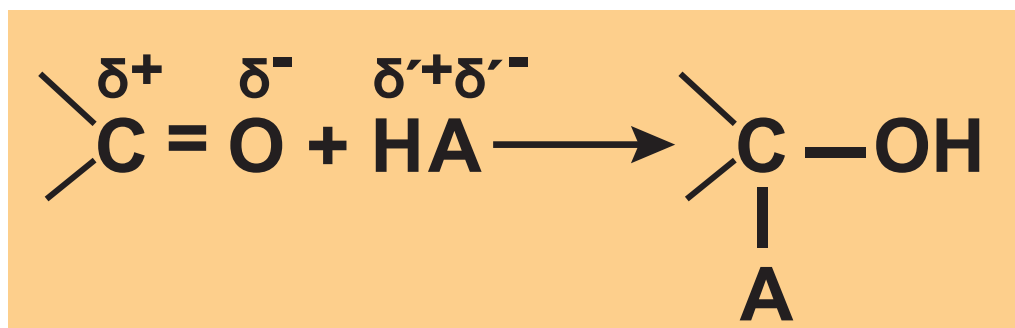
### 3. Προσθήκη στο καρβονύλιο των αλδεϋδών και κετονών:



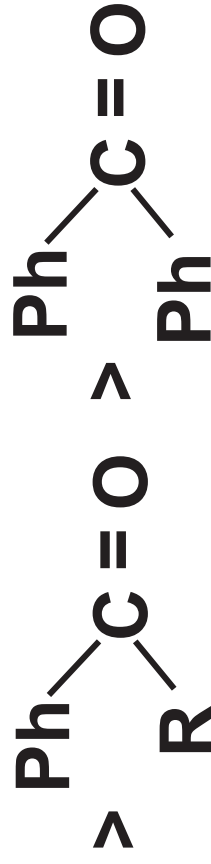
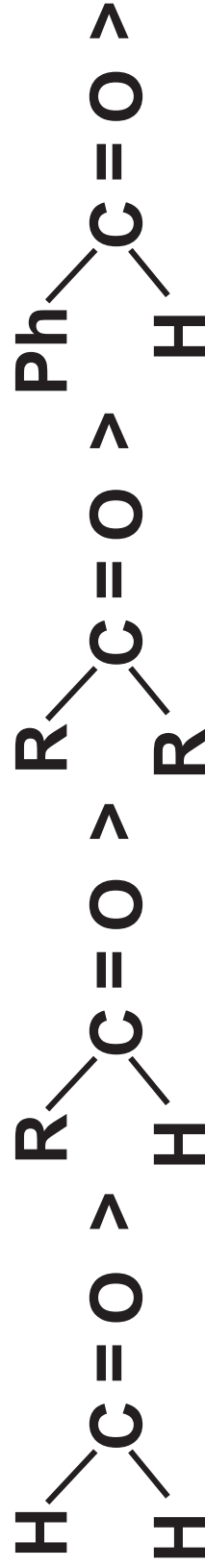
Το ηλεκτρονιακό νέφος του καρβονυλικού διπλού δεσμού είναι ισχυρά μετατοπισμένο προς την πλευρά του ηλεκτραρνητικότερου ατόμου, δηλαδή του οξυγόνου. Γι' αυτό και ο καρβονυλικός διπλός δεσμός, σε αντίθεση με το διπλό δεσμό των αλκενίων, είναι ισχυρά πολωμένος.

Εξ αιτίας αυτού οι καρβονυλικές ενώσεις δίνουν εύκολα αντιδράσεις προσθήκης με

ενώσεις του τύπου:  $\overset{\delta+}{\text{H}} \overset{\delta-}{\text{A}}$   
σύμφωνα με το σχήμα:



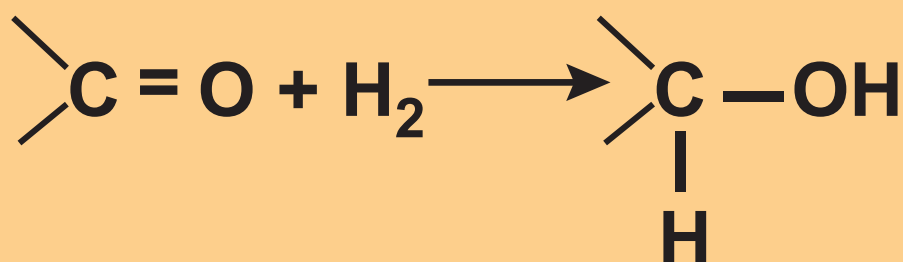
Η σειρά δραστηριότητας των καρβονυλικών ενώσεων, όσον αφορά τις αντιδράσεις προσθήκης, είναι:



όπου R- είναι αλκύλιο ( $\text{C}_v\text{H}_{2v+1}$ -) και Ph- είναι φαινύλιο ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -).

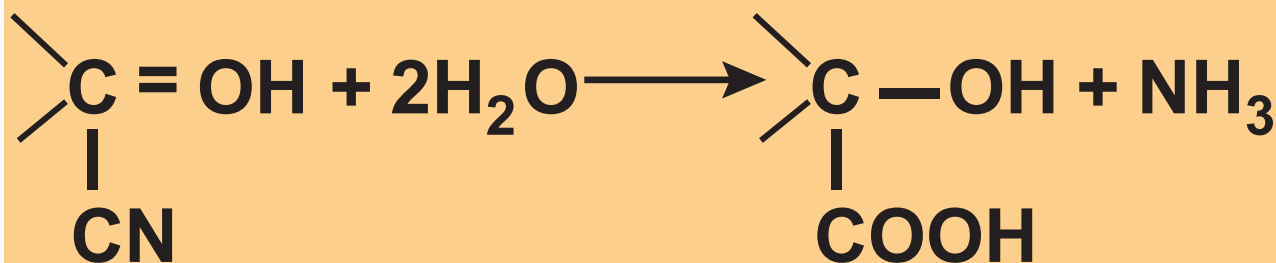
Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων προσθήκης στο καρβονύλιο είναι:

## 1. Η προσθήκη $H_2$ προς σχηματισμό αλκοολών



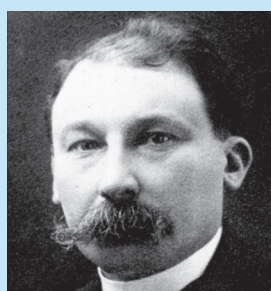
## 2. Η προσθήκη $HCN$ προς σχηματισμό κυανιδρινών

Η υδρόλυση των κυανυδρινών οδηγεί στη σύνθεση α-υδροξυοξέων ή 2-υδροξυοξέων:



### 3. Η προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard που οδηγεί τελικά, μετά από υδρόλυση, στη σύνθεση αλκοολών.

Ο Γάλλος χημικός François Grignard συνέθεσε πρώτος ενώσεις του τύπου  $\text{RMgX}$  που ονομάζονται αλκυλομαγνησιοαλογονίδια ή αντιδραστήρια Grignard προς τιμή του.



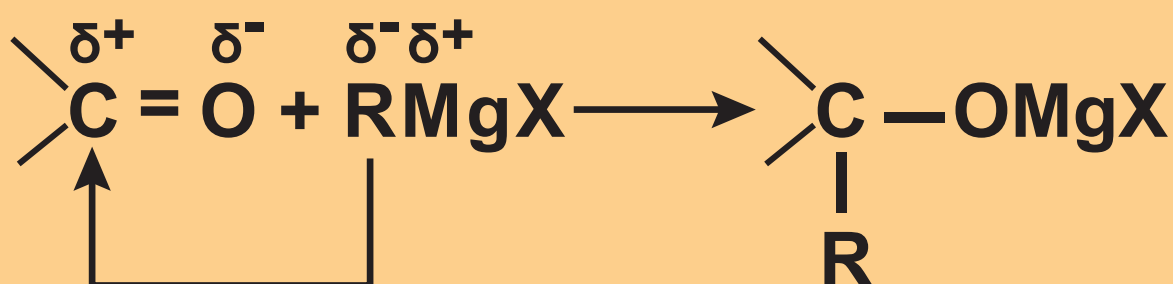
#### **François Grignard (1871-1935).**

Γεννήθηκε στη Γαλλία.

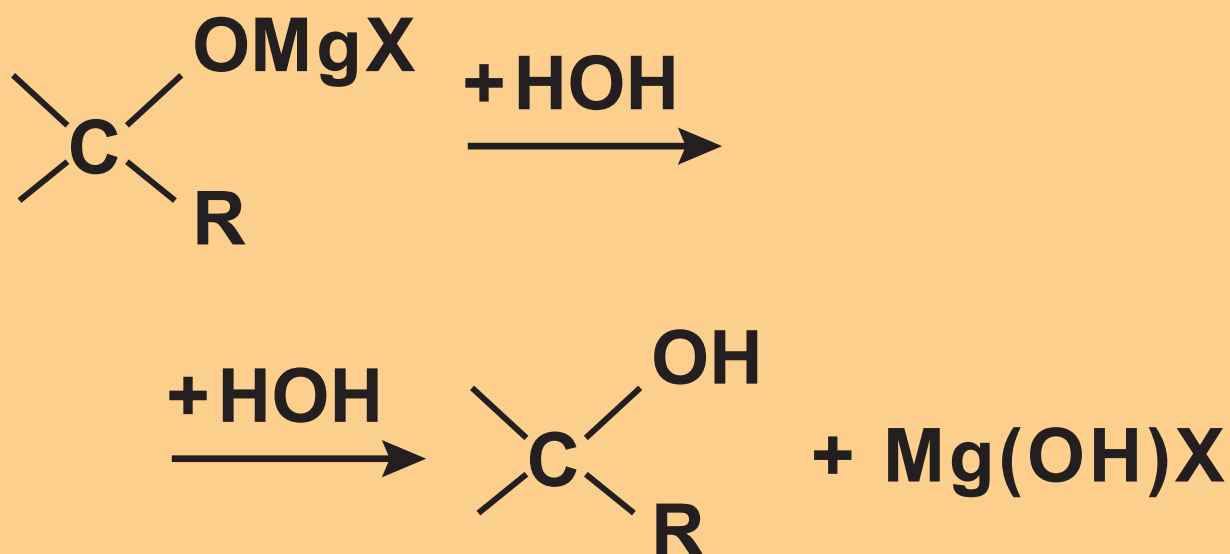
Η εργασία στην οποία ανέφερε τη σύνθεση των αντιδραστηρίων του δημοσιεύτηκε το 1900. Τα επόμενα 5 χρόνια έγιναν 200 επιστημονικές δημοσιεύσεις για τις οργανομαγνησιακές ενώσεις. Πήρε το βραβείο Νόμπελ για τη Χημεία το 1912.



Στα αντιδραστήρια Grignard η πολικότητα είναι:  $R^{\delta-} (MgX)^{\delta+}$  και η προσθήκη αυτών στο καρβονύλιο  $> C = O$  γίνεται σύμφωνα με το σχήμα:



Το προϊόν της προσθήκης στη συνέχεια υδρολύεται, οπότε έχουμε:

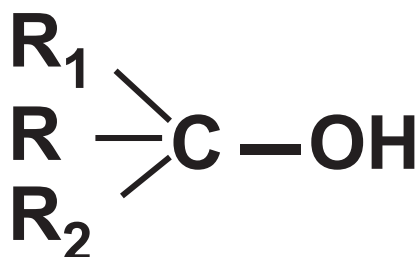


Να παρατηρήσουμε ότι:

α. Ανάλογα με το είδος της καρβονυλικής ένωσης που χρησιμοποιούμε προκύπτει και άλλη αλκοόλη. Δηλαδή, από φορμαλδεΐδη (HCHO) και  $\text{RMgX}$  προκύπτει η πρωτοταγής αλκοόλη της μορφής  $\text{RCH}_2\text{OH}$ , από άλλες αλδεΐδες ( $\text{R}_1\text{CH}=\text{O}$ ) προκύπτουν δευτεροταγείς αλκοόλες



προκύπτουν τριτοταγείς αλκοόλες



β. Στις αντιδράσεις αυτές αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα (αντιδράσεις ανοικοδόμησης).

γ. Τα αντιδραστήρια Grignard παρασκευάζονται κατά την επίδραση Mg σε διάλυμα RX σε απόλυτο αιθέρα.



Ο αιθέρας πρέπει να είναι απόλυτος, γιατί η παραμικρή ποσότητα νερού αντιδρά με το RMgX και δίνει αλκάνιο, οπότε καταστρέφεται το αντιδραστήριο Grignard:



• Τα αντιδραστήρια **Grignard** ονομάζονται με βάση την ονομασία των αλκυλίων και την κατάληξη

-μαγνησιοαλογονίδιο

Π.χ.  $\text{CH}_3\text{MgCl}$

μεθυλομαγνησιοχλωρίδιο

• Θυμηθείτε ότι τα αλκύλια έχουν το γενικό τύπο  $\text{C}_v\text{H}_{2v+1}$  -

$v = 1$   $\text{CH}_3$ - μεθύλιο

$v = 2$   $\text{CH}_3\text{CH}_2$ - αιθύλιο

$v = 3$   $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ - προπύλιο

$v = 3$   $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - ισοπροπύλιο

$n = 4$   $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - βουτύλιο

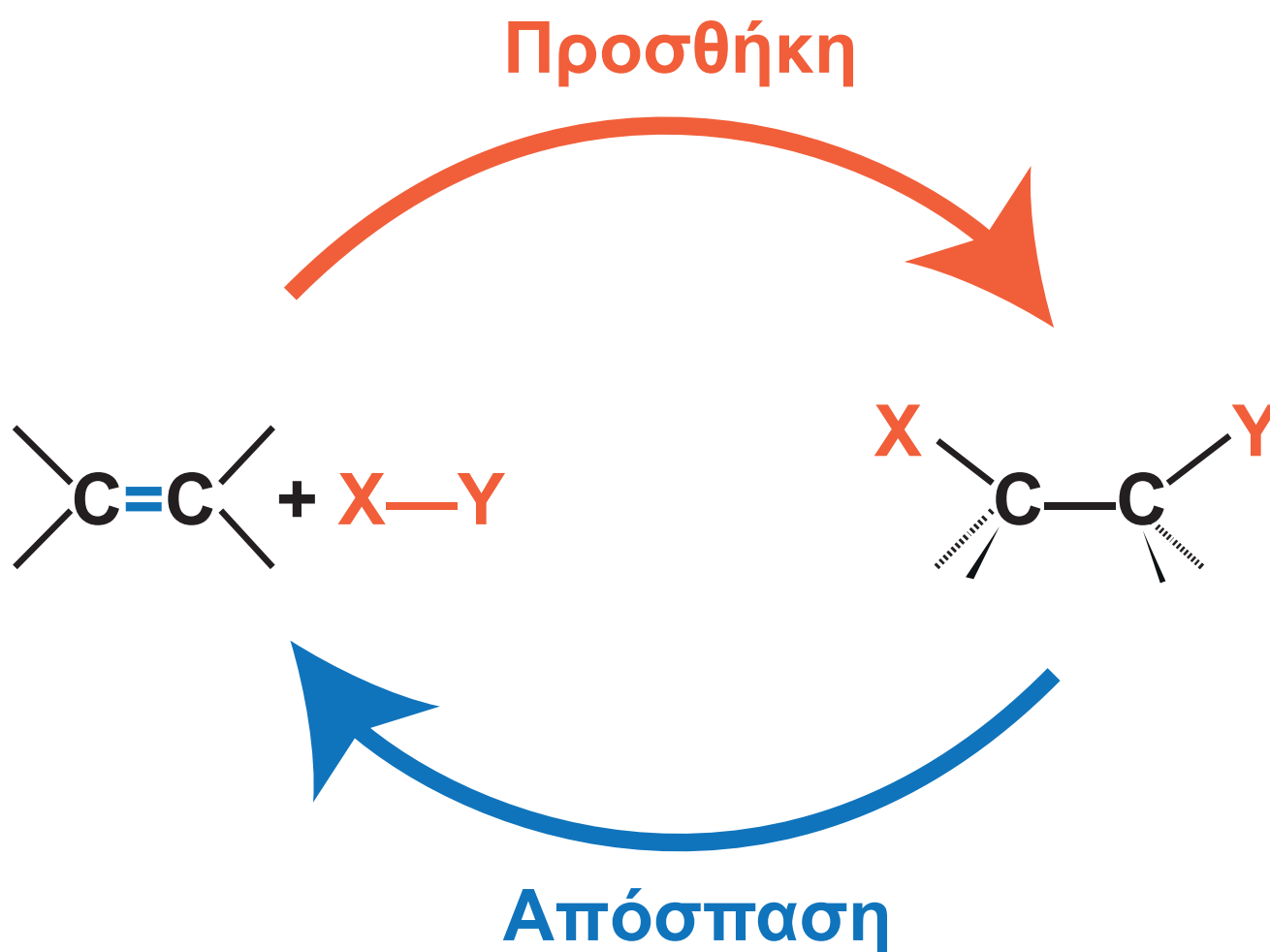
$n = 4$   $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ - ισοβουτύλιο

$n = 4$   $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - τριτοταγές βουτύλιο

$n = 4$   $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{CH}$  -  
δευτεροταγές βουτύλιο

## Αντιδράσεις απόσπασης

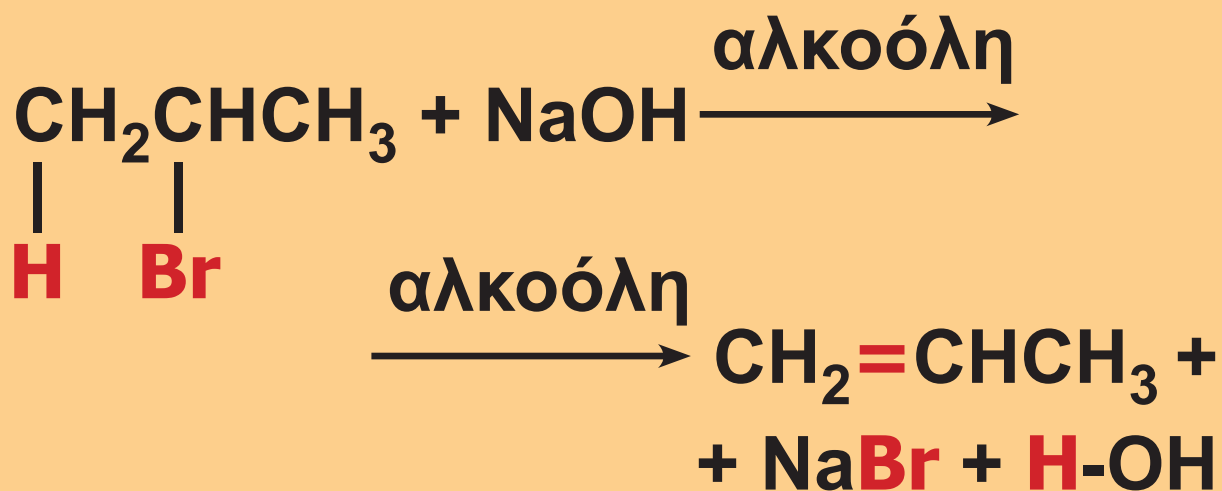
Οι αντιδράσεις απόσπασης είναι στην ουσία αντίθετες των αντιδράσεων προσθήκης, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Συνήθως στις αντιδράσεις αυτές αποσπάται ένα ή και περισσότερα μόρια ανόργανης ουσίας (π.χ.  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $HOH$ ) από μία κορεσμένη ένωση, οπότε προκύπτει ακόρεστη ένωση με διπλό ή τριπλό δεσμό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων είναι:

## **1. η αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων προς σχηματισμό αλκενίων**

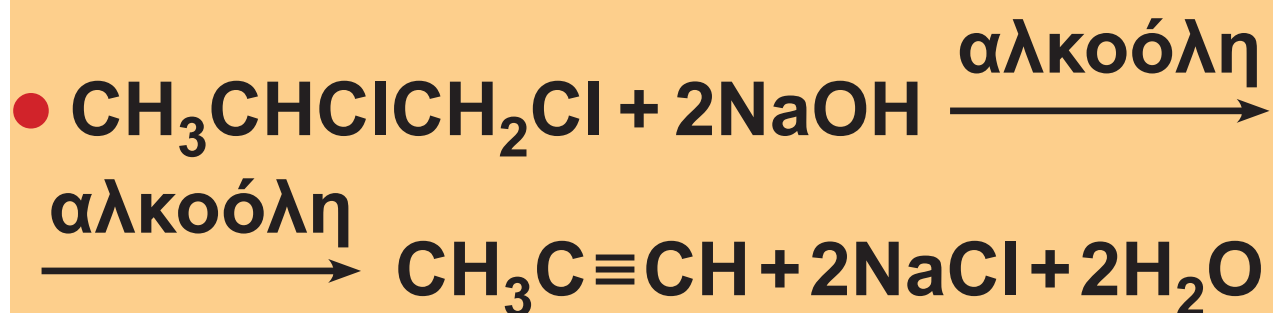
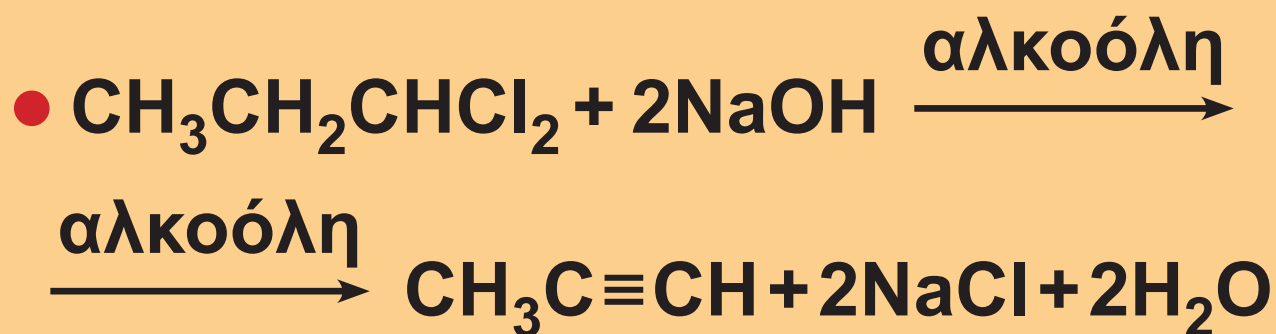
Π.χ. κατά τη θέρμανση 1-βρωμοπροπανίου με αλκοολικό διάλυμα  $NaOH$ , αποσπάται ένα μόριο  $HBr$  και δημιουργείται προπένιο.



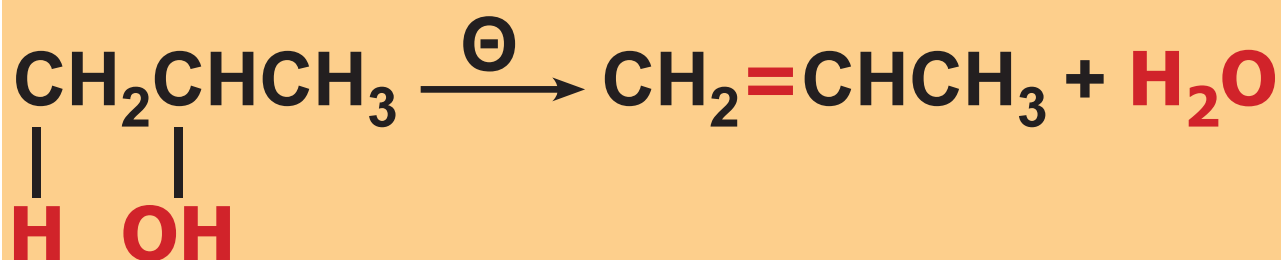
## 2. η αφυδραλογόνωση διαλογονιδίων προς σχηματισμό αλκινίων

Αν αποσπάσουμε δύο μόρια HCl από το 1,1-διχλωροπροπάνιο ή από το 1,2-διχλωροπροπάνιο με αντίστοιχο τρόπο δημιουργείται προπίνιο.





### 3. η αφυδάτωση κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών προς σχηματισμό αλκενίων

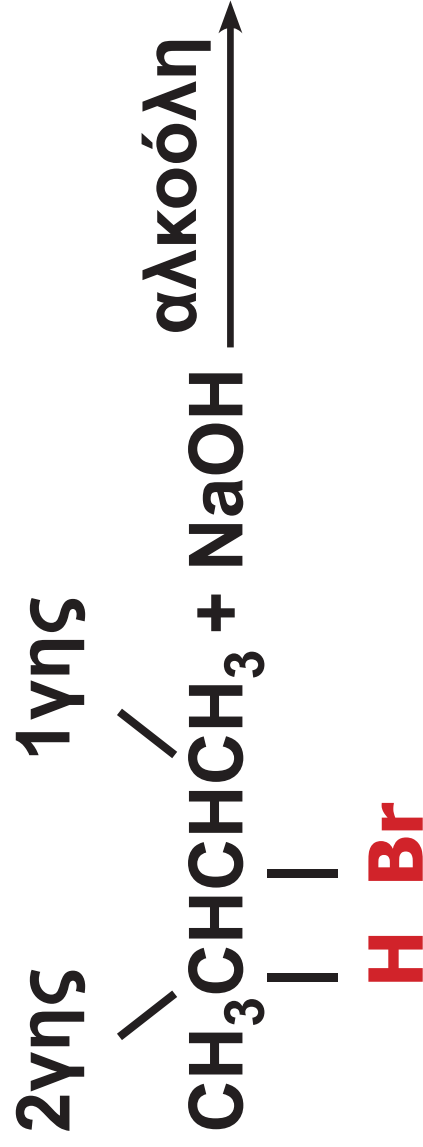


Η αντίδραση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με θέρμανση στους 170 °C παρουσία πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Στις αντιδράσεις αφυδάτωσης αλκοολών και αφυδραλογόνωσης αλκυλαλογονιδίων το κύριο προϊόν καθορίζεται από τον κανόνα του Saytseff.**

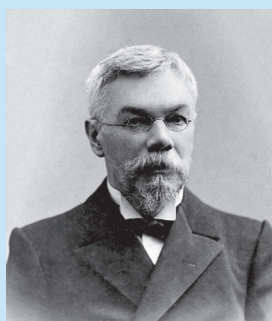
- Σύμφωνα με τον κανόνα τον Saytseff, κατά την απόσπαση μορίου ΗΑ από οργανική ένωση, το Η αποσπάται ευκολότερα από το τριτοταγές άτομο άνθρακα, λιγότερο εύκολα από το δευτεροταγές άτομο άνθρακα και δυσκολότερα από το πρωτοταγές άτομο άνθρακα.

Δηλαδή, κατά την απόσπαση HBr από το 2-βρωμοβουτάνιο το κύριο προϊόν είναι το 2-βουτένιο.



## Εφαρμογή

Ποιο είναι το κύριο προϊόν της απόσπασης HBr από το 2-βρωμοπεντάνιο και από το 2-βρωμο-2-μεθυλοβουτάνιο;



**Alexander Zaitser ή Saytseff (1841-1910).**

Γεννήθηκε στο Καζάν της Ρωσίας. Σπούδασε Χημεία στο Παρίσι και έγινε καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Καζάν.

## Αντιδράσεις υποκατάστασης

Στις αντιδράσεις αυτές δύο αντιδρώντα ανταλλάσσουν κάποιο τμήμα τους για να σχηματίσουν δύο νέα προϊόντα. Οι αντιδράσεις δηλαδή αυτές έχουν τη γενική μορφή:



Σ' αυτή την κατηγορία αντιδράσεων ένα άτομο ή μία ομάδα ατόμων αντικαθίσταται από μία άλλη.

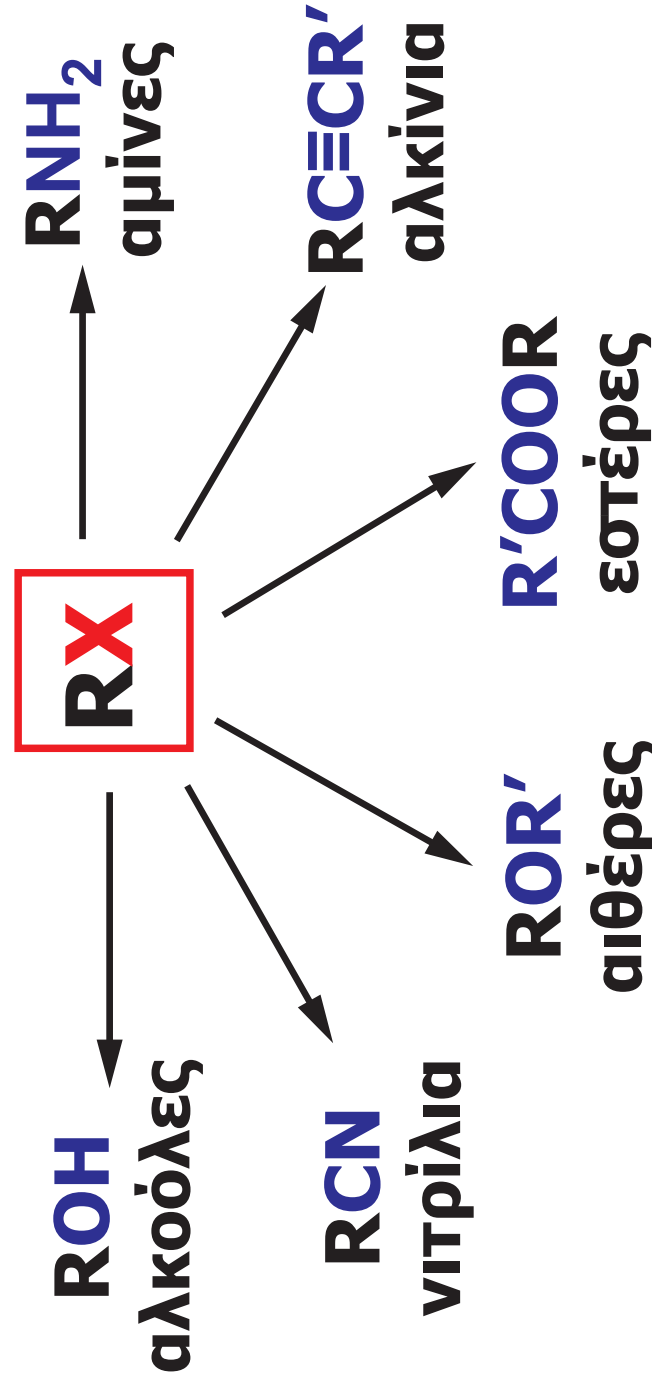
Χαρακτηριστικές αντιδράσεις υποκατάστασης είναι:

**1. Οι αντιδράσεις των αλκυλαλογονιδίων (RX) με ενώσεις του τύπου,  $A^{\delta+} B^{\delta-}$ . Οι αντιδράσεις αυτές έχουν τη γενική μορφή**



και αποτελούν τη βάση για τη

σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού οργανικών ενώσεων,  
όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



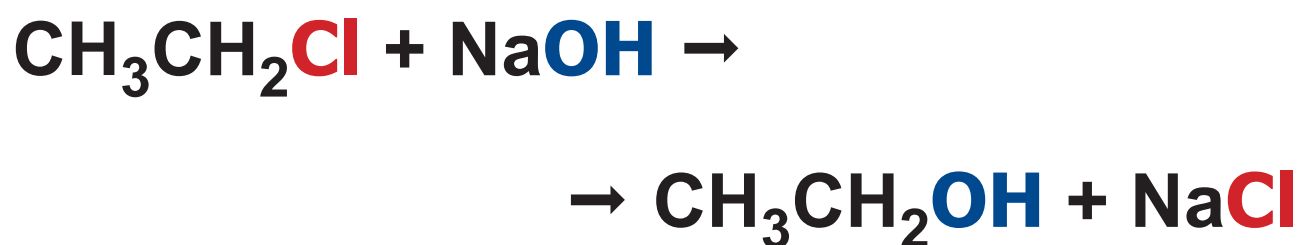
158 / 284

Να επιστημάνουμε ότι τα αλκυλαλογονίδια είναι πολύ δραστικές ενώσεις, λόγω της ισχυρής πόλωσης του δεσμού C-X. Η δραστηκότητά τους ακολουθεί τη σειρά:

**RI > RBr > RCl > RF.**

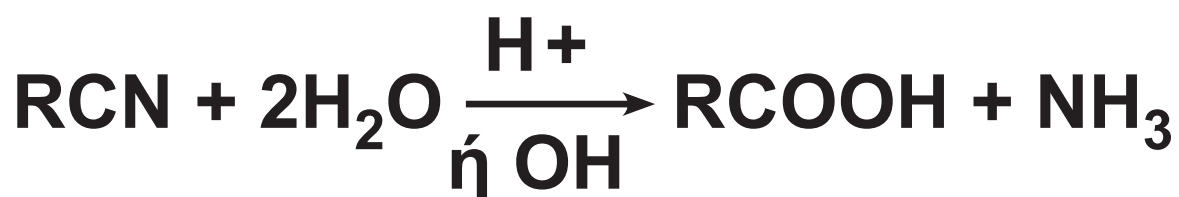
Παραδείγματα αντιδράσεων αυτής της μορφής δίνονται παρακάτω:

α. Η αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με υδατικό διάλυμα NaOH στην οποία ευνοείται η υποκατάσταση του αλογόνου από υδροξύλιο, π.χ.



β. Η αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με κυανιούχο κάλιο (KCN) οδηγεί στο σχηματισμό νιτριλίου (RCN), το οποίο στη συνέχεια μπορεί να υδρολυθεί προς σχηματισμό οξέος.

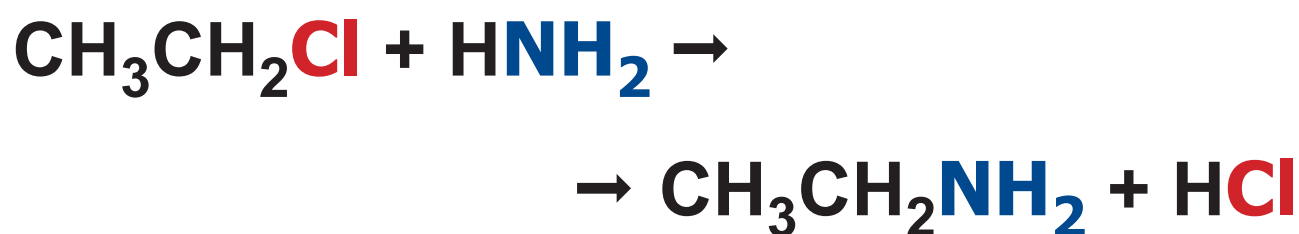




γ. Η αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με αλκοξείδιο του νατρίου (RONa) οδηγεί στο σχηματισμό αιθέρα. Αν διαλέξουμε διαφορετικά αλκύλια στο RX και στο R'ONa ( $R \neq R'$ ), τότε σχηματίζεται μικτός αιθέρας, π.χ.

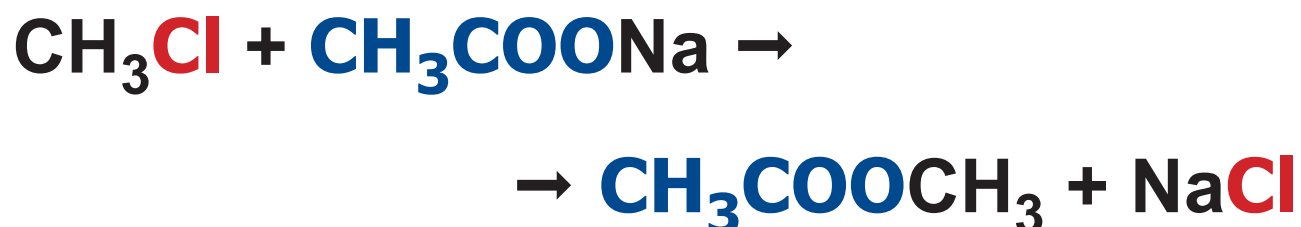


δ. Με αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με  $\text{NH}_3$  παίρνουμε αμίνες, π.χ.

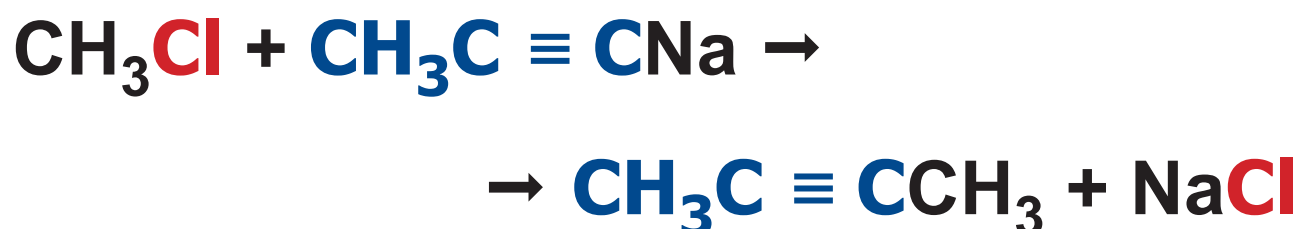




ε. Με άλατα καρβοξυλικών δίνουιν  
εστέρες, π.χ.



στ. Με ακετυλίδια παίρνουμε ανώτε-  
ρα αλκίνια, π.χ.



• Κατά την αντίδραση  $C_vH_{2v+1}Cl$  με αλκοολικό διάλυμα  $NaOH$  ευνοείται η απόσπαση  $HCl$  και η δημιουργία αλκενίου, ενώ κατά την αντίδραση  $C_vH_{2v+1}Cl$  με υδατικό διάλυμα  $NaOH$  ευνοείται η αντικατάσταση  $-Cl$  από  $-OH$  και η δημιουργία αλκοόλης.

• Τα νιτρίλια της μορφής  $RCN$  ονομάζονται με βάση το συνολικό αριθμό των ατόμων άνθρακα και την κατάληξη  $-νιτρίλιο$ , π.χ.  $CH_3CN$  αιθανονιτρίλιο.

- Οι πρωτοταγείς αμίνες της μορφής  $\text{RNH}_2$ , ονομάζονται με βάση την ονομασία του αλκυλίου και την κατάληξη αμίνη, π.χ.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  μεθυλαμίνη.

- Στην πραγματικότητα η αμίνη αντιδρά με το  $\text{HCl}$  και δίνει άλας  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$ . Από το άλας αυτό με προσθήκη βάσης παράγεται αμίνη.

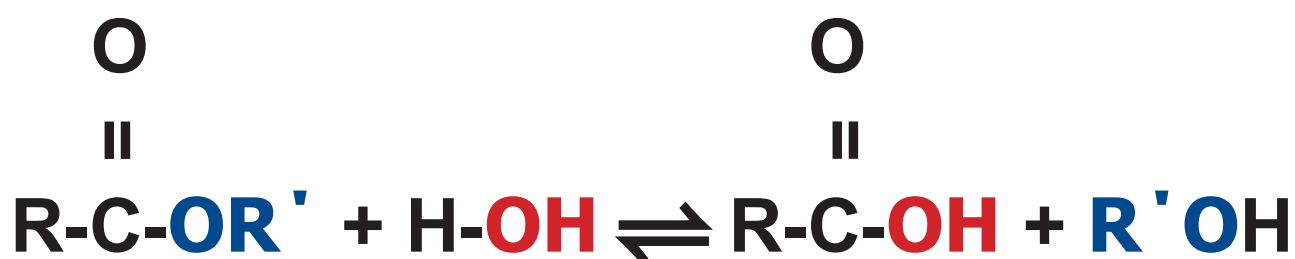
## 2. Οι αντιδράσεις αλογόνωσης των αλκοολών (ROH)

Χαρακτηριστική είναι η υποκατάσταση υδροξυλίου (-OH) με Cl κατά την αντίδραση αλκοόλης με θειονυλοχλωρίδιο  $\text{SOCl}_2$ .



Το τελικό προϊόν (RCl) εύκολα απομονώνεται, καθώς τα δευτερεύοντα προϊόντα ( $\text{SO}_2$ , HCl) είναι αέρια και απομακρύνονται.

## 3. Οι αντιδράσεις όξινης υδρόλυσης των εστέρων και της εστεροποίησης των αλκοολών



Η προς τα δεξιά αντίδραση χαρακτηρίζεται υδρόλυση και γίνεται σε όξινο ή βασικό περιβάλλον, ενώ η προς τα αριστερά ονομάζεται εστεροποίηση και γίνεται σε όξινο περιβάλλον (π.χ.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Οι αντιδράσεις αυτές είναι σε χημική ισορροπία, οπότε ανάλογα με τις συνθήκες η αντίδραση ωθείται προς τα δεξιά (υδρόλυση) ή προς τα αριστερά (εστεροποίηση).

## 4. Η αλογόνωση των αλκανίων

Η αλογόνωση των αλκανίων είναι μια υποκατάσταση φωτοχημική που γίνεται μέσω ριζών και που δε σταματά στη λήψη μονοπαραγώγου, αλλά συνεχίζει, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται μίγματα προϊόντων. Π.χ η αλογόνωση του  $\text{CH}_4$  παρουσία διάχυτου φωτός οδηγεί στις παρακάτω αντιδράσεις:



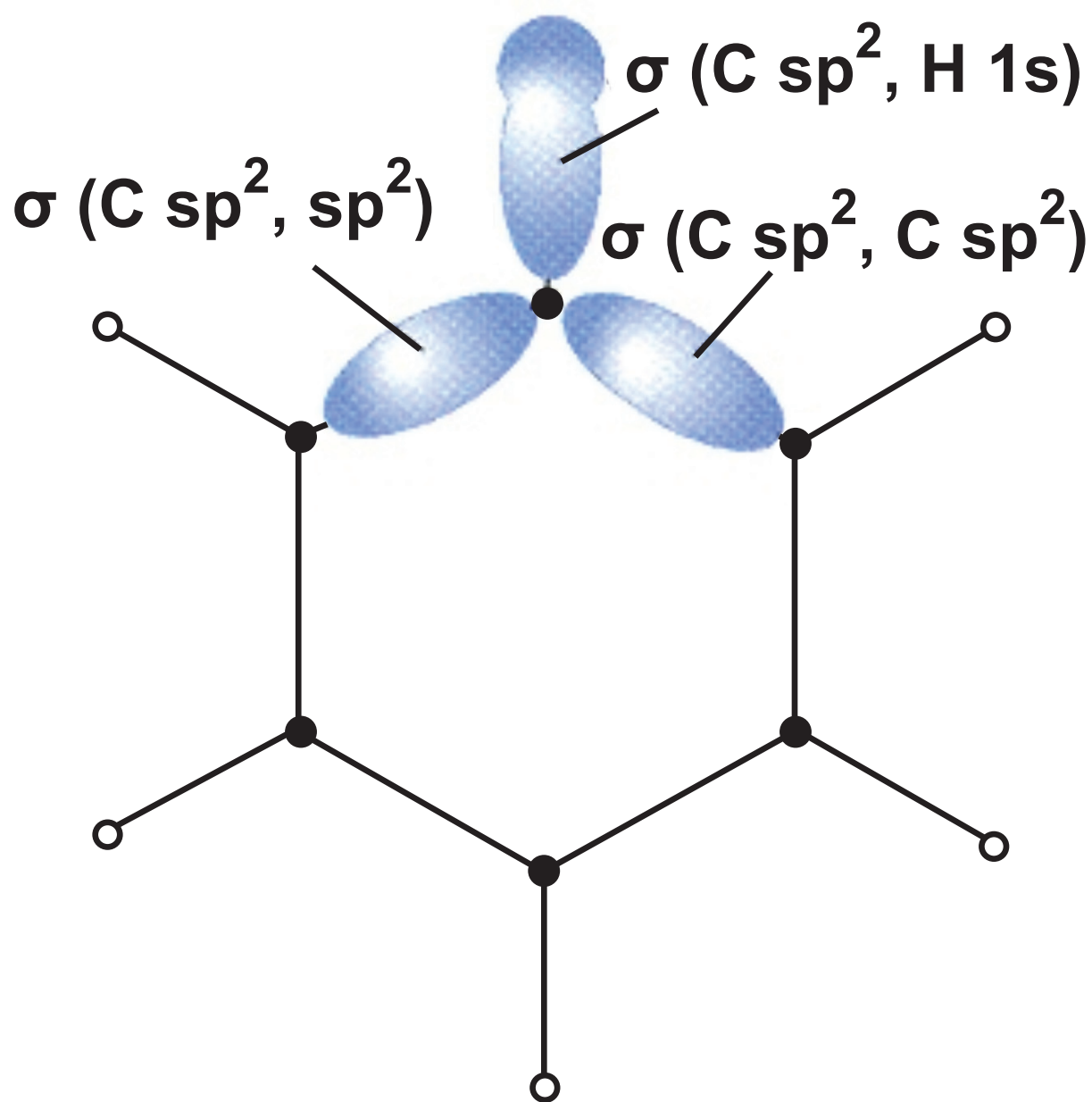
## 5. Η αρωματική υποκατάσταση

Είναι γνωστό ότι τα άτομα του άνθρακα του βενζολίου συνδέονται μεταξύ τους ανά δύο με τον ίδιο τρόπο που δεν είναι ούτε απλός ούτε διπλός δεσμός. Ο δεσμός αυτός είναι δηλαδή ένας ενδιάμεσος δεσμός μεταξύ απλού και διπλού δεσμού.



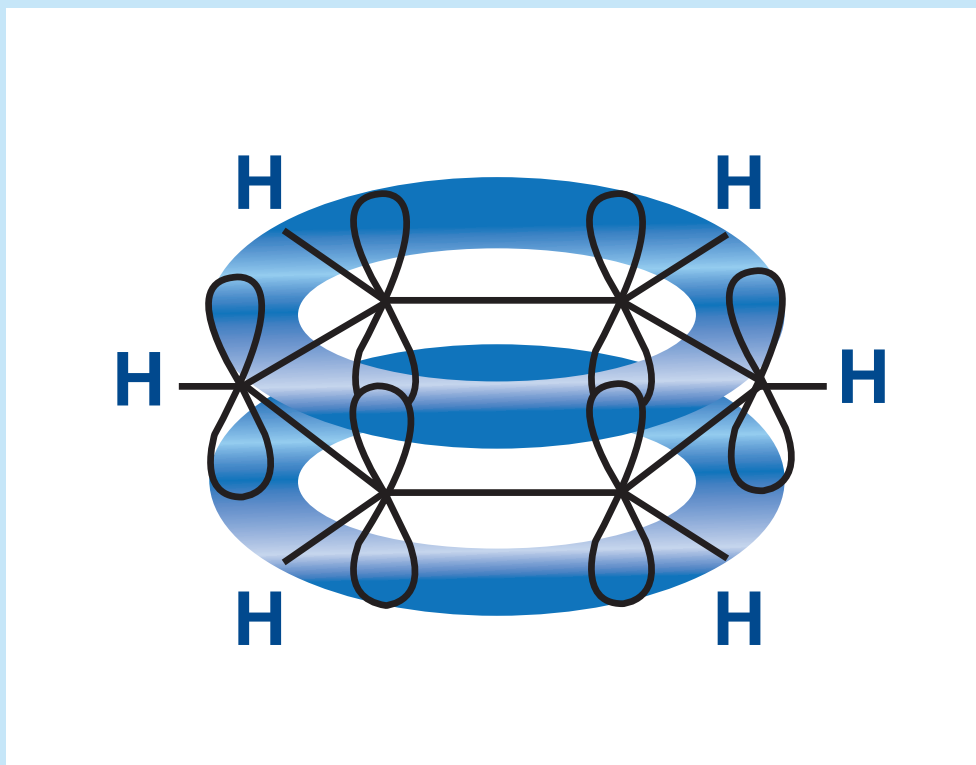
## Κβαντομηχανική περιγραφή της δομής του βενζολίου

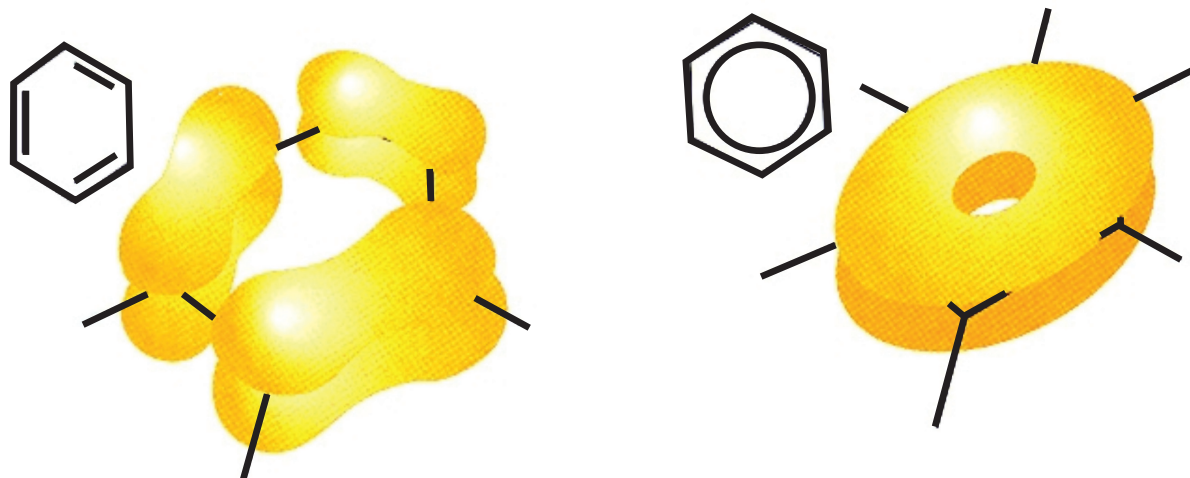
Στο βενζόλιο κάθε άτομο άνθρακα είναι συνδεδεμένο με δύο άλλα άτομα άνθρακα και ένα άτομο υδρογόνου με σ δεσμούς που προέρχονται από επικάλυψη  $sp^2$  υβριδικών τροχιακών (όπως στο αιθένιο). Το βενζόλιο είναι ένα επίπεδο μόριο, καθώς όλα τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Επίσης όλες οι γωνίες δεσμών είναι  $120^\circ$ .



Επιπλέον κάθε άτομο άνθρακα διαθέτει από ένα  $p$  τροχιακό κάθετο στο επίπεδο του εξαμελούς δακτυλίου τα οποία επικαλύπτονται σχηματίζοντας  $\pi$ - δεσμούς. Κατά το

σχηματισμό των π- δεσμών κάθε p τροχιακό επικαλύπτεται με τα δύο γειτονικά του, με αποτέλεσμα το π τροχιακό να είναι **μη εντοπισμένο**, να συνδέει δηλαδή και τα έξι άτομα άνθρακα και να εκτείνεται πάνω και κάτω από το επίπεδο του μορίου.



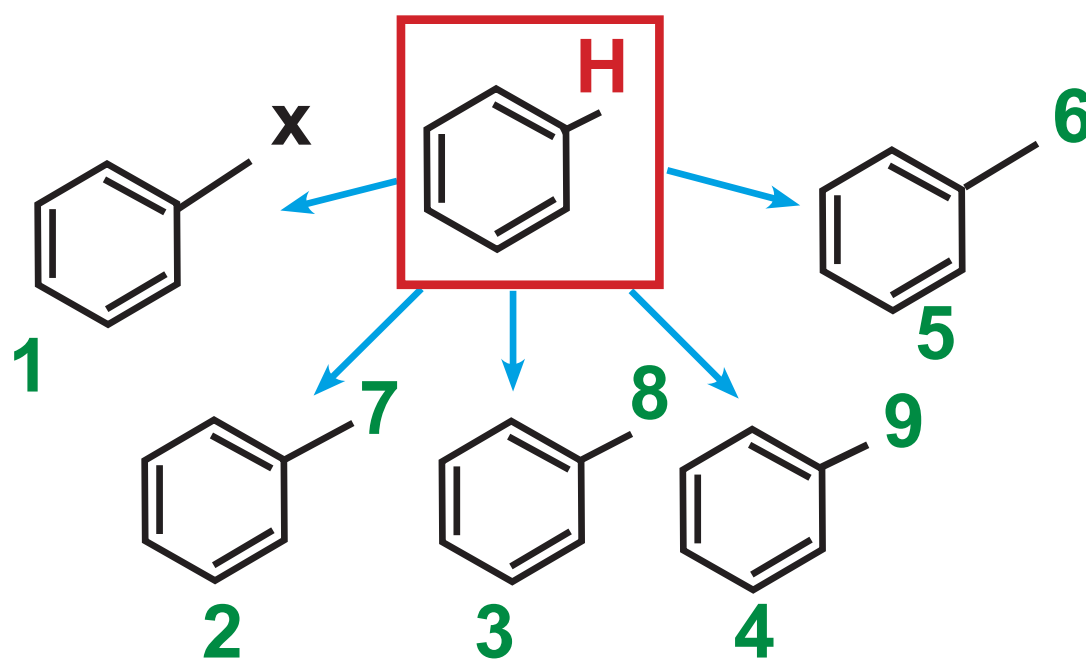


**7.23 Η δομή του βενζολίου δεν είναι αυτή που πρότεινε ο Kekulé (αριστερό σχήμα).**

**Η δομή του βενζολίου χαρακτηρίζεται από δύο δακτυλοειδή ηλεκτρονιακά νέφη (μη εντοπισμένα) το ένα πάνω και το άλλο κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου.**

**Εξ αιτίας αυτού ο βενζολικός δακτύλιος δίνει εύκολα αντιδράσεις υποκατάστασης και η συμπεριφορά αυτή αποτελεί τη βάση του χημικού**

χαρακτήρα των αρωματικών ενώσεων (αρωματικός χαρακτήρας). Παρακάτω δίνονται σχηματικά οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις υποκατάστασης του βενζολίου. Με βάση τις αντιδράσεις αυτές μπορούν να παρασκευαστούν χιλιάδες υποκατεστημένες αρωματικές ενώσεις.



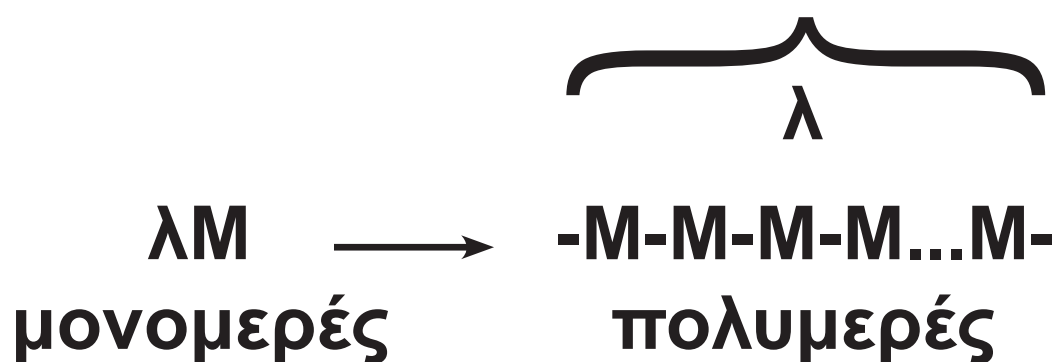
1. αλογόνωση
2. νίτρωση
3. σουλφούρωση
4. αλκυλίωση
5. ακυλίωση
6. COR
7. NO<sub>2</sub>
8. SO<sub>3</sub>H
9. R

Η νίτρωση επιτυγχάνεται με χρήση μείγματος πυκνού  $\text{HNO}_3$  και πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (οξύ νίτρωσης).

- Η αλογόνωση γίνεται με  $\text{X}_2$  παρουσία  $\text{FeX}_3$  ή  $\text{AlX}_3$ .
- Η σουλφούρωση γίνεται με χρήση πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Η αλκυλίωση γίνεται με  $\text{RX}$  παρουσία  $\text{AlX}_3$ , ενώ η ακυλίωση γίνεται με παρουσία  $\text{RCOX}$  παρουσία  $\text{AlX}_3$ .

## Πολυμερισμός

Μέχρι τώρα η μελέτη των οργανικών ενώσεων είχε περιοριστεί σε μικρά μόρια. Όμως υπάρχουν και πελώρια μόρια, τα οποία περιέχουν εκατοντάδες χιλιάδες άτομα, τα μακρομόρια. Τα μακρομόρια τόσο τα φυσικά (π.χ. άμυλο), όσο και τα συνθετικά (π.χ. πολυαιθυλένιο) οφείλουν το μέγεθός τους στον πολυμερισμό, τη συνένωση δηλαδή μικρών μορίων (μονομερή). Η δε διαδικασία της συνένωσης ονομάζεται πολυμερισμός. Αν συμβολίσουμε με M το μονομερές, μπορούμε να γράψουμε:



Όπως τα μικρά οργανικά μόρια παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τις χημικές ιδιότητές τους, έτσι και τα πολυμερή που είναι γιγαντιαία μόρια παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τις φυσικές (μηχανικές) τους ιδιότητες. Τα πολυμερή έχουν επιφέρει επανάσταση τα τελευταία πενήντα χρόνια. Τα περισσότερα από τα υφάσματα, χρώματα, γυαλιά που χρησιμοποιούμε σήμερα είναι συνθετικά πολυμερή.



- Polymers, από τα ελληνικά: πολλά μέρη.

- Το πολυαιθυλένιο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πολυμερή. Στις ΗΠΑ παρασκευάζονται 12 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο.

- Πολλές φορές για να κλείσει η αλυσίδα ο πολυμερισμός γίνεται παρουσία υπεροξειδικής ενώσεως του τύπου:



$\lambda$  φορές

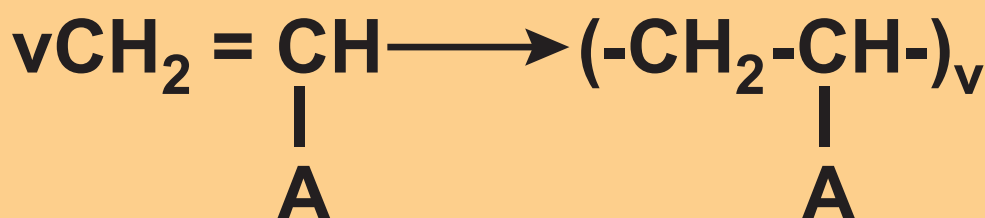
**Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου καθώς και πολλών υποκατεστημένων παραγώγων του ακολουθεί έναν αλυσιδωτό μηχανισμό μέσω**

**177 / 286 - 287**

ριζών, ο οποίος περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό του πολυμερισμού.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων πολυμερισμού είναι:

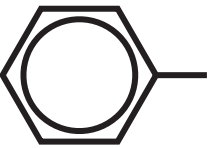
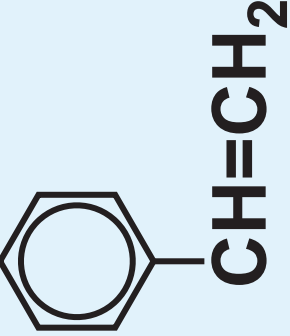


α. Πολυμερισμός ενώσεων που έχουν τη ρίζα βινύλιο  $\text{CH}_2 = \text{CH}-$   
Το μονομερές έχει το γενικό τύπο:  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{A}$ , όπου A είναι μονοσθενές στοιχείο ή μονοσθενής ρίζα. Η γενική αντίδραση πολυμερισμού μπορεί να συμβολιστεί:

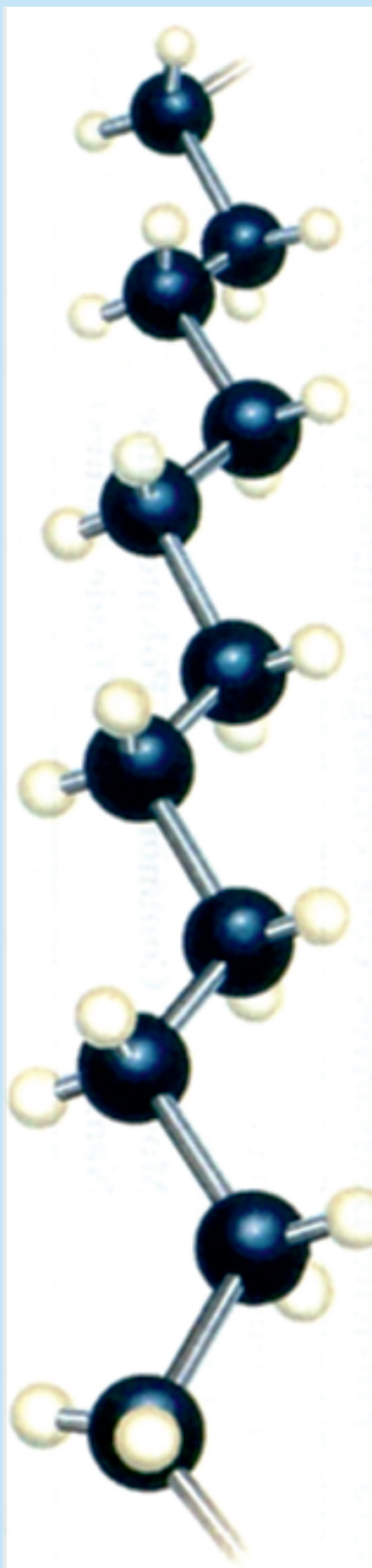




**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα προ-  
ϊόντων πολυμερισμού των ενώσεων της μορφής  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{A}$**

<b>A</b>	<b>Μονομερές</b>	<b>Πολυμερές</b>	<b>Χρήση</b>
<b>H-</b>	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ αιθυλένιο	<b>Πολυαιθυλένιο</b> $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	Πλαστί- κές σα- κούλες, πλαστικά παιχνίδια
<b>CH<sub>3</sub>-</b>	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ προπένιο	<b>Πολυπροπένιο</b> $(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$	Πλαστικά σχοινιά

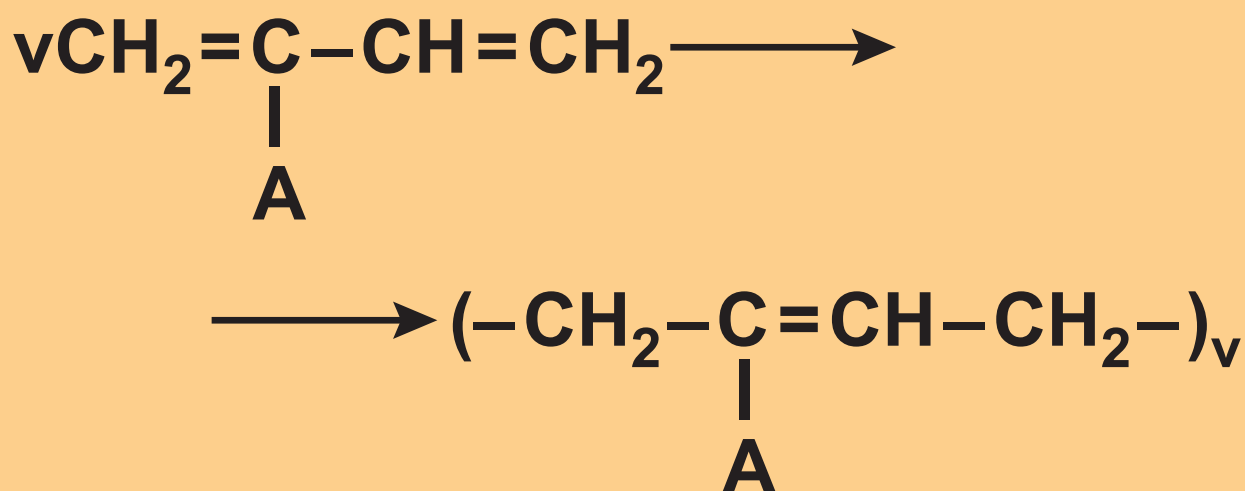
Cl-	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ βινυλοχλωρίδιο	Πολυβινυλοχλωρίδιο $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$	Δίσκοι, πλαστικά χρώματα
φαινύλιο 	στυρόλιο 	Πολυστυρόλιο $(-\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$ 	Πλαστικά δάπεδα
κυάνιο CN-	ακρυλονιτρίλιο $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Πολυακρυλονιτρίλιο τρίλιο $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ 	Συνθετική υφάνσιμη ύλη (orlon)



Απεικόνιση  
πολυαιθυλενίου σε  
μοριακό μοντέλο.

## β. Πολυμερισμός 1,4

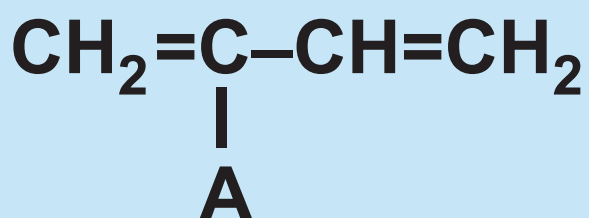
Την αντίδραση αυτή δίνουν τα συζυγή αλκαδιένια και τα παράγωγά τους. Η γενική αντίδραση μπορεί να συμβολιστεί:



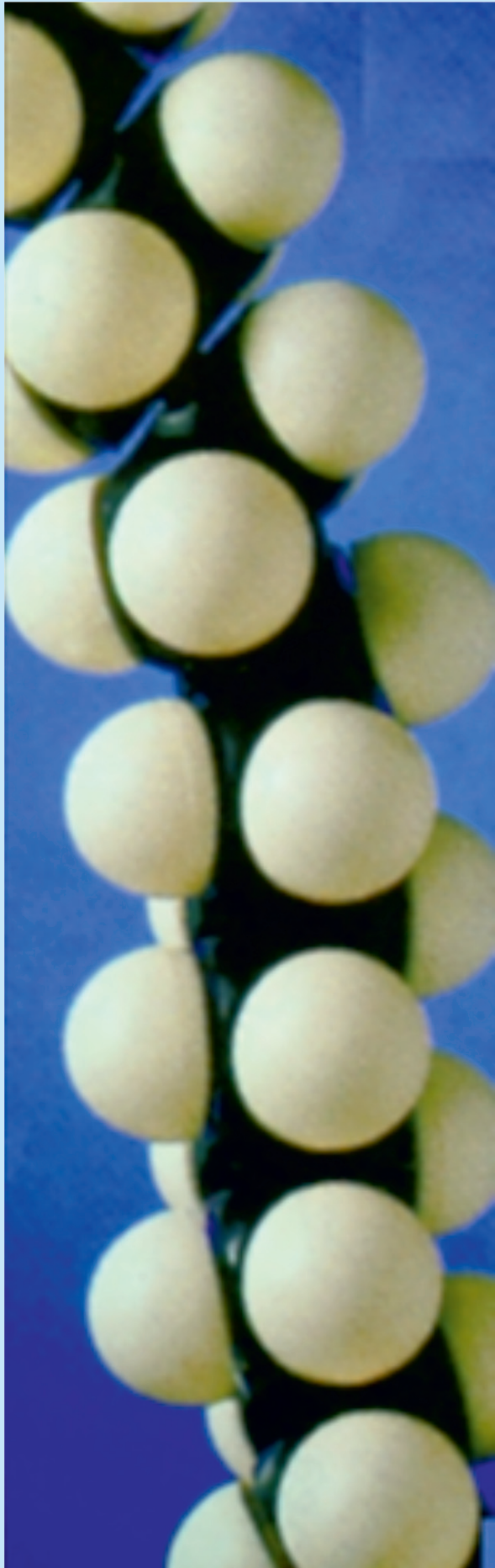
## ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2 Χαρακτηριστικά παραδείγματα προϊόντων πολυμερισμού 1,4 των ενώσεων της μορφής

A	Μονομερές
CH <sub>3</sub> -	2-μεθυλο-1,3- βουταδιένιο ή ισοπρένιο $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Cl-	2-χλωρο-1,3- βουταδιένιο $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$
H-	1,3-βουταδιένιο $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$





Πολυμερές	Χρήση
$\left(-\text{CH}_2-\underset{\substack{  \\ \text{CH}_3}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_v$	Cis δομή, φυσικό κα- ουτσούκ και συνθετικό καουτσούκ trans δομή, γουταπέρκα.
$\left(-\text{CH}_2-\underset{\substack{  \\ \text{Cl}}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_v$ νεοπρένιο	Τεχνητό καουτσούκ.
$\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_v$ Buna	Τεχνητό καουτσούκ.



Απεικόνιση  
πολυαιθυλενίου  
με μοριακό  
μοντέλο σε  
συμπαγή μορφή.

## γ. Συμπολυμερισμός

Δύο μόρια που το καθένα από μόνο του δίνει ένα πολυμερές, π.χ. το 1,3-βουταδιένιο που πολυμερίζεται σε Βυρα και το στυρόλιο που πολυμερίζεται σε πολυστυρόλιο, είναι δυνατόν να συμπολυμεριστούν και να δώσουν ένα νέο προϊόν, το συμπολυμερές τους. Δηλαδή,

- Ο πολυμερισμός που γίνεται με δύο ή περισσότερα είδη μονομερούς ονομάζεται συμπολυμερισμός.

Η δε κατανομή των μονομερών στο συμπολυμερές είναι είτε τυχαία, είτε αυστηρά εναλλασσόμενη κατά μήκος της αλυσίδας.

Το προϊόν συμπολυμερισμού του παραδείγματος που θίξαμε (1,3-βουταδιένιο και στυρόλιο) χρησιμοποιείται ως τεχνητό καουτσούκ και ονομάζεται Buna S (από τα αρχικά Bu για το βουταδιένιο na για το Na παρουσία του οποίου γίνεται ο συμπολυμερισμός και S για το στυρόλιο). Αντίστοιχα από το συμπολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου και του ακρυλονιτριλίου ( $\text{CH}_2 = \text{CH-CN}$ ) προκύπτει προϊόν που χρησιμοποιείται και αυτό ως τεχνητό καουτσούκ και ονομάζεται Buna N.

## Αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής

Οι αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής στην οργανική χημεία διέπονται από τις γενικές αρχές που αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο της οξειδοαναγωγής. Να θυμηθούμε λοιπόν

## τους ορισμούς:

**Οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.**

**Αναγωγή είναι η ελάττωση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.**

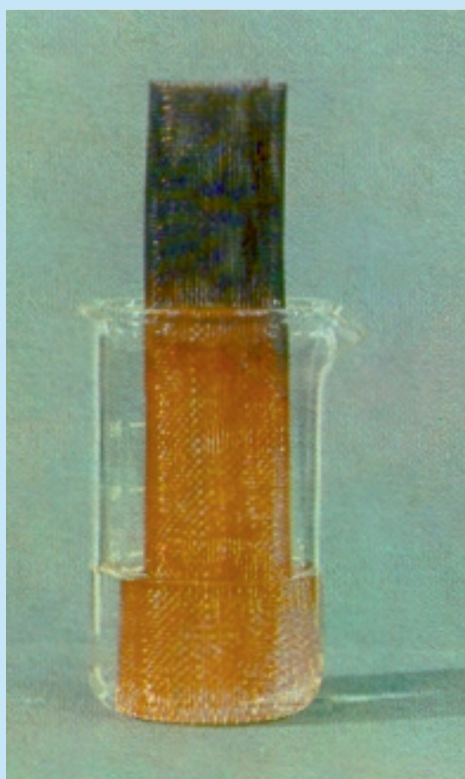
## Ειδικά βέβαια στην οργανική μπορούμε να θεωρήσουμε:

**Οξείδωση είναι η μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C η οποία προκαλείται:**

- με σχηματισμό των δεσμών C-O, C-N, C-X ή
- με διάσπαση των δεσμών C-H.

**Αναγωγή είναι η αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C η οποία προκαλείται:**

- με σχηματισμό των δεσμών C-H ή
- με διάσπαση των δεσμών C-O, C-N, C-X.

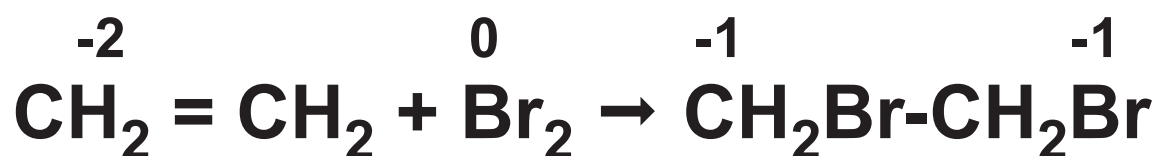


**Οξείδωση αιθανόλης με CuO (μαύρο χρώμα) ο οποίος μετατρέπεται σε Cu (κιτρινέρυθρο χρώμα).**

**Να παρατηρήσουμε ότι πολλές από τις αντιδράσεις στις οποίες έχουμε**

ήδη αναφερθεί, όπως αντιδράσεις προσθήκης, απόσπασης, υποκατάστασης, μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία της οξείδωσης - αναγωγής.

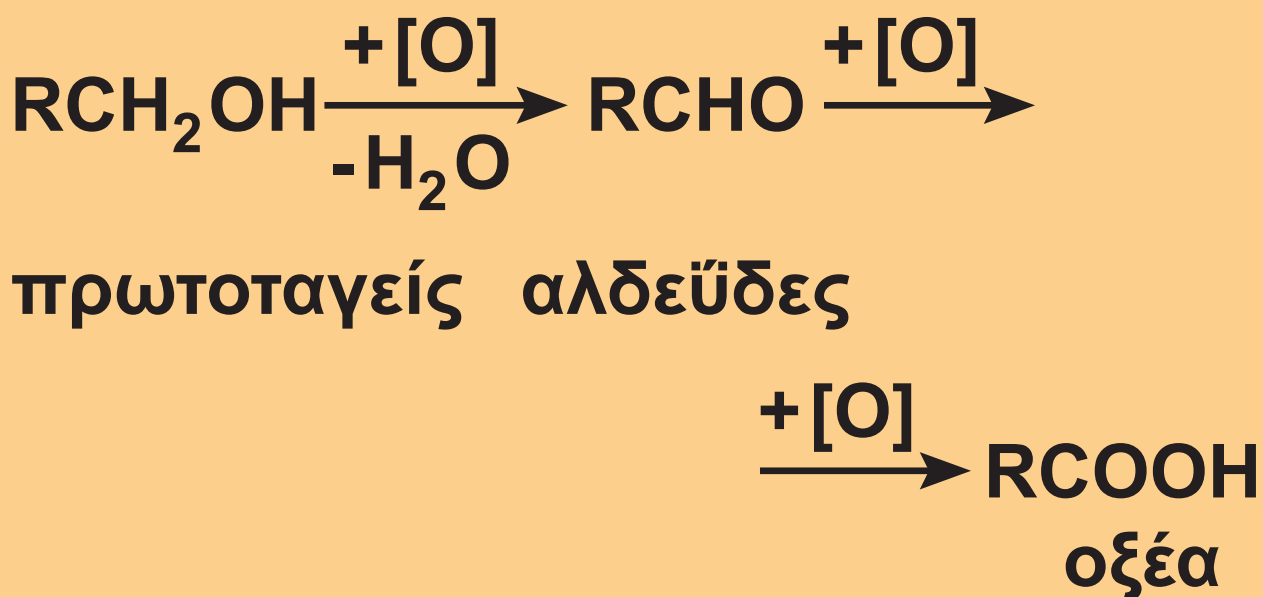
Για παράδειγμα φέρνουμε την προσθήκη του Br<sub>2</sub> σε αιθένιο:



Ο C οξειδώνεται από Α.Ο. = -2 σε -1 και το Br ανάγεται από Α.Ο. = 0 σε -1. Επίσης μπορούμε να πούμε ότι το CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> οξειδώνεται, επειδή σχηματίζονται δύο δεσμοί C-Br. Αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην οργανική χημεία είναι οι εξής:

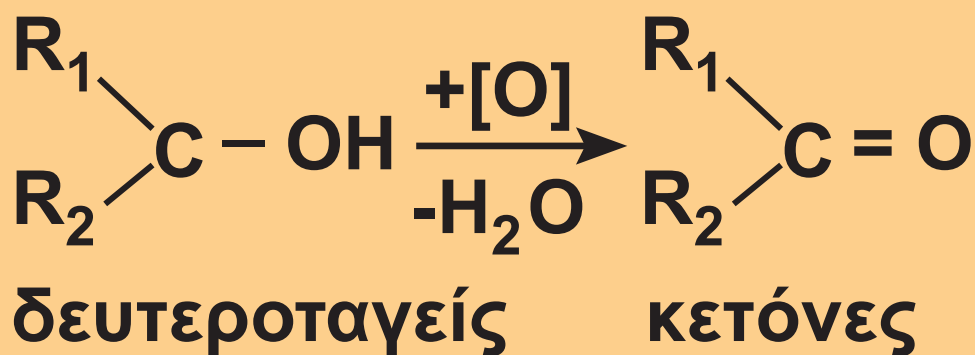
# 1. Οξείδωση αλκοολών

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε αλδεΐδες (διάσπαση ενός δεσμού C-H) και στη συνέχεια σε οξέα (σχηματισμός ενός δεσμού C-O), σύμφωνα με το σχήμα:



Οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε κετόνες (διάσπαση ενός δεσμού C-H):

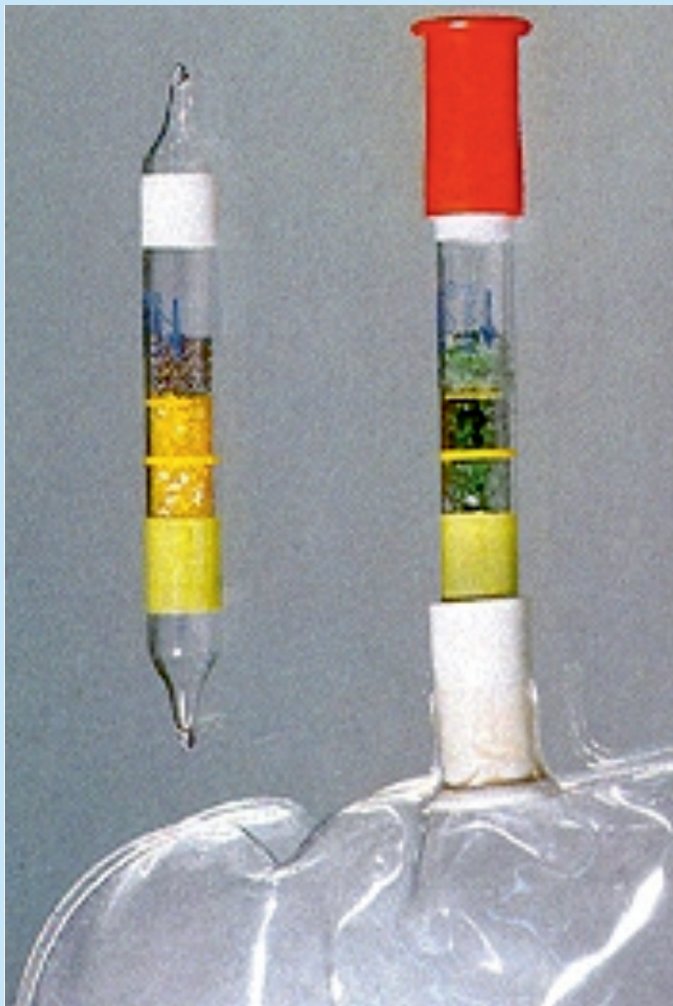




Από τα πιο κοινά οξειδωτικά μέσα για την οξείδωση των αλκοολών είναι το όξινο διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  και το όξινο διάλυμα  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Το πρώτο ( $\text{KMnO}_4$ ) έχει χρώμα ιώδες και μετατρέπεται σε άχρωμο  $\text{Mn}^{2+}$ . Το δεύτερο ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) είναι πορτοκαλί και μετατρέπεται σε πράσινο ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Το όξινο διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  και οδηγεί τις πρωτοταγείς αλκοόλες συνήθως σε καρβοξυλικά οξέα. Αντίθετα, η οξείδωση μιας πρωτοταγούς αλκοόλης μέχρι το στάδιο

της αλδεΐδης γίνεται συνήθως με  $K_2Cr_2O_7$ . Οι πρωτοταγείς αλκοόλες μπορούν επίσης να οξειδωθούν σε αλδεΐδες και οι δευτεροταγείς αλκοόλες σε κετόνες με θέρμανση παρουσία χαλκού (καταλυτική αφυδρογόνωση).

Οι κετόνες και οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται παρά μόνο σε πολύ δραστικές συνθήκες με διάσπαση του μορίου τους.



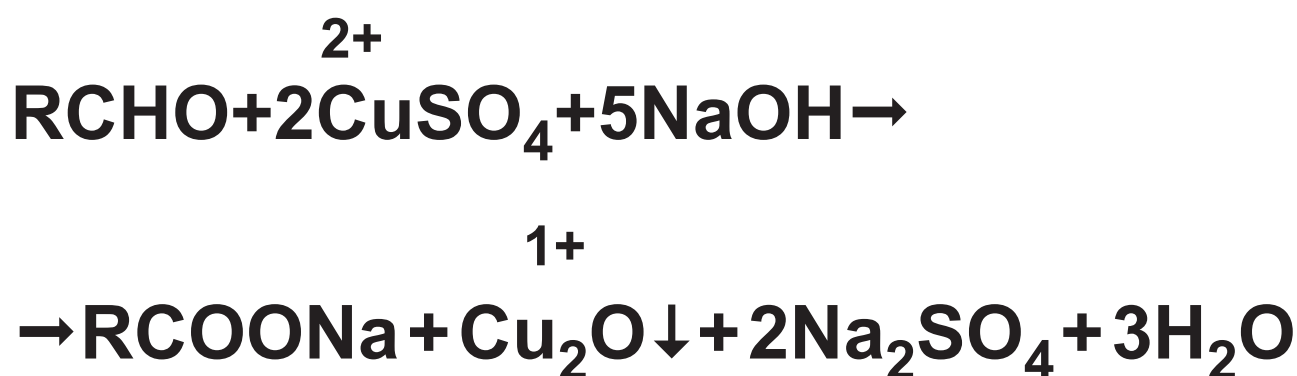
Αλκοτέστ  
μπορεί να  
γίνει με βάση  
την αλλαγή  
χρώματος που  
προκαλεί η  
οξείδωση της  
αλκοόλης σε  
 $K_2Cr_2O_7$  (από  
πορτοκαλί σε  
πράσινο).

## 2. Οξείδωση αλδεΐδης

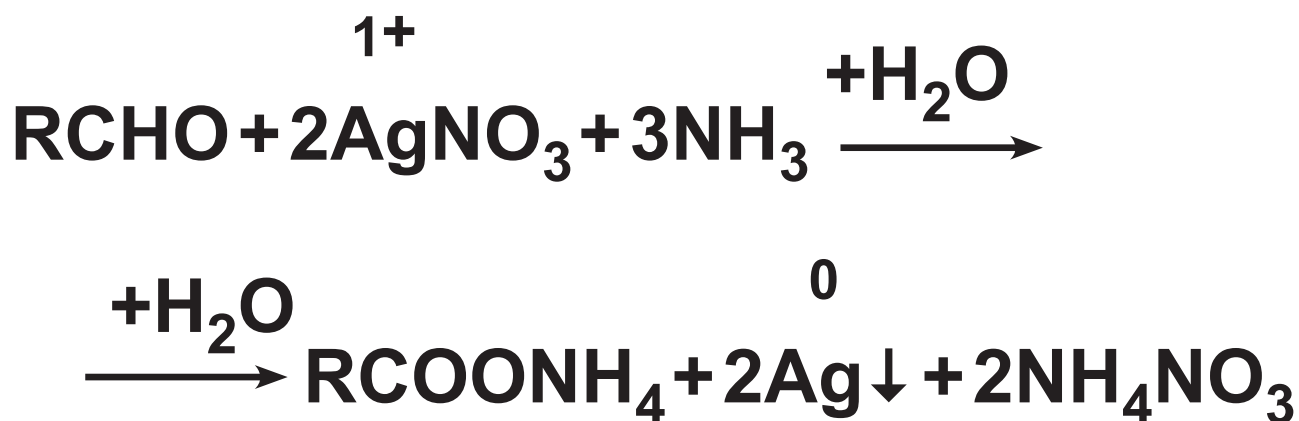
Οι αλδεΐδες δεν οξειδώνονται μόνο από τα αντιδραστήρια που οξειδώνουν τις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες ( $KMnO_4$  και  $K_2Cr_2O_7$ ), αλλά και με πολύ ήπια

οξειδωτικά μέσα, όπως είναι:

**1. Το αντιδραστήριο Fehling (Φελίγγειο υγρό), που είναι αλκαλικό διάλυμα ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  γαλάζιου χρώματος και το οποίο ανάγεται σε καστανέρυθρο ίζημα  $\text{Cu}_2\text{O}$ , σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:**



**2. Το αντιδραστήριο Tollens, που είναι αμμωνιακό διάλυμα  $\text{AgNO}_3$ , οξειδώνει την αλδεΐδη σε οξύ, ενώ ταυτόχρονα ο  $\text{Ag}^+$  μετατρέπεται σε  $\text{Ag}$ , ο οποίος σχηματίζει στα τοιχώματα του δοχείου που γίνεται η αντίδραση κάτοπτρο (καθρέπτη).**



Οι δύο παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των αλδεϋδών.

### 3. Οξείδωση μεθανικού οξέος και αλάτων του και οξαλικού οξέος (αιθανοδιικού) και αλάτων του.

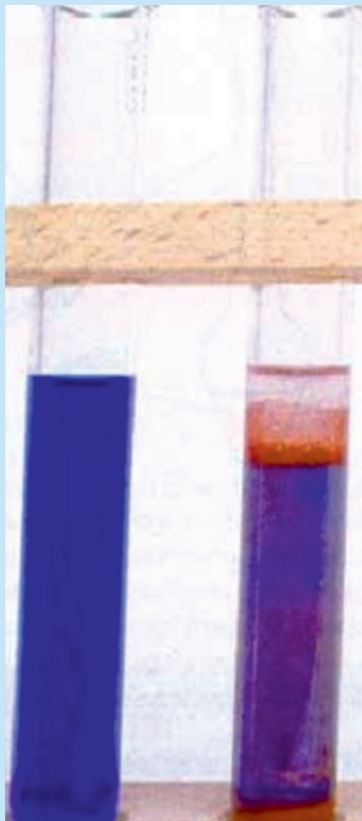


Το παραγόμενο  $\text{CO}_2$  προκαλεί θόλωμα σε ασβεστόνερο (διάλυμα

**Ca(OH)<sub>2</sub>, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:**



**ΣΧΗΜΑ 7.24 Το CO<sub>2</sub> θολώνει το διάλυμα ασβεστόνευρου.**



Φελίγγειο υγρό πριν και μετά την προσθήκη αλδεΐδης.



Οι αλδεΐδες αντιδρούν με το αντιδραστήριο Tollens και σχηματίζουν κάτοπτρο. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται για τη διάκριση μεταξύ αλδεϋδών και κετονών.

**Η συμπλήρωση των οργανικών αντιδράσεων οξείδωσης - αναγωγής, όπως αυτών που αναφέραμε παραπάνω, γίνεται με την ίδια σκέψη που κάναμε για τη συμπλήρωση των ανόργανων αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.**

**Η συνολική μεταβολή του Α.Ο. σε μια οργανική ένωση μπορεί να υπολογιστεί με βάση τους εξής πρακτικούς κανόνες:**

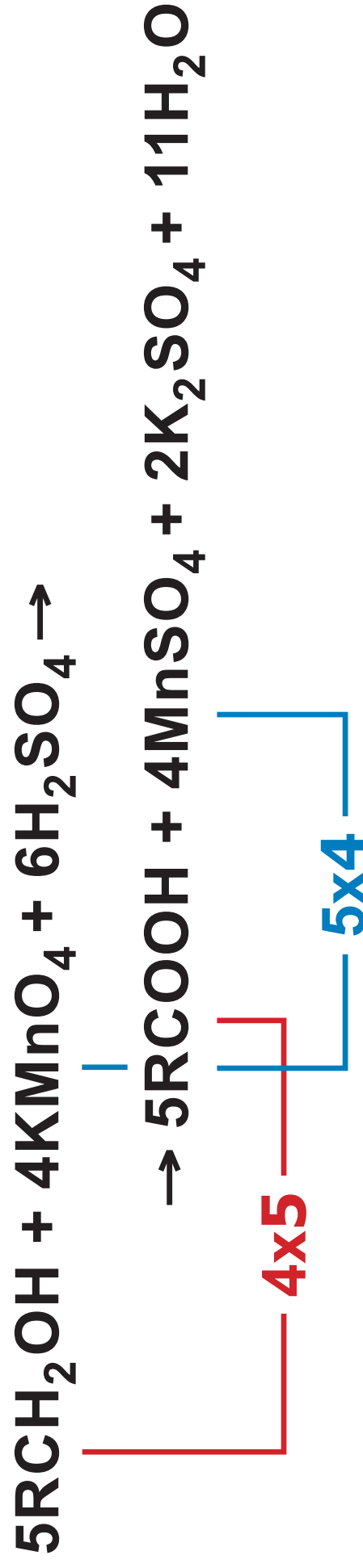


**α.** Όταν μια οργανική ένωση χάνει 1 άτομο H ή 1 άτομο αλκαλίου (π.χ. Na ή K) έχουμε αύξηση A.O. = 1. Στην πραγματικότητα οξειδώνεται κάποιο άτομο C, αλλά αυτό δε μας απασχολεί για τη συμπλήρωση των αντιδράσεων.

**β.** Όταν μια οργανική ένωση κερδίζει 1 άτομο οξυγόνου, έχουμε αύξηση A.O. = 2.

## Παράδειγμα 7.7

α. Οξειδωση  $\text{RCH}_2\text{OH}$  σε  $\text{RCOOH}$  με διάλυμα  $\text{KMnO}_4$   
παρουσία  $\text{H}_2\text{SO}_4$



Κατά την οξείδωση αλκοόλης  $RCH_2OH$  σε καρβοξυλικό οξύ  $RCOOH$  παρατηρείται αύξηση  $A.O. = 4$ , γιατί η αλκοόλη χάνει 2 άτομα  $H$  και κερδίζει 1 άτομο οξυγόνου ( $2 + 2 = 4$ ).

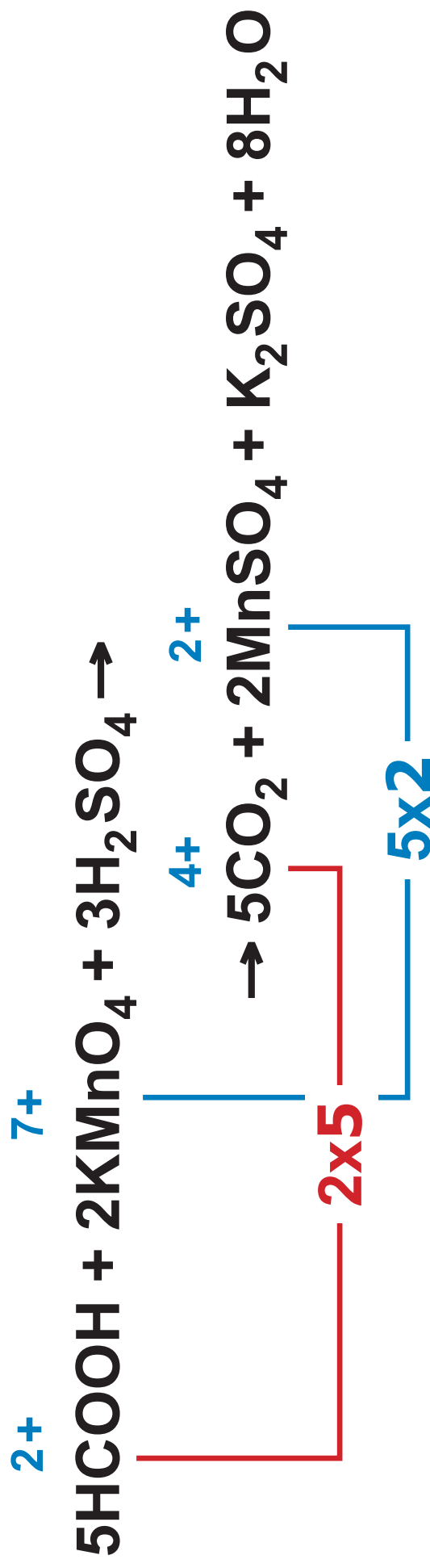
- Στην ένωση  $RCH_2OH$  ο  $A.O.$  του  $C$  είναι  $-1$ . Αν αφαιρέσουμε 2 άτομα  $H$  και σχηματιστεί αλδεΐδη  $RCHO$ , ο  $A.O.$  του  $C$  γίνεται  $+1$ , δηλαδή, όπως βρίσκουμε και με τον πρακτικό κανόνα, παρατηρείται αύξηση  $A.O. = 2$ .



Κατά την οξείδωση  $\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCOOH}$  η συνολική αύξηση του Α.Ο., όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο παράδειγμα, είναι 4.

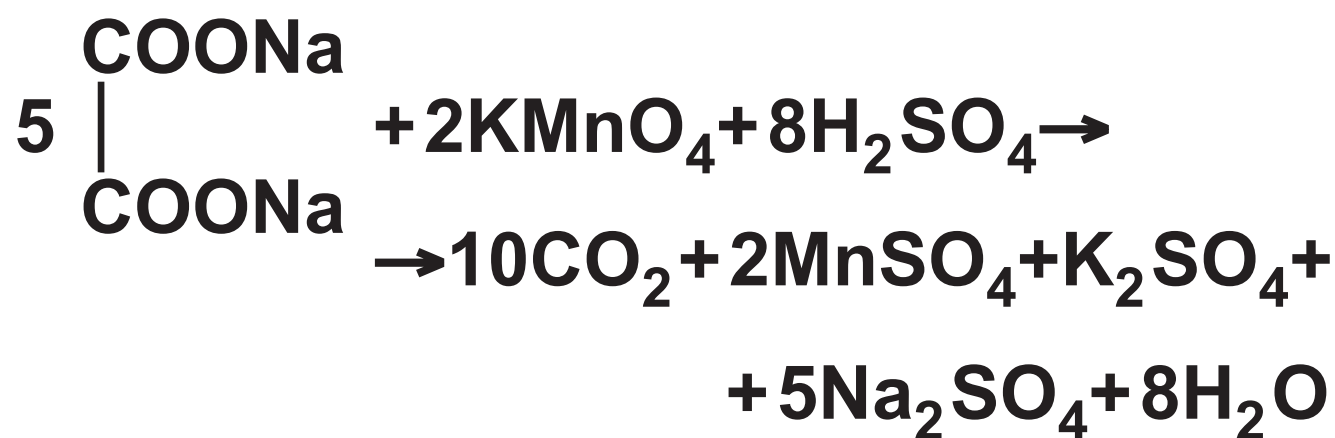
- Αν προσθέσουμε ένα άτομο Ο στην αλδεΐδη  $\text{RCHO}$  (Α.Ο. του C: +1) και σχηματιστεί οξύ  $\text{RCOOH}$  (Α.Ο. του C: +3) παρατηρούμε αύξηση του Α.Ο. κατά 2, όπως βρίσκουμε και με τον πρακτικό κανόνα.

# γ. Οξειδωση ΗCΟΟΗ σε CΟ<sub>2</sub> με διάλυμα ΚΜnO<sub>4</sub> παρουσία Η<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Εδώ η μεταβολή του Α.Ο. του C από το HCOOH στο CO<sub>2</sub> είναι 2.

δ. Η οξειδωση (COONa)<sub>2</sub> σε CO<sub>2</sub> με KMnO<sub>4</sub> παρουσία H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

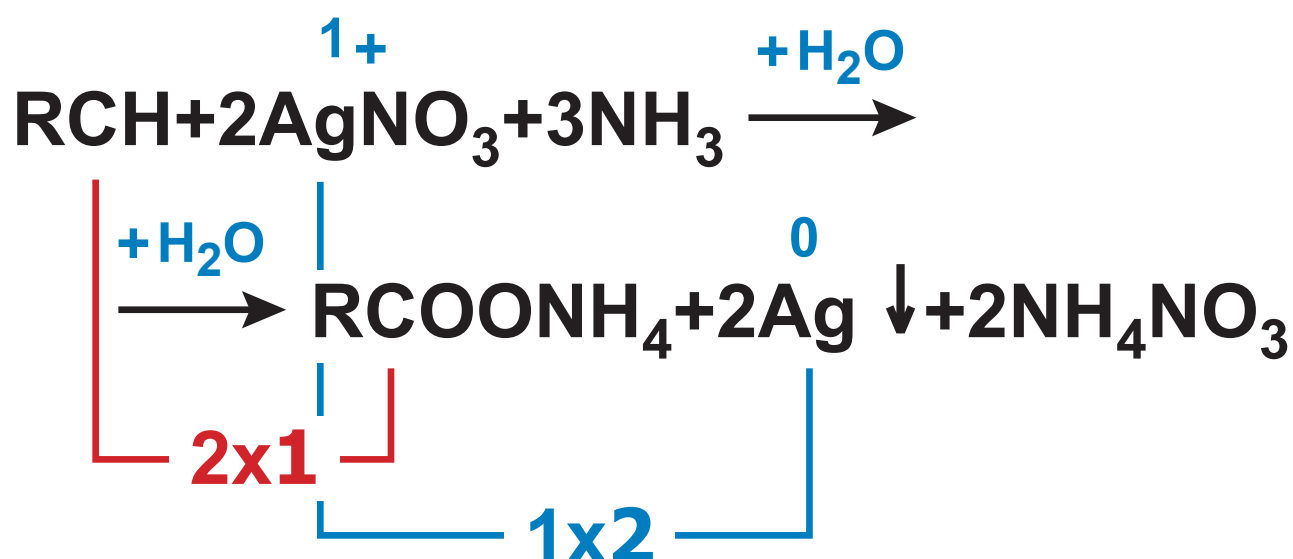


Η συνολική αύξηση Α.Ο. του (COONa)<sub>2</sub> είναι 2, καθώς το άλας χάνει κατά την αντίδραση 2 άτομα Na.



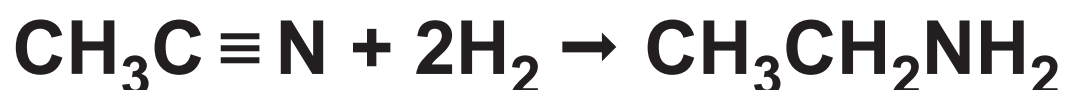


**στ. Οξείδωση RCHO σε RCOOH  
(που δημιουργεί RCOONH<sub>4</sub>) με  
αμμωνιακό διάλυμα AgNO<sub>3</sub>.**



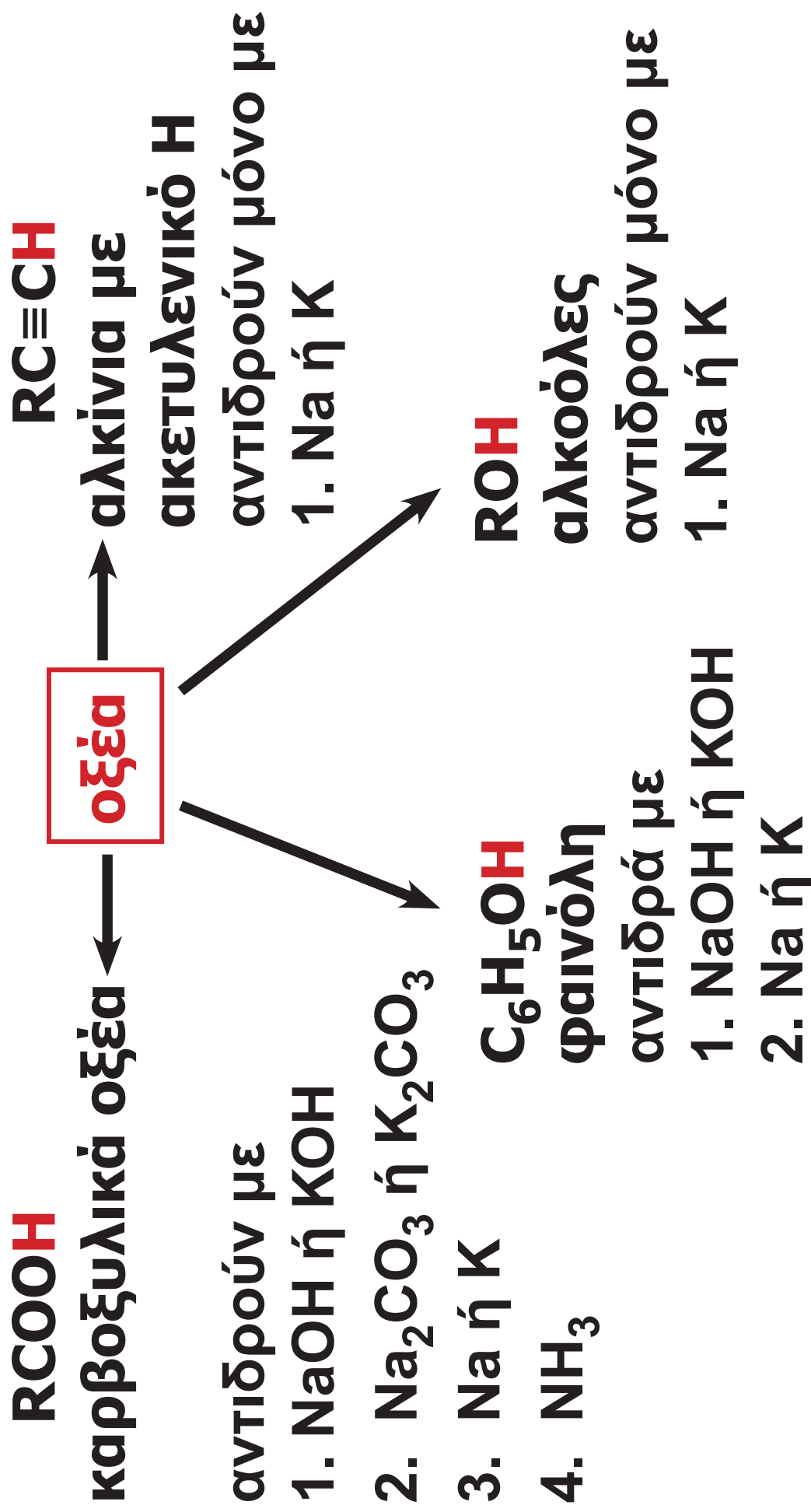
### **3. Αντιδράσεις αναγωγής οργανικών ενώσεων**

Στις αντιδράσεις αυτές μπορούν να ενταχθούν οι αντιδράσεις προσθήκης με υδρογόνο των αλκενίων, αλκινίων, αλδεϋδών, κετονών και νιτριλίων, π.χ.



## Αντιδράσεις οξέων - βάσεων

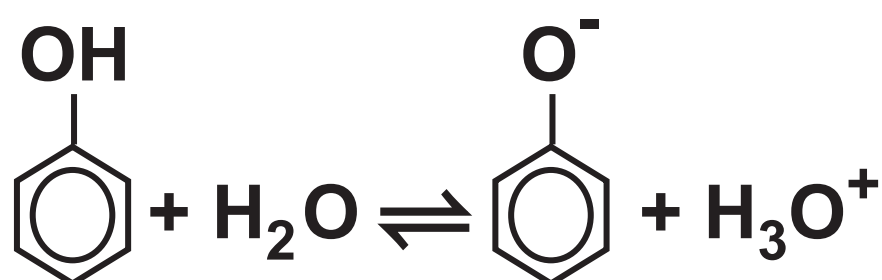
Να θυμίσουμε, με βάση τις αντιλήψεις των Brønsted - Lowry, οξέα είναι οι δότες πρωτονίων, ενώ βάσεις οι δέκτες πρωτονίων. Τα οξέα διαφέρουν ως προς την ικανότητά τους να προσφέρουν πρωτόνια. Τα ισχυρά οξέα αντιδρούν σχεδόν ποσοτικά με το νερό, ενώ τα ασθενή αντιδρούν πολύ λίγο. Η ισχύς των οξέων εκφράζεται με βάση τη σταθερά ισορροπίας,  $K_a$ , η οποία εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Να θυμίσουμε, τέλος, ότι όσο πιο ισχυρό είναι ένα οξύ τόσο ασθενής είναι η συζυγής βάση. Χαρακτηριστικές οργανικές ενώσεις με ιδιότητες οξέων είναι:



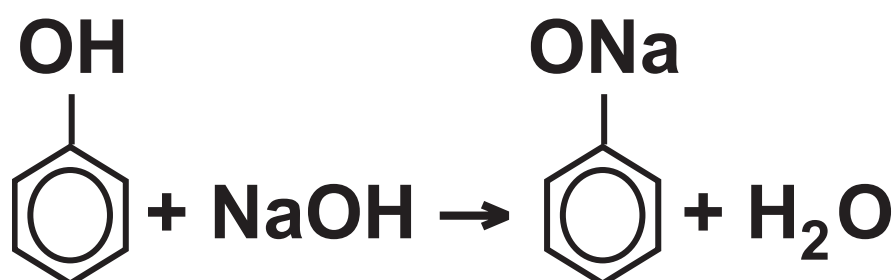
Η ισχύς των οξέων ακολουθεί το σχήμα:



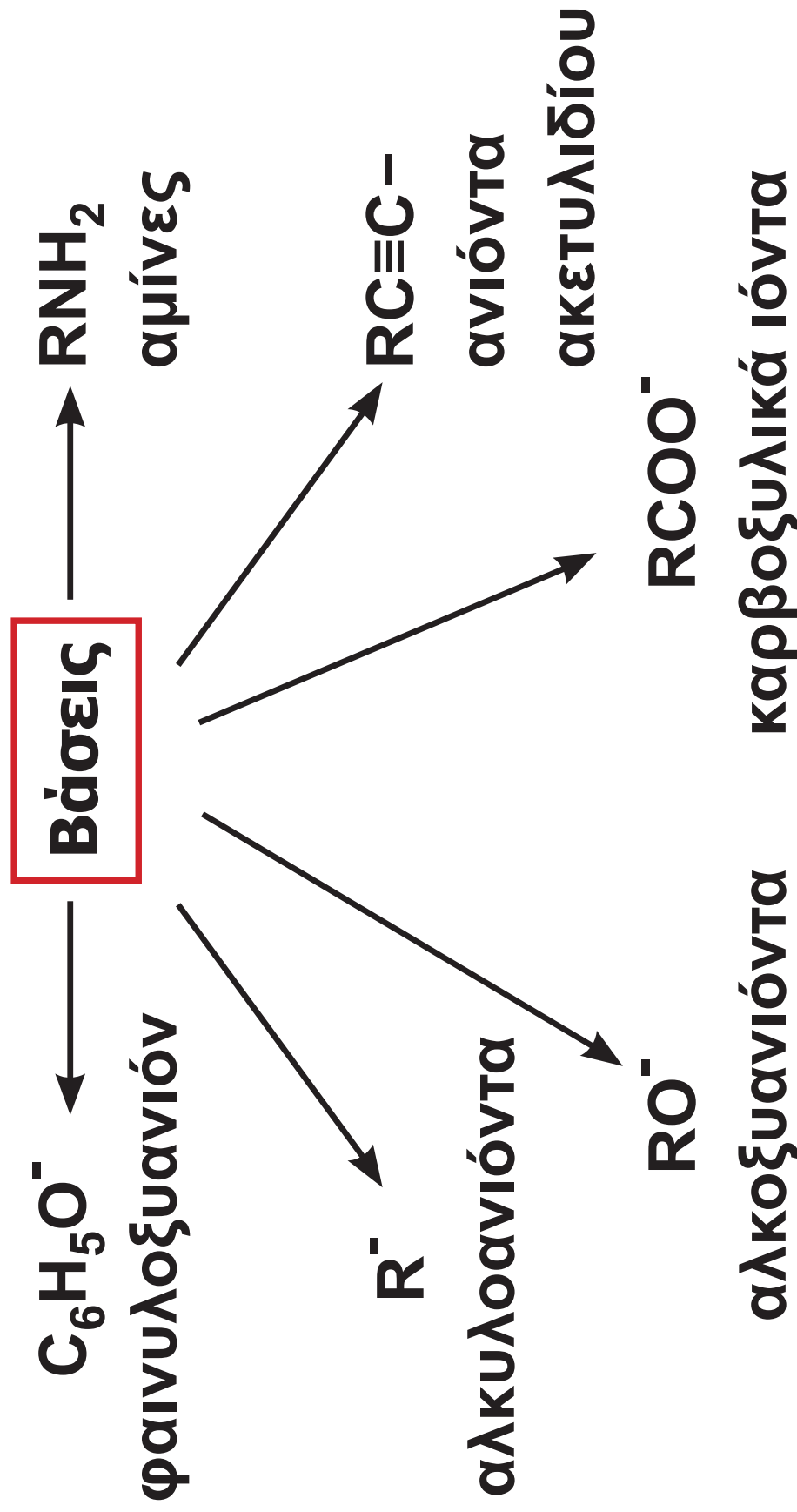
Από τα παραπάνω οξέα, μεγαλύτερη ισχύ από το νερό έχουν μόνο τα καρβοξυλικά οξέα και οι φαινόλες. Για τις ενώσεις αυτές μπορούμε να γράψουμε τις αντιδράσεις ιοντισμού τους.



Συνέπεια αυτών είναι η αντίδρασή τους με βασικά διαλύματα



# Οργανικές βάσεις κατά Brønsted - Lowry είναι:





## Μερικοί μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων

Μερικές οργανικές αντιδράσεις είναι απλές και προχωρούν σε ένα στάδιο. Οι περισσότερες όμως οργανικές αντιδράσεις είναι πολύπλοκες και συντελούνται με μια σειρά ενδιάμεσων σταδίων. Στα ενδιάμεσα αυτά στάδια σχηματίζονται ενδιάμεσα προϊόντα (E) τα οποία καταναλίσκονται σε επόμενα στάδια.

Για παράδειγμα η αντίδραση:

$A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$  μπορεί να συντελεστεί σε δύο βήματα:



όπου E ενδιάμεσο προϊόν.

Η σειρά αυτών των ενδιάμεσων σταδίων αποτελεί το μηχανισμό

της αντίδρασης. Πριν προχωρήσουμε στην περιγραφή των μηχανισμών των αντιδράσεων, είναι απαραίτητο να αναφέρουμε ορισμένα στοιχεία σχετικά με τη σχάση και το σχηματισμό των μορίων.

## Είδη σχάσης / σχηματισμού μορίων

Όλες οι αντιδράσεις συνίστανται στη μετατροπή μορίων σε νέα μόρια. Η μετατροπή αυτή γίνεται με το σπάσιμο (σχάση) δεσμών και τη δημιουργία νέων δεσμών.

Σε έναν απλό ομοιοπολικό δεσμό υπάρχει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων που ανήκει σε δύο άτομα. Για παράδειγμα, στο μόριο του HCl

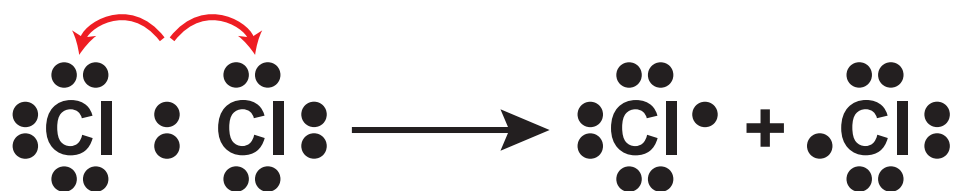




Η διάσπαση ή ο σχηματισμός ενός ομοιοπολικού δεσμού μπορεί να γίνει με δύο τρόπους.

## α. Ομολυτική σχάση / ομογονικός σχηματισμός δεσμού

- Στην ομολυτική σχάση κάθε άτομο παίρνει ένα ηλεκτρόνιο του κοινού ζεύγους και προκύπτουν δύο ουδέτερα άτομα. Π.χ.

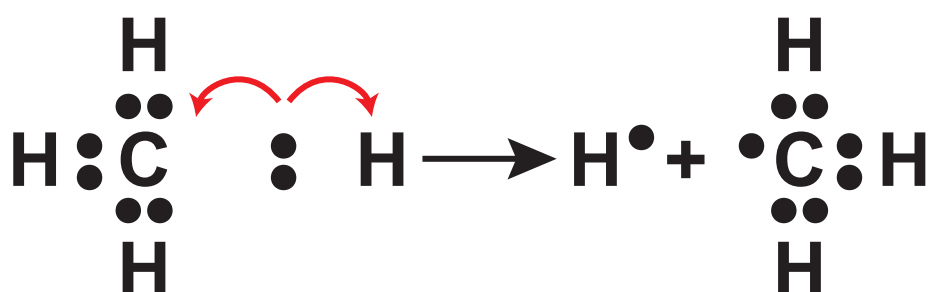


Αυτά τα δύο ουδέτερα άτομα είναι πολύ δραστικά και ονομάζονται ρίζες (ή ελεύθερες ρίζες).

- Ρίζα (ή ελεύθερη ρίζα) είναι ένα χημικό είδος (άτομο ή συγκροτήματα ατόμων) που περιέχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους

και συνεπώς διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε κάποιο τροχιακό της.

Αυτή η συμμετρική διάσπαση ενός δεσμού που οδηγεί σε ρίζες ονομάζεται ομολυτική σχάση. Άλλο παράδειγμα ομολυτικής σχάσης είναι η διάσπαση του μορίου του μεθανίου  $\text{CH}_4$ , σύμφωνα με το σχήμα:



ρίζα υδρογόνου ή  
άτομο υδρογόνου

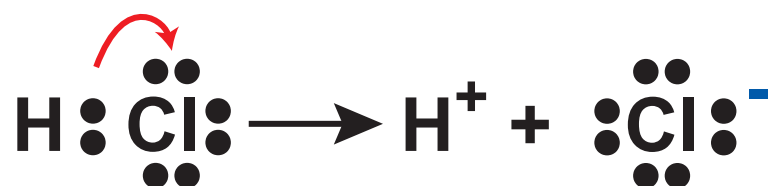
ρίζα μεθυλίου

- Ομογονικός ονομάζεται ο σχηματισμός δεσμού μέσω ριζών, όπου κάθε αντιδρών προσφέρει ένα ηλεκτρόνιο.

- Οι αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα ομολυτική σχάση και ομογονικός σχηματισμός δεσμών ονομάζονται αντιδράσεις ριζών.

## β. Ετερολυτική σχάση / Ετερογονικός σχηματισμός δεσμού

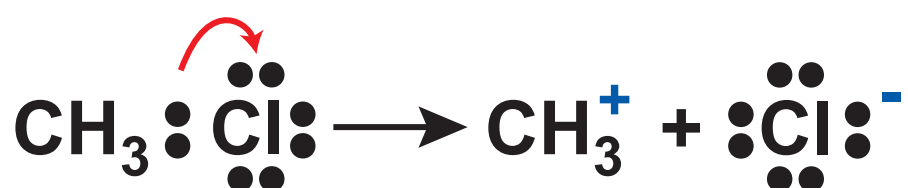
Στο μόριο του HCl ο δεσμός του H-Cl είναι έντονα πολωμένος, γι' αυτό η σχέση του δεσμού ακολουθεί κατά προτίμηση το σχήμα:



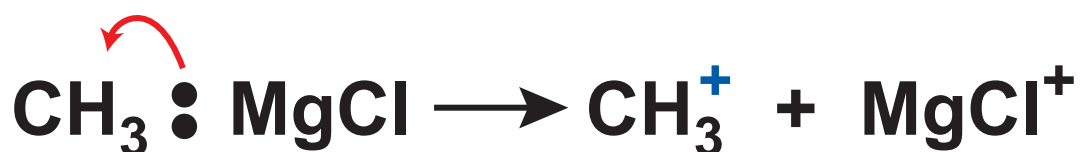
Το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων καταλήγει, δηλαδή, στο χλώριο που είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το υδρογόνο και αυτή η μορφή σχέσης ονομάζεται ετερολυτική. Συμπερασματικά, στην ετερολυτική σχάση

το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων καταλήγει στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο με αποτέλεσμα το σχηματισμό ιόντων.

Για παράδειγμα, στην ετερολυτική σχάση του  $\text{CH}_3\text{Cl}$  έχουμε:



Το ιόν  $\text{CH}_3^+$  που είναι φορτισμένο θετικά χαρακτηρίζεται καρβοκατιόν. Με την ίδια λογική η ετερολυτική σχάση του  $\text{CH}_3\text{MgCl}$ :



οδηγεί στο σχηματισμό του ιόντος  $\text{CH}_3^-$  το οποίο χαρακτηρίζεται καρβανιόν.

- Τα καρβοκατιόντα ονομάζονται με βάση την ονομασία των αλκυλίων και την κατάληξη -κατιόν, π.χ.  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$  αιθυλοκατιόν.

- Καρβοκατιόντα είναι οργανικά κατιόντα τα οποία περιέχουν ένα ανθρακοάτομο που έχει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς (έξι ηλεκτρόνια) και φορτίο +1.

- Καρβανιόντα είναι οργανικά ανιόντα τα οποία περιέχουν ένα ανθρακοάτομο που έχει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς και ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (οκτώ ηλεκτρόνια) και φορτίο -1.

- Τα καρβανιόντα ονομάζονται με βάση την ονομασία των αλκυλίων και την κατάληξη -ανιόν, π.χ.  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$  αιθυλοανιόν.

Τόσο τα καρβοκατιόντα, όσα και τα καρβανιόντα είναι ασταθέστατα και τα συναντάμε μόνο ως ενδιάμεσα βραχύβια σωματίδια ενδιάμεσων σταδίων μιας αντίδρασης.

Οι αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα ετερολυτική σχάση ονομάζονται πολικές αντιδράσεις. Οι πολικές αντιδράσεις αποτελούν το πιο συνηθισμένο είδος αντιδράσεων στην οργανική χημεία.

## Ηλεκτρονιόφιλα και πυρηνόφιλα

- Ηλεκτρονιόφιλα είναι αντιδραστήρια που είναι «φιλικά» προς τα ηλεκτρόνια, περιέχουν δηλαδή κάποιο ηλεκτρονιακά φτωχό άτομο που μπορεί να σχηματίσει νέο δεσμό αποδεχόμενο την προσφορά ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από κάποιο αντιδραστήριο που διαθέτει ένα ηλεκτρονιακά πλούσιο άτομο (πυρηνόφιλο).

Για παράδειγμα τα καρβανιόντα είναι πυρηνόφιλα, ενώ τα καρβοκατιόντα είναι ηλεκτρονιόφιλα.

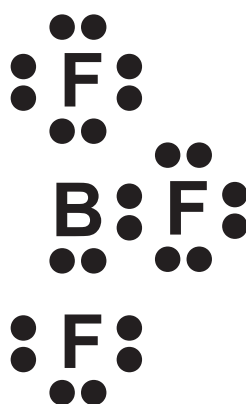
Οι όροι ηλεκτρονιόφιλα και πυρηνόφιλα δεν αναφέρονται μόνο σε ιόντα, αλλά και σε μόρια που περιέχουν περιοχές με περίσσεια αρνητικού φορτίου ή θετικού φορτίου. Π.χ.

Η αμμωνία  $\text{NH}_3$ :



που έχει περιοχή περίσσειας αρνητικών φορτίων είναι πυρηνόφιλο αντιδραστήριο.

Το  $\text{BF}_3$



που έχει περιοχή με έλλειμμα αρνητικών φορτίων, δηλαδή ουσιαστικά με περίσσεια θετικών φορτίων, είναι ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.



- Χαρακτηριστικά παραδείγματα ηλεκτρονιόφιλων:



- Χαρακτηριστικά παραδείγματα πυρηνόφιλων:



## Ταξινόμηση αντιδράσεων με βάση το μηχανισμό τους

Για τις βασικές κατηγορίες αντιδράσεων μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

	Προσθήκη	Υποκατάσταση
Πυρηνόφιλη	✓	✓
Ηλεκτρονιόφιλη	✓	✓
Ελευθέρων ριζών		✓

226 / 296

Μετά από όσα αναφέραμε, θα προσπαθήσουμε με απλό τρόπο να περιγράψουμε μερικούς χαρακτηριστικούς μηχανισμούς οργανικών αντιδράσεων.

## Θεωρία Lewis για τα οξέα - βάσεις

Πολλές αντιδράσεις της Οργανικής Χημείας θεωρούνται αντιδράσεις οξέων - βάσεων σύμφωνα με τη θεωρία του Lewis, η οποία ορίζει ως οξύ: δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων και βάση: δότης ζεύγους ηλεκτρονίων.

### α. Αντιδράσεις υποκατάστασης μέσω ριζών

Χαρακτηριστικό παράδειγμα υποκατάστασης με ρίζες είναι η χλωρίωση του μεθανίου.

Η αντίδραση αυτή δε γίνεται στο σκοτάδι, καθώς απαιτείται μια ελάχιστη ενέργεια για την ομολυτική

**227 / 296 - 297**

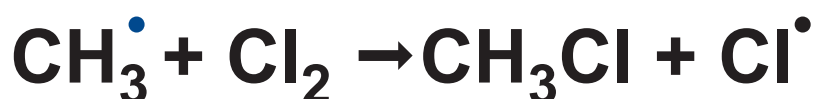
σχάση του μορίου του χλωρίου (Cl-Cl).

Ο μηχανισμός αυτής της αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί με τα ακόλουθα στάδια.

**Έναρξη αντίδρασης:**



**Διάδοση της αντίδρασης:**



Οι δύο προηγούμενες αντιδράσεις επαναλαμβάνονται δημιουργώντας έναν αυτοσυντηρούμενο κύκλο αντιδράσεων (αλυσιδωτή αντίδραση).

## Τερματισμός της αντίδρασης:

Περιστασιακά δύο ρίζες μπορούν να συγκρουστούν και να σχηματίσουν ένα σταθερό προϊόν. Κατ' αυτό τον τρόπο η αλυσιδωτή αντίδραση αναστέλλεται. Οι παρακάτω αντιδράσεις αποτελούν τα πιο πιθανά στάδια τερματισμού της αντίδρασης:



Το αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός κυρίως χλωρομεθανίου και μικρής ποσότητας αιθανίου. Στη συνέχεια προχωρά η αντίδραση και σχηματίζονται:

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  διχλωρομεθάνιο ή μεθυλενο-  
χλωρίδιο

$\text{CHCl}_3$  τριχλωρομεθάνιο ή χλωρο-  
φόρμιο

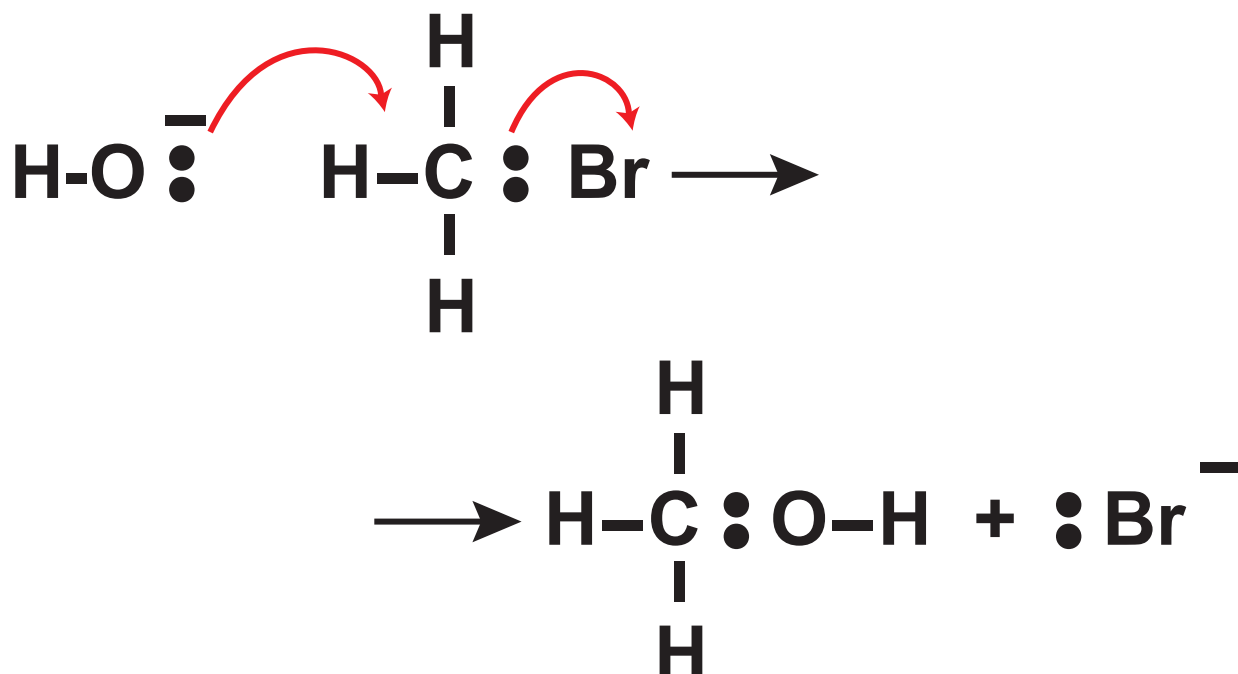
$\text{CCl}_4$  τετραχλωρομεθάνιο ή τετρα-  
χλωράνθρακας

## **β. Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υπο- κατάστασης**

Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση μπο-  
ρεί να γίνει με δύο διαφορετικούς  
μηχανισμούς.

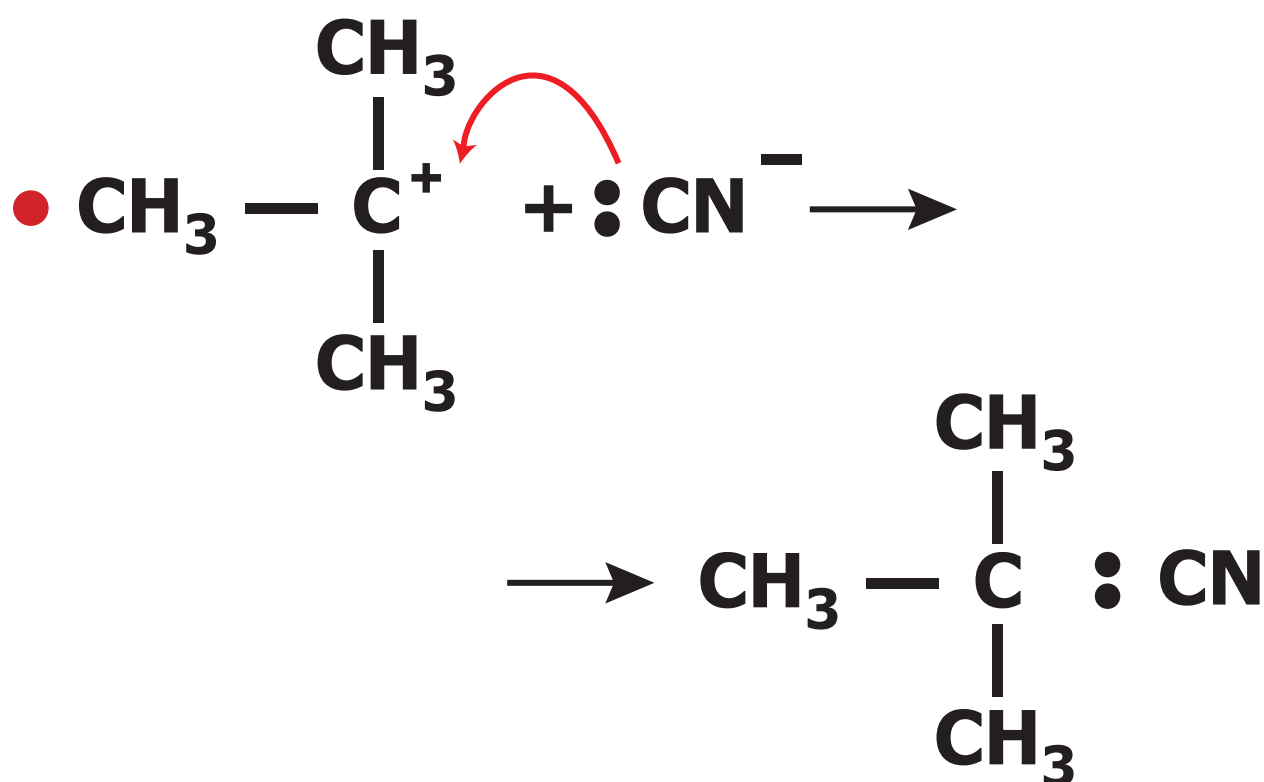
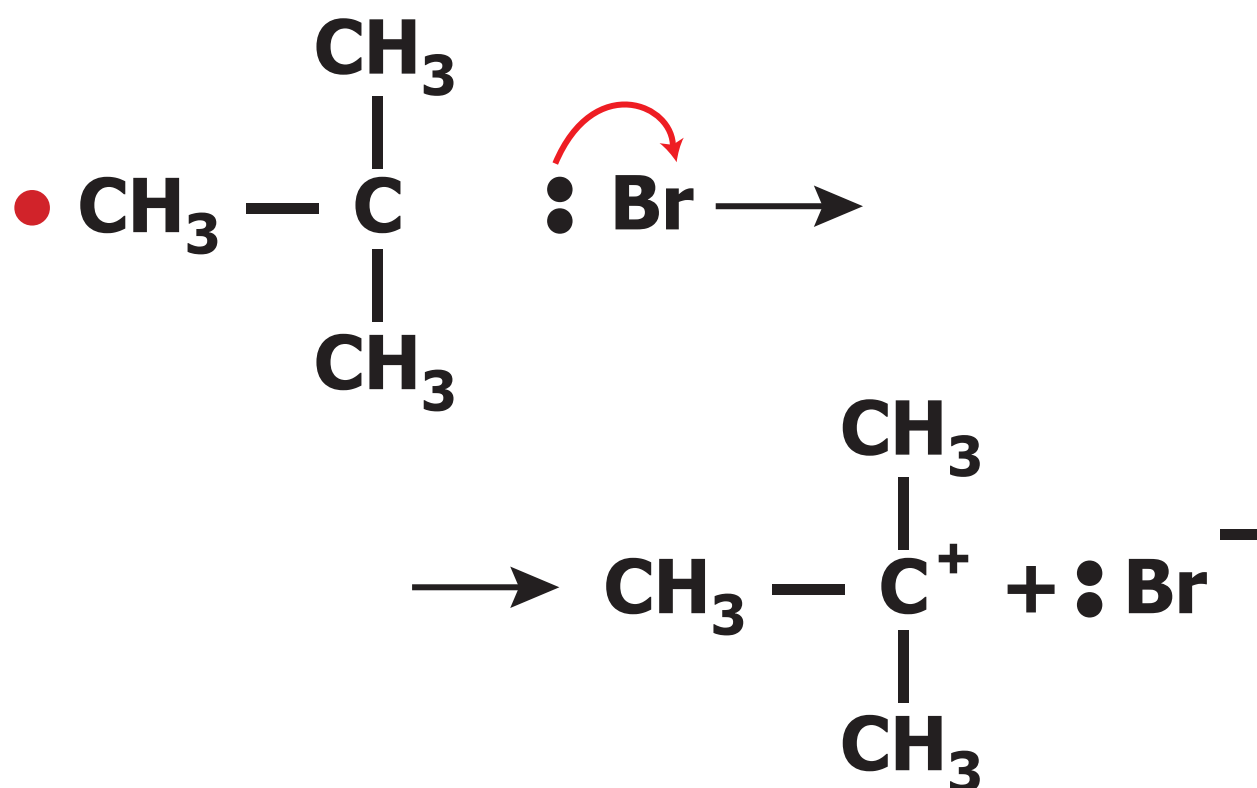
Ο πρώτος περιλαμβάνει ένα στάδιο  
και ονομάζεται μηχανισμός  $\text{S}_\text{N}2$ . Το  
εισερχόμενο πυρηνόφιλο πλησιάζει  
από μια κατεύθυνση  $180^\circ$  σε σχέση  
με το ανιόν του αλογόνου που απο-  
χωρεί, με συνέπεια την αναστροφή  
της στερεοχημείας του άνθρακα.

Π.χ. η υποκατάσταση  $\text{OH}^-$  (πυρηνόφιλο) σε  $\text{CH}_3\text{Br}$ :



Ο δεύτερος ονομάζεται μηχανισμός  $\text{S}_{\text{N}}1$  και περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια. Πρώτα, γίνεται η διάσπαση του αντιδρώντος και σχηματισμός του καρβοκατιόντος (το στάδιο αυτό καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης) και στη συνέχεια επιδρά το πυρηνόφιλο στο καρβοκατιόν. Π.χ. η υποκατάσταση του  $\text{CN}^-$  (πυρηνόφιλο) σε  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ :

231 / 297 - 298



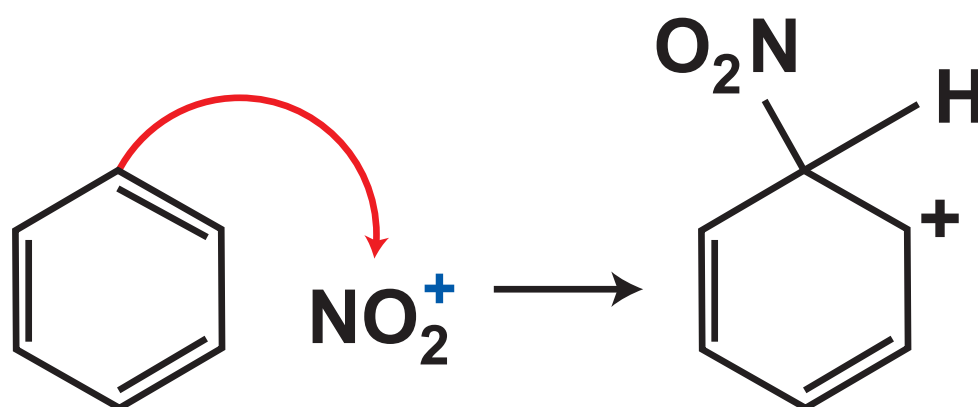


## γ. Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης

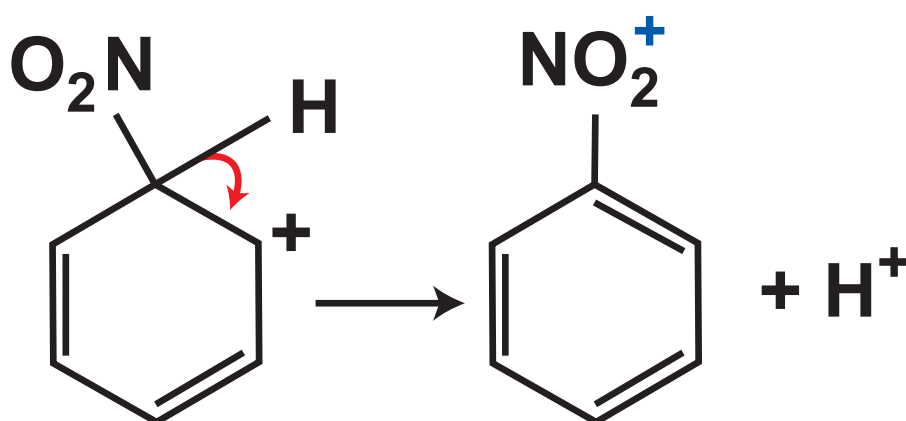
Παράδειγμα φέρνουμε τη νίτρωση βενζολίου με μίγμα νιτρικού οξέος και θειικού οξέος:



Ο βενζολικός δακτύλιος με τα έξι π ηλεκτρόνια σε κυκλικό συζυγιακό σύστημα έχει αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα και προσβάλλει το ηλεκτρονιόφιλο  $\text{NO}_2^+$ , σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν:



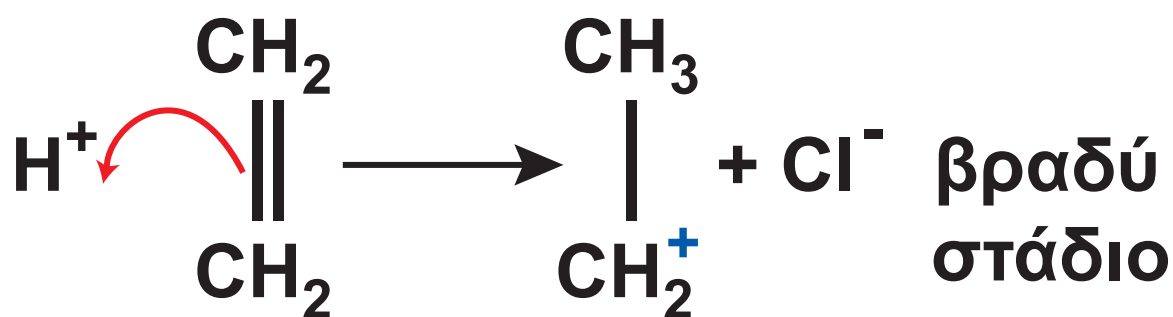
Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν χάνει ένα πρωτόνιο και σχηματίζεται το ουδέτερο προϊόν υποκατάστασης, καθώς δύο ηλεκτρόνια από το δεσμό C-H μετακινούνται προς το νέο αρωματικό δακτύλιο:



## δ. Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη

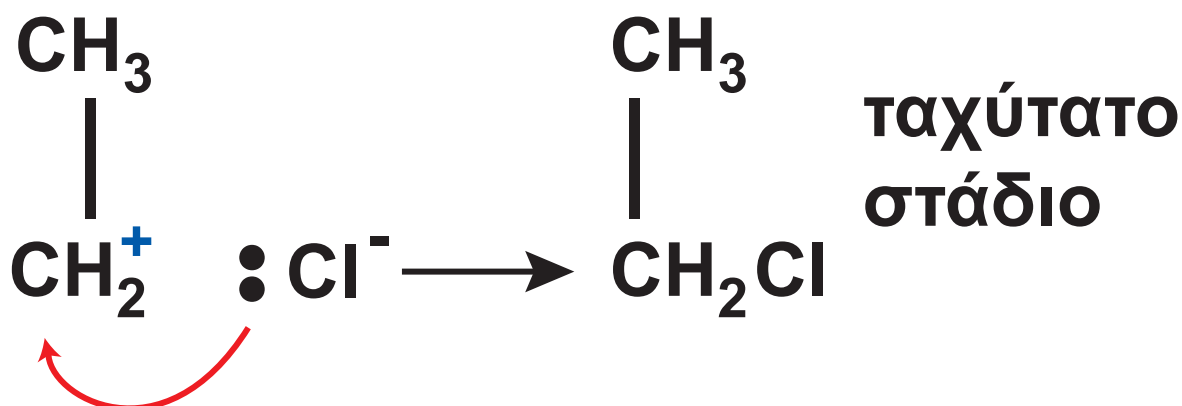
Χαρακτηριστικό παράδειγμα ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης αποτελεί η προσθήκη υδραλογόνου σε αλκένιο, π.χ. η προσθήκη HCl σε αιθυλένιο CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>. Ο μηχανισμός της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης περιλαμβάνει δύο στάδια:

Κατ' αρχάς το HCl είναι ισχυρό οξύ και συνεπώς είναι ισχυρός δότης πρωτονίων ( $H^+$ ). Το πρωτόνιο ως θετικό φορτισμένο (ηλεκτρονιόφιλο) προσβάλλεται από τα π- ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού, οπότε σχηματίζεται ένας νέος δεσμός σ C-H, ενώ το άλλο άτομο άνθρακα αποκτά θετικό φορτίο, δηλαδή σχηματίζεται καρβοκατιόν.



Το πρώτο αυτό στάδιο, της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης, είναι το αργό, το δύσκολο στάδιο, και η ταχύτητά του ελέγχει την ταχύτητα της

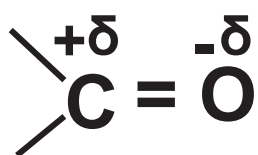
συνολικής αντίδρασης. Γι' αυτό και συνολικά η αντίδραση χαρακτηρίζεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη. Στο δεύτερο στάδιο το  $\text{Cl}^-$  προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στο θετικά φορτισμένο άτομο του άνθρακα, σχηματίζοντας ένα σ-δεσμό  $\text{C-Cl}$ , που αντιδρά ταχύτατα με το αρνητικά φορτισμένο  $\text{Cl}^-$ .



## ε. Πυρηνόφιλη προσθήκη

Στο διπλό δεσμό  $> \text{C} = \text{O}$  των καρβονυλικών ενώσεων ο ένας δεσμός

είναι σ (σίγμα) και ο άλλος είναι π (πι). Ο δεσμός όμως αυτός, σε αντίθεση με το διπλό δεσμό C = C των αλκενίων, είναι έντονα πολωμένος, σύμφωνα με το σχήμα:

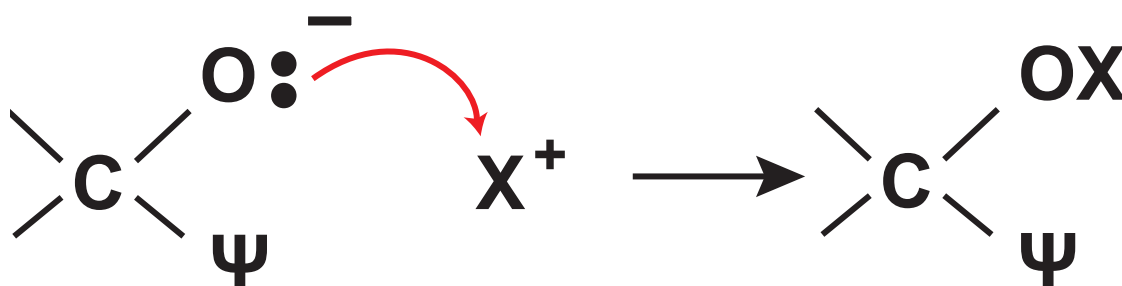
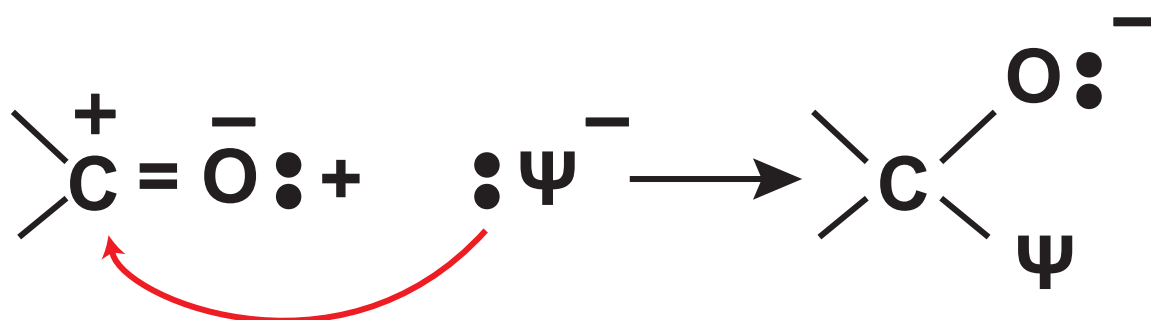


Η μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους προς το άτομο του οξυγόνου καθιστά το άτομο του C προσφιλές στα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Κατά την αντίδραση το πυρηνόφιλο προσβάλλει το άτομο του C, διασπά τον π (πι) δεσμό, ενώ στη συνέχεια το θετικό φορτισμένο μέρος του προστιθέμενου αντιδραστηρίου ενώνεται με το καρβονυλικό οξυγόνο.

δ+    δ-

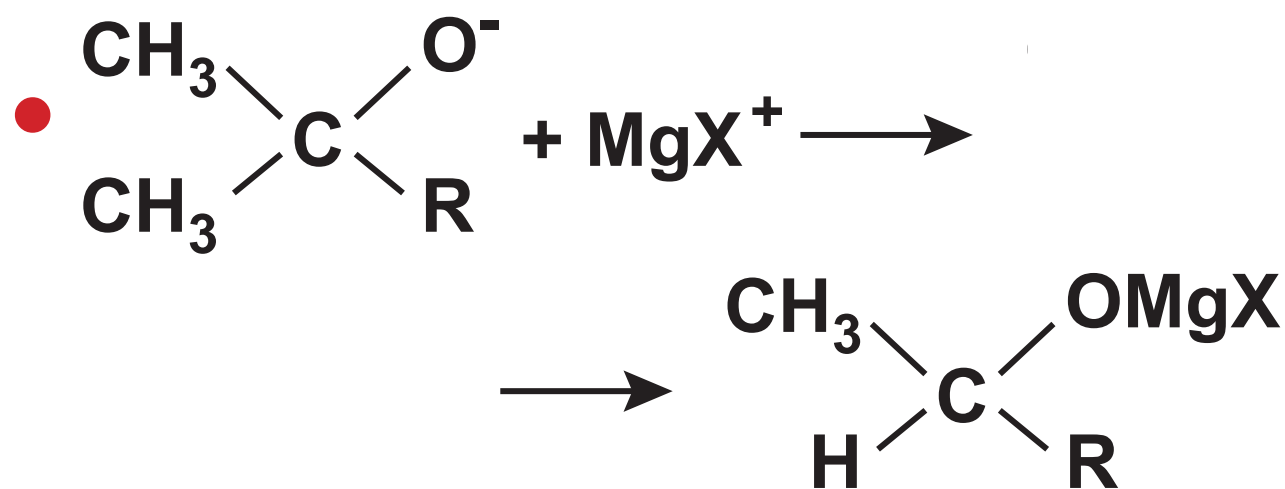
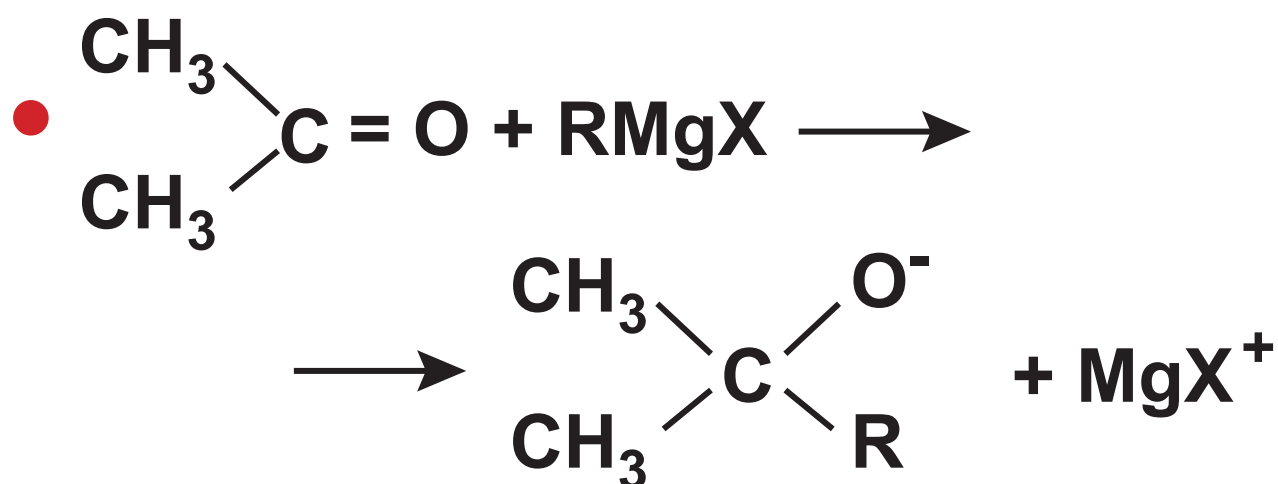
Αν παραστήσουμε με X – Ψ το σώμα που προστίθεται στην

καρβονυλική ένωση, έχουμε:





Αν το  $X - \Psi$  είναι  $\overset{\delta-}{R}(\overset{\delta+}{MgX})$ , έχουμε





# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ 9ου ΤΟΜΟΥ

## 7 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

- 7.1** Δομή οργανικών ενώσεων - Διπλός και τριπλός δεσμός - Επαγωγικό φαινόμενο..... 13
- 7.2** Στερεοϊσομέρεια (εναντιομέρεια και διαστερομέρεια) ..... 62
- 7.3** Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων και μερικοί μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων ..... 129





**Βάσει του ν. 3966/2011 τα διδακτικά βιβλία του Δημοτικού, του Γυμνασίου, του Λυκείου, των ΕΠΑ.Λ. και των ΕΠΑ.Σ. τυπώνονται από το ΙΤΥΕ - ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ και διανέμονται δωρεάν στα Δημόσια Σχολεία. Τα βιβλία μπορεί να διατίθενται προς πώληση, όταν φέρουν στη δεξιά κάτω γωνία του εμπροσθόφυλλου ένδειξη «ΔΙΑΤΙΘΕΤΑΙ ΜΕ ΤΙΜΗ ΠΩΛΗΣΗΣ». Κάθε αντίτυπο που διατίθεται προς πώληση και δεν φέρει την παραπάνω ένδειξη θεωρείται κλεψίτυπο και ο παραβάτης διώκεται σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 7 του νόμου 1129 της 15/21 Μαρτίου 1946 (ΦΕΚ 1946,108, Α').**

**Απαγορεύεται η αναπαραγωγή οποιουδήποτε τμήματος αυτού του βιβλίου, που καλύπτεται από δικαιώματα (copyright), ή η χρήση του σε οποιαδήποτε μορφή, χωρίς τη γραπτή άδεια του Υπουργείου Παιδείας, Έρευνας και Θρησκευμάτων / ΙΤΥΕ - ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ.**