

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ
Ενδιάμεσα Αντιδράσεων
&
Ταξινόμηση Αντιδράσεων

Μηχανισμοί και Ώθηση Ηλεκτρονίων με Βέλη

Χρησιμοποιούνται τα βέλη για να δείξουμε πώς κινούνται τα ηλεκτρόνια όταν διασπώνται και σχηματίζονται οι δεσμοί. Θα είναι πολύ χρήσιμο να μάθει κανείς καλά τη σχεδίαση σωστών ωθήσεων ηλεκτρονίων με βέλη.

Υπάρχουν τέσσερις βασικοί τρόποι που τα ηλεκτρόνια κινούνται στις ιοντικές αντιδράσεις:

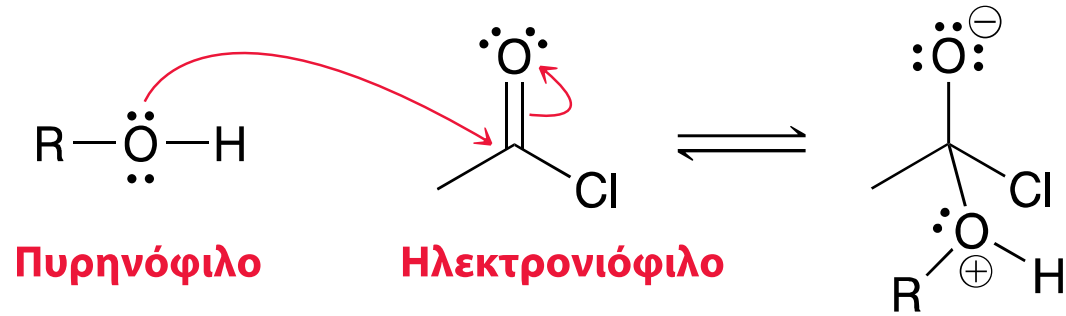
- 1. Πυρηνόφιλη προσβολή**
- 2. Απομάκρυνση αποχωρούσας ομάδας**
- 3. Μεταφορές πρωτονίου (Οξύ/Βάση)**
- 4. Αναδιατάξεις ανθρακικού σκελετού**

Όταν αναγνωρίζεται μια πυρηνόφιλη θέση και μία ηλεκτρονιόφιλη θέση, το βέλος δείχνει το πυρηνόφιλο που προσβάλλει το ηλεκτρονιόφιλο.



Η ουρά του βέλους ξεκινά από τα ηλεκτρόνια (- φορτίο).
Η κεφαλή του βέλους καταλήγει σε έναν πυρήνα (+ φορτίο).
Τα ηλεκτρόνια καταλήγουν να διαμοιράζονται αντί να μεταφέρονται.

Η **πυρηνόφιλη προσβολή** μπορεί να φαίνεται ότι συμβαίνει σε δύο στάδια.

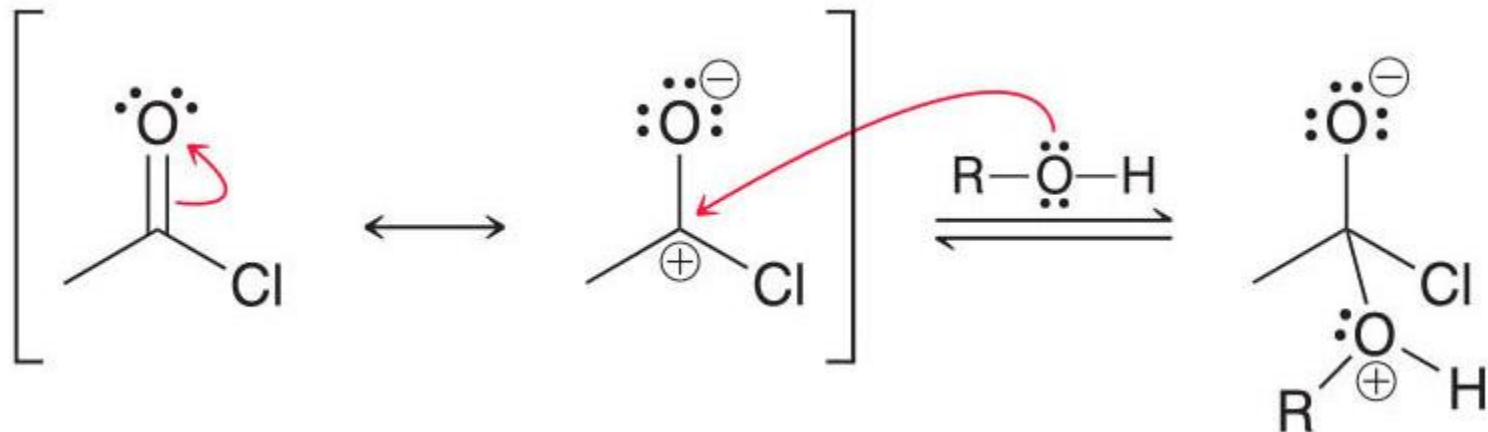


Η αλκοόλη είναι το πυρηνόφιλο σε αυτό το παράδειγμα.

Προσβάλλει τον άνθρακα με το $\delta+$ φορτίο.

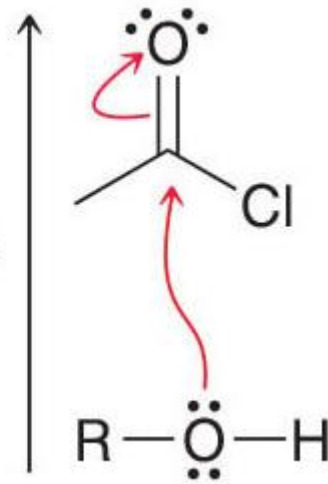
Το δεύτερο βέλος δείχνει τη ροή των ηλεκτρονίων.

Το δεύτερο βέλος θα μπορούσε να είναι ένα βέλος δομής συντονισμού:

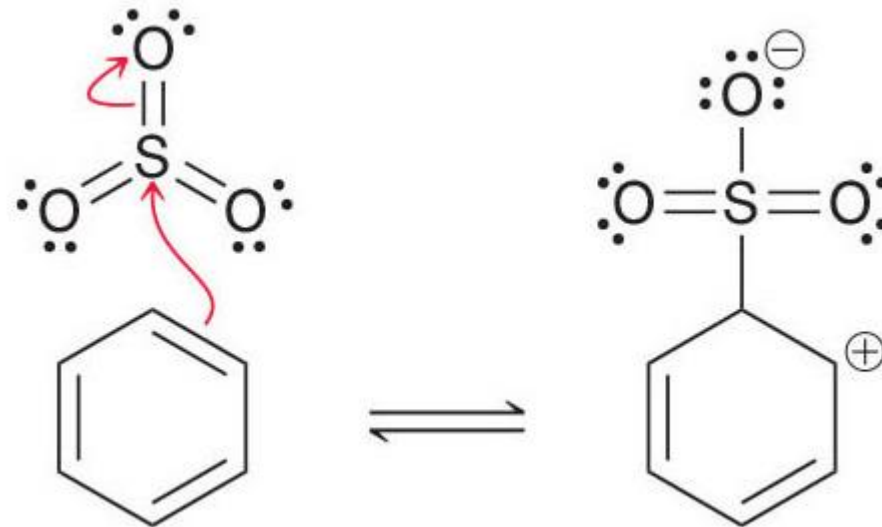


Πυρηνόφιλη προσβολή

Η ηλεκτρονιακή
πυκνότητα ωθείται
προς το οξυγόνο

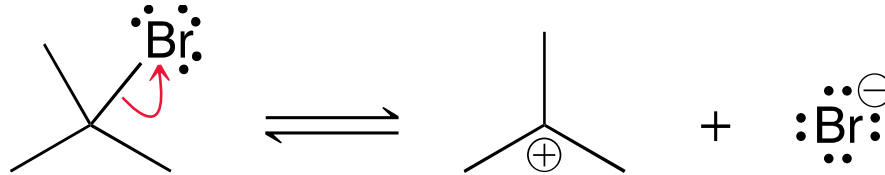


Οι π δεσμοί συμπεριφέρονται σαν πυρηνόφιλα.

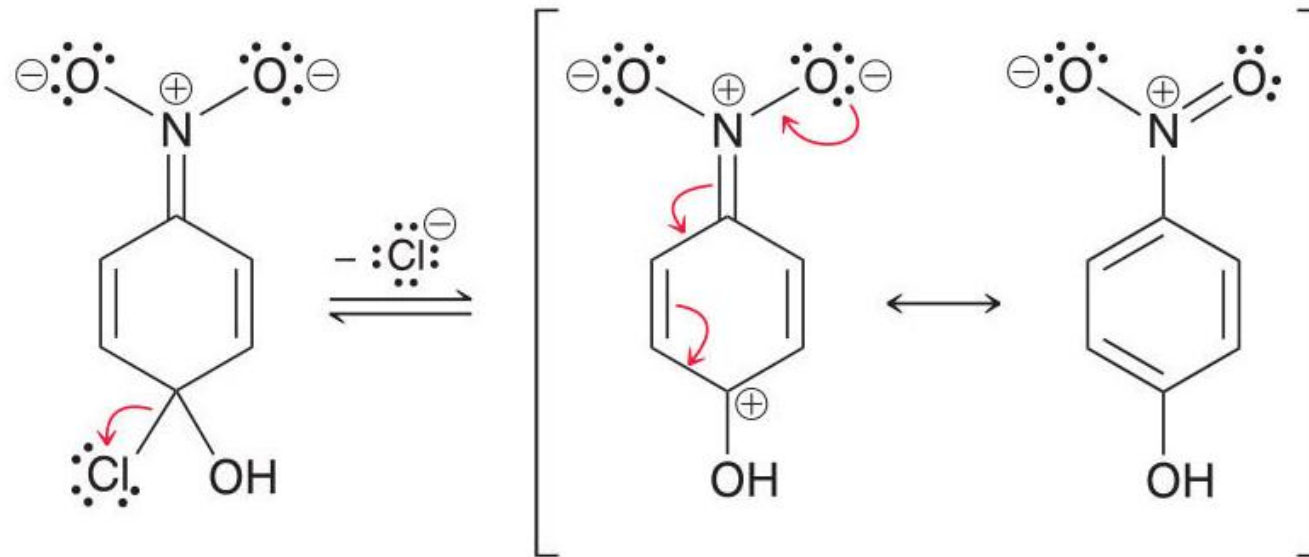


Απομάκρυνση αποχωρούσας ομάδας

Η απομάκρυνση μιας αποχωρούσας ομάδας συμβαίνει όταν ένας δεσμός διασπάται και ένα άτομο παίρνει ΚΑΙ ΤΑ ΔΥΟ ηλεκτρόνια:

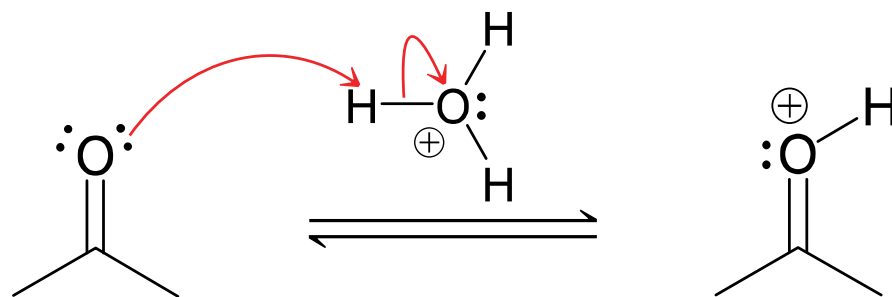


Βέλη συντονισμού

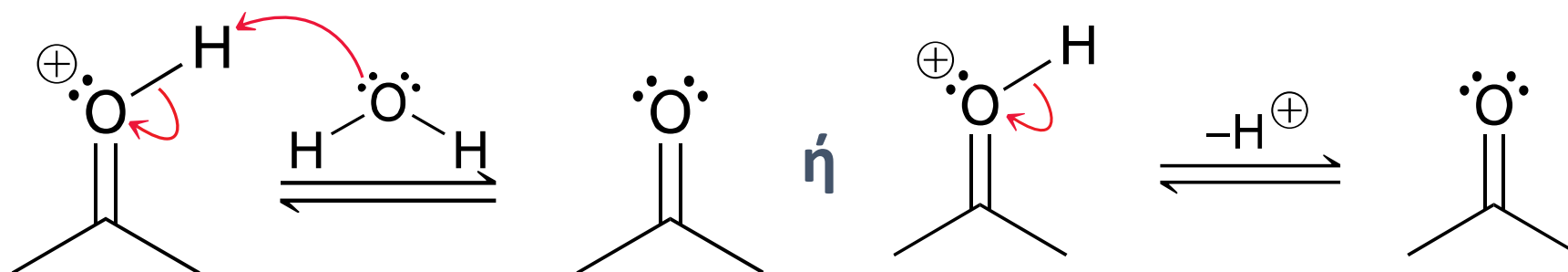


Μεταφορά Πρωτονίων

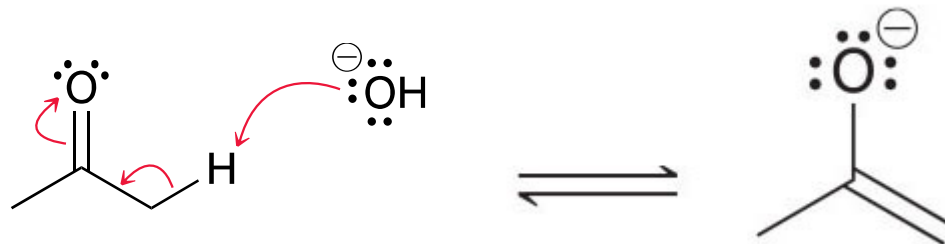
Μία βάση πρωτονιώνεται χρησιμοποιώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίων για να αποσπάσει ένα H^+ από το οξύ. Το οξύ διατηρεί το ζεύγος ηλεκτρονίων του.



Μια ομάδα μπορεί επίσης να αποπρωτονιωθεί (μερικές φορές καταγράφεται με το $-H^+$ πάνω στο βέλος της αντίδρασης).

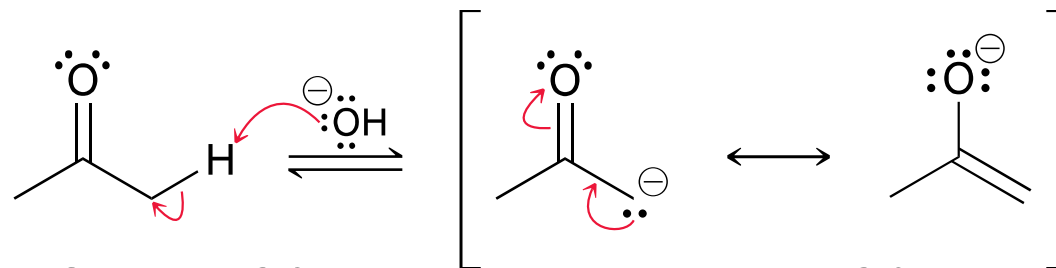


Πολλαπλά βέλη μπορεί να είναι απαραίτητα για να δείξουν την πλήρη ροή των ηλεκτρονίων όταν ανταλλάσσεται ένα πρωτόνιο.



Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται στο οξυγόνο της κετόνης

Τέτοια ροή ηλεκτρονίων μπορεί να θεωρηθεί και ως μεταφορά πρωτονίου μαζί με δομές συντονισμού.



Αυτά τα δύο κυρτά βέλη υποδεικνύουν τη μεταφορά πρωτονίου

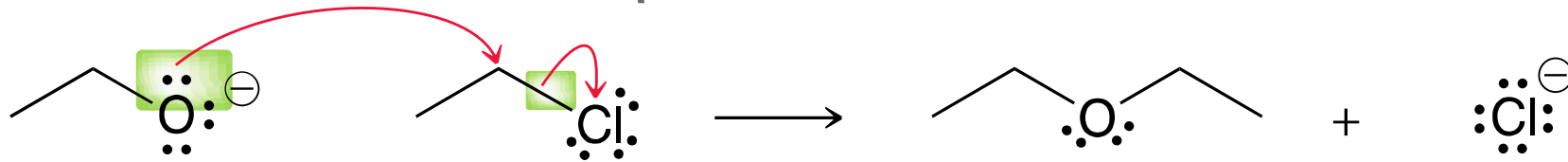
Αυτά τα κυρτά βέλη υποδεικνύουν συντονισμό

Κανόνες Σχεδίασης Κυρτών Βελών

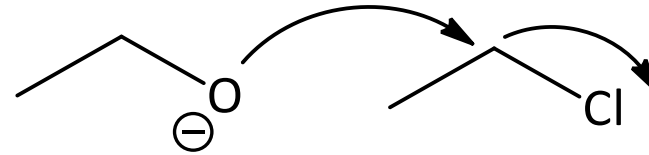
- Το βέλος ξεκινά από ΕΝΑ ΖΕΥΓΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ένα κοινό ζεύγος ή ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων) και όχι από ένα άτομο.

Σε μονήρες ζεύγος

Σε δεσμό



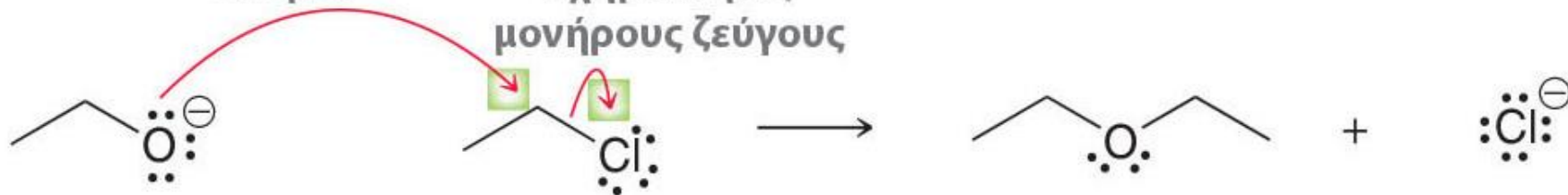
Λάθος:



- Το βέλος καταλήγει σε έναν ΠΥΡΗΝΑ (τα ηλεκτρόνια μετατρέπονται σε μονήρες ζεύγος) ή ανάμεσα σε δύο ΠΥΡΗΝΕΣ (τα ηλεκτρόνια μετατρέπονται σε δεσμό).

Σχηματισμός
δεσμού

Σχηματισμός
μονήρους ζεύγους



- Να αποφεύγεται να παραβιάζεται ο κανόνας της οκτάδας. ΠΟΤΕ μην παραχωρούνται στο C, N, O, ή F περισσότερα από 8 ηλεκτρόνια σθένους



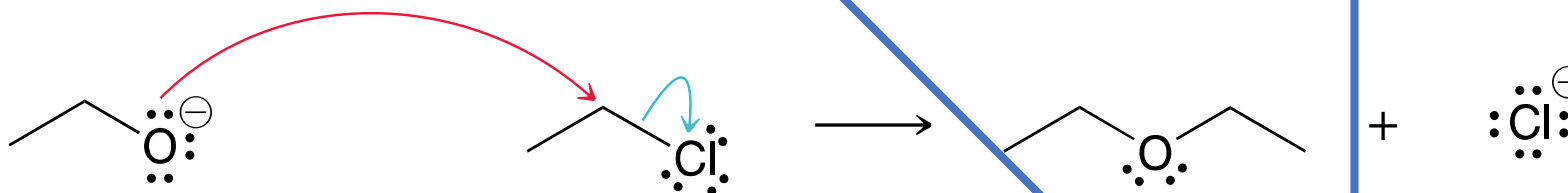
Παραβιάζει τον κανόνα της οκτάδας



Δεν παραβιάζει τον κανόνα της οκτάδας

- Να σχεδιάζονται βέλη που ακολουθούν τα 4 πρότυπα ώθησης ηλεκτρονίων που αναφέρθηκαν.

Πυρηνόφιλη προσβολή



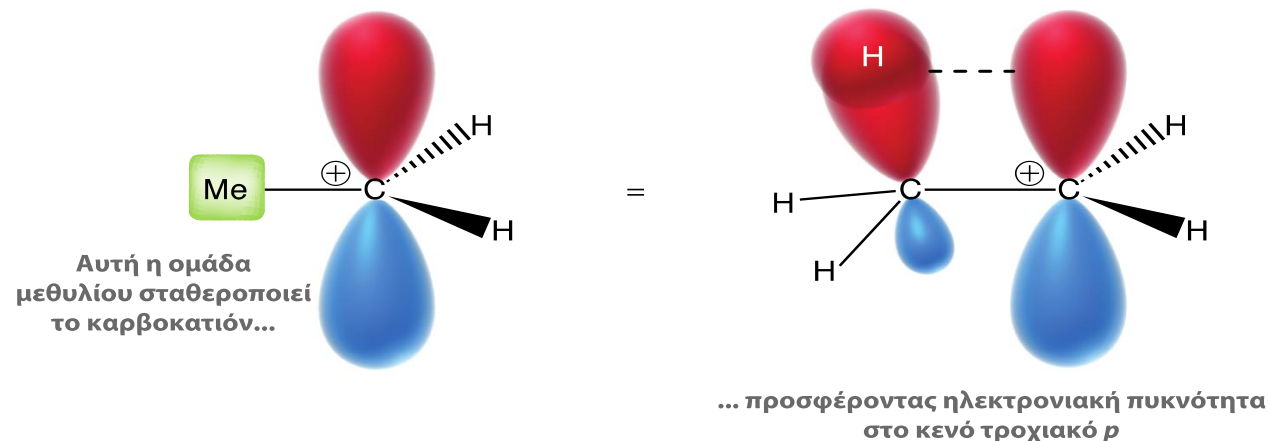
Απομάκρυνση αποχωρούσας ομάδας

- Να αποφεύγονται βέλη όπως:

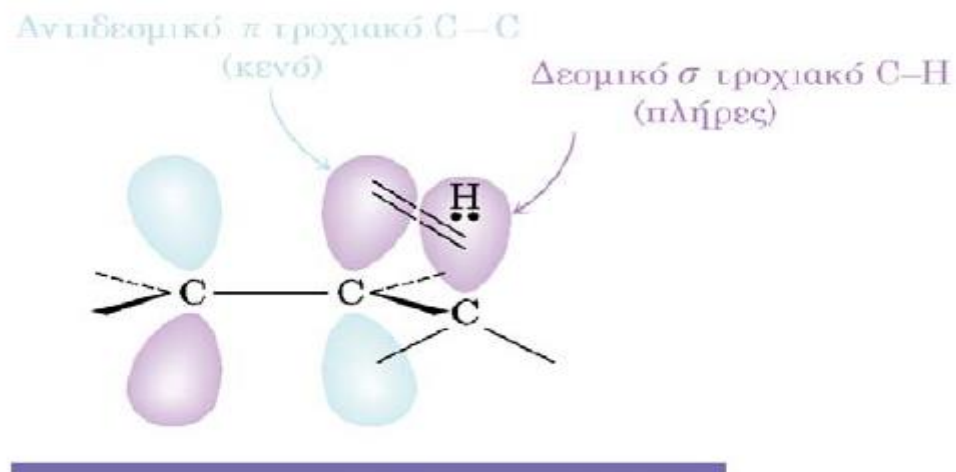


Αναδιατάξεις καρβοκατιόντων

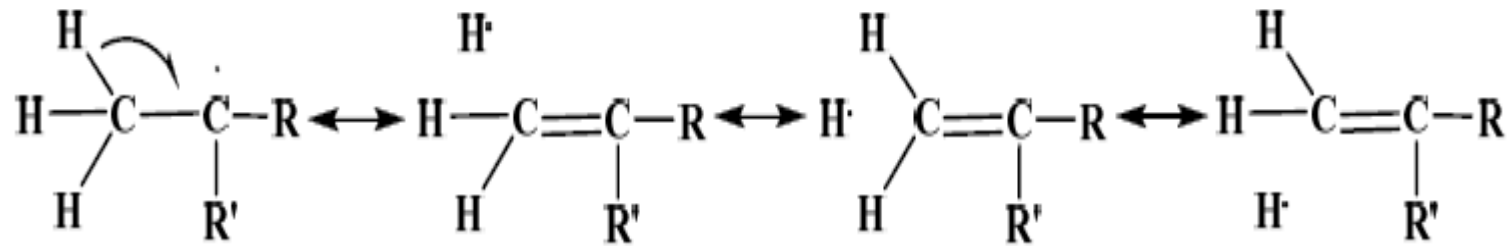
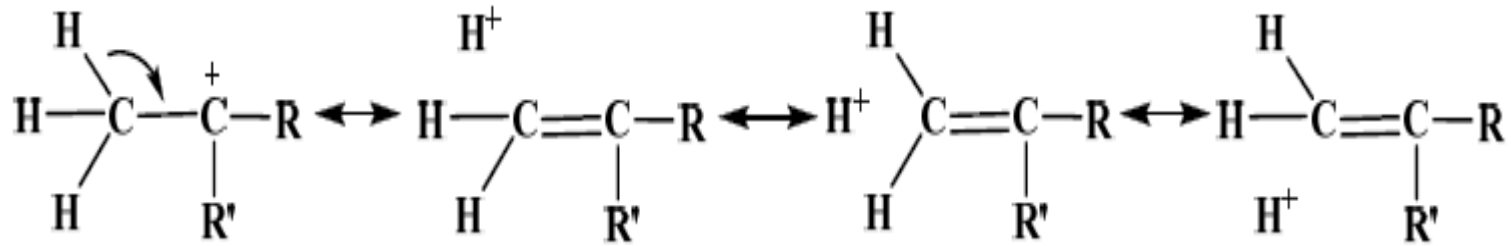
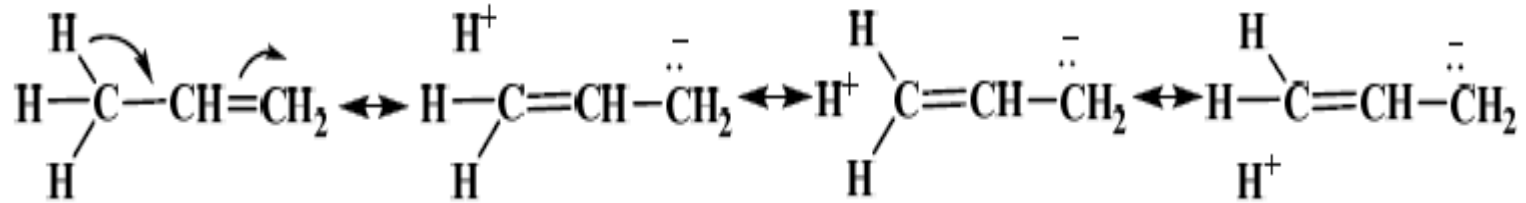
Τα καρβοκατιόντα μπορούν να σταθεροποιηθούν από γειτονικές ομάδες μέσω αλληλεπικάλυσης τροχιακών (**υπερσυζυγικό φαινόμενο**).



Αντίστοιχα συμβαίνει στα αλκένια:



ΥΠΕΡΣΥΖΥΓΙΑΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ (HYPERCONJUGATION)



Αύξηση σταθερότητας



ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΡΒΩΝΙΟΝΤΩΝ:



ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ:



ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ



Ενδιάμεσα οργανικών αντιδράσεων

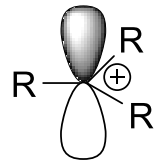
Αποκλίσεις από την τετρασθένεια του άνθρακα:

- Καρβοκατιόντα $^+CR_3$

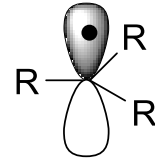
- Ελεύθερες ρίζες $\cdot CR_3$

- Καρβανιόντα $^-CR_3$

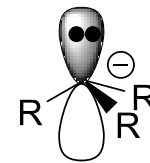
- Καρβένια $:CR_2$



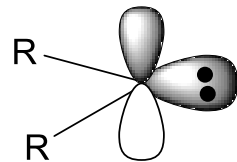
καρβοκατιόν



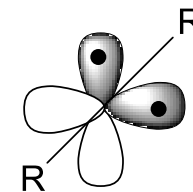
ελεύθερη ρίζα

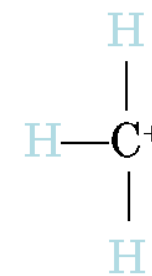
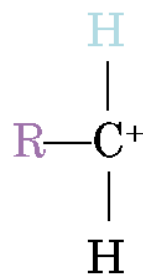
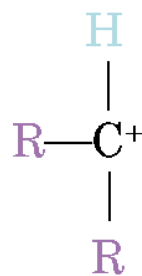
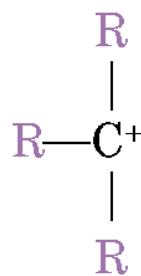
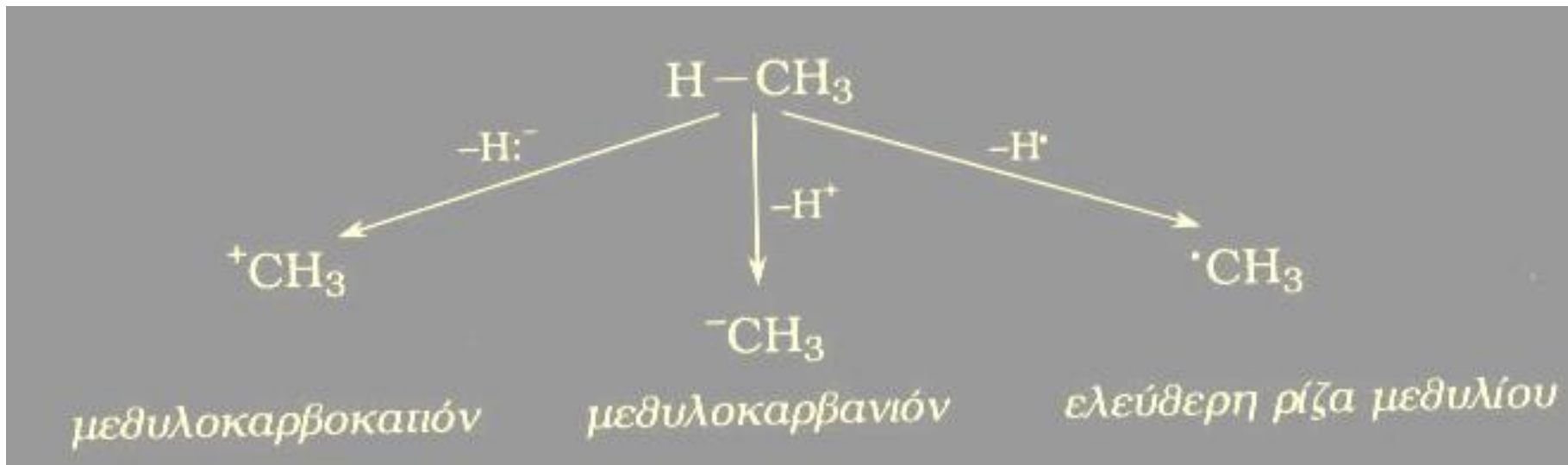


καρβανιόν



καρβένια





Τριτοταγή (3°) > Δευτεροταγή (2°) > Πρωτοταγή (1°) > Μέθυλο

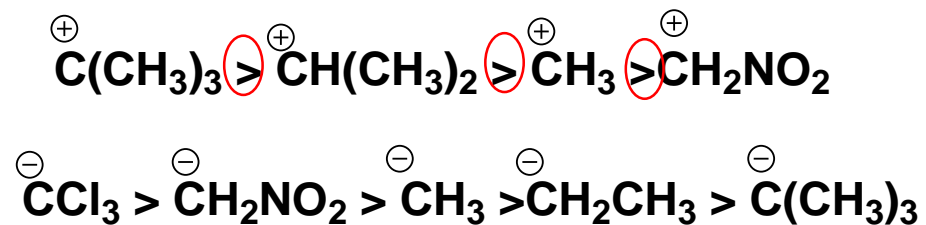
Σταθερότερο



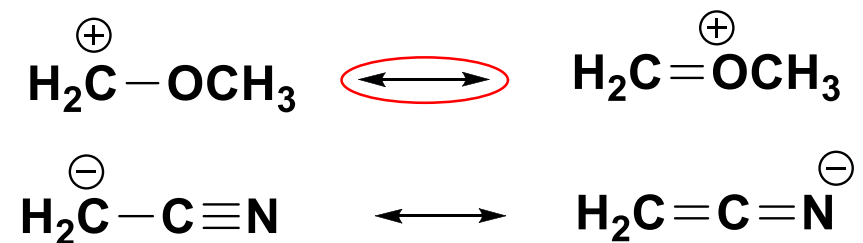
Ασταθέστερο

Επιδράσεις υποκαταστατών στην σταθερότητα των ενδιάμεσων:

Επαγωγική επίδραση:

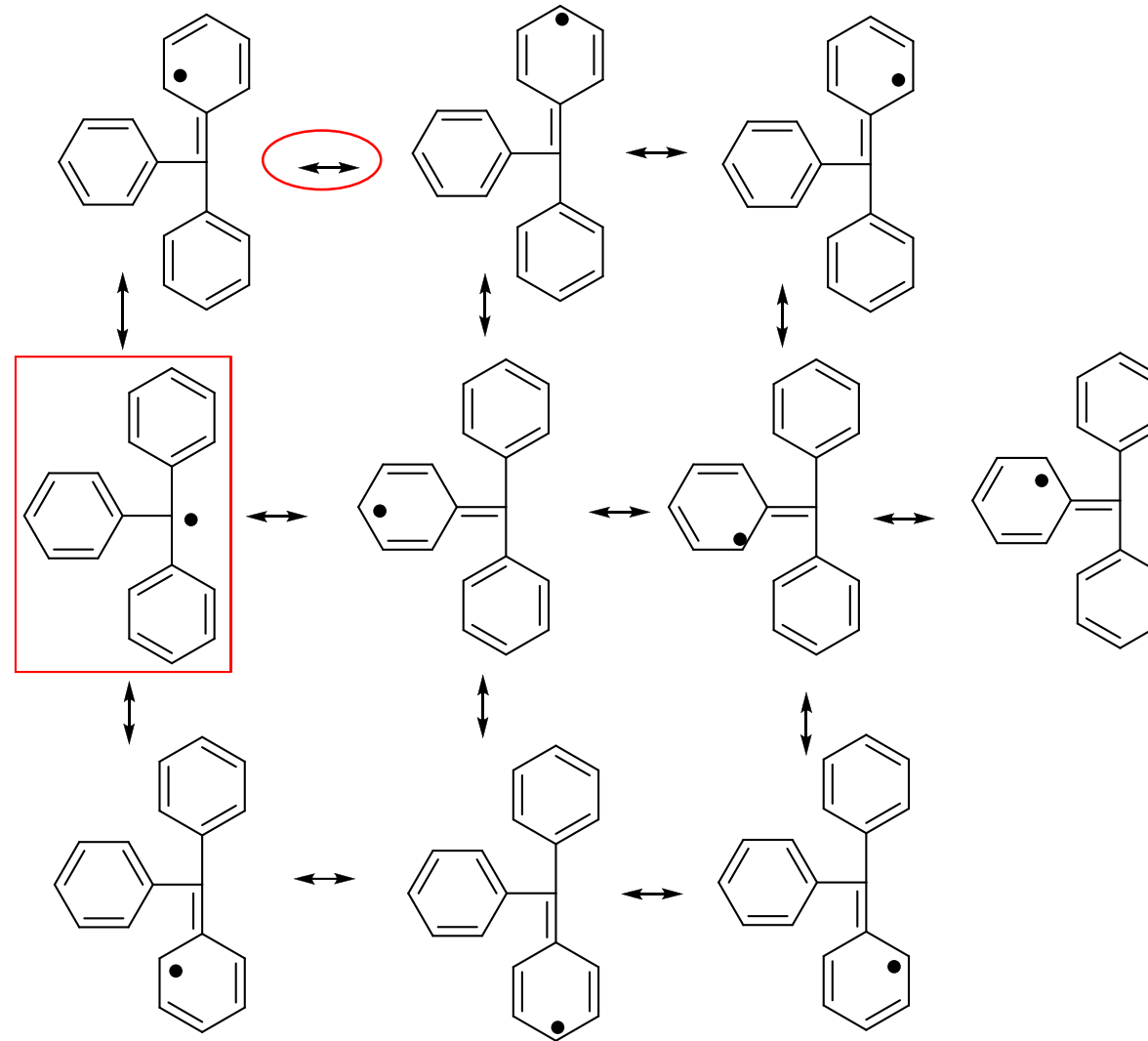


Συζυγιακή επίδραση:



Σταθερές τριφαινυλομεθανικές ρίζες.

Διασπορά του μονήρους ηλεκτρονίου σε 10 δομές συντονισμού:



Ταξινόμηση Οργανικών Αντιδράσεων

- Αντιδράσεις υποκατάστασης:



- Αντιδράσεις προσθήκης:



- Αντιδράσεις απόσπασης:



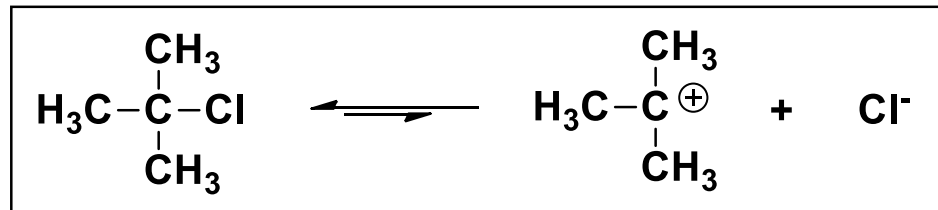
- Αντιδράσεις μετάθεσης ή αναδιάταξης:



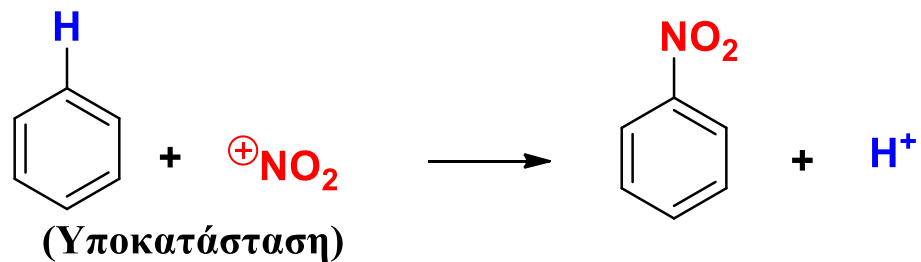
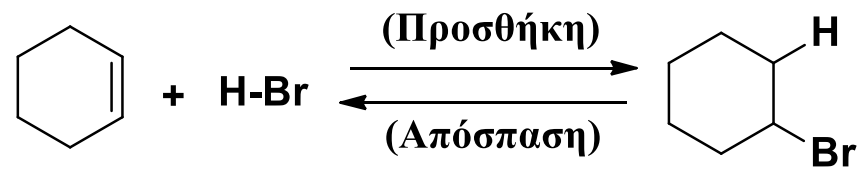
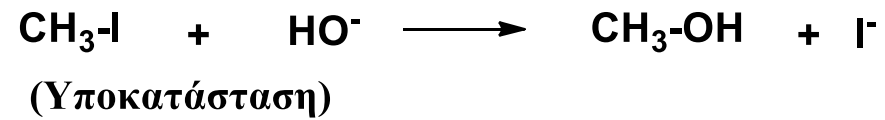
Μηχανισμοί Οργανικών Αντιδράσεων

- Αντιδράσεις ετερολυτικές ή πολικές
- Αντιδράσεις ομολυτικές ή ελευθέρων ριζών
- Αντιδράσεις σύγχρονες ή περικυκλικές

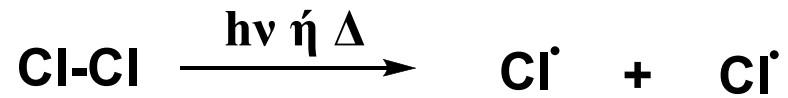
Αντιδράσεις Ετερολυτικές ή Πολικές



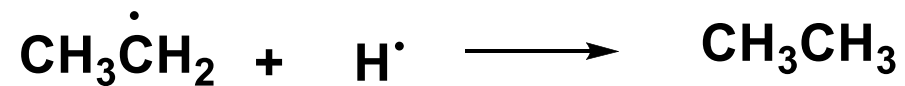
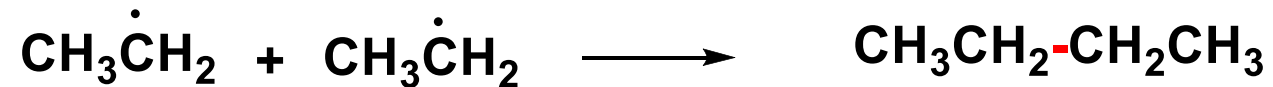
Αντιδράσεις:



Αντιδράσεις Ομολυτικές ή Ελευθέρων Ριζών



Παραδείγματα:



Αντιδράσεις Σύγχρονες ή Περικυκλικές

Συγχρόνως λύονται οι αρχικοί δεσμοί & σχηματίζονται οι νέοι δεσμοί.

