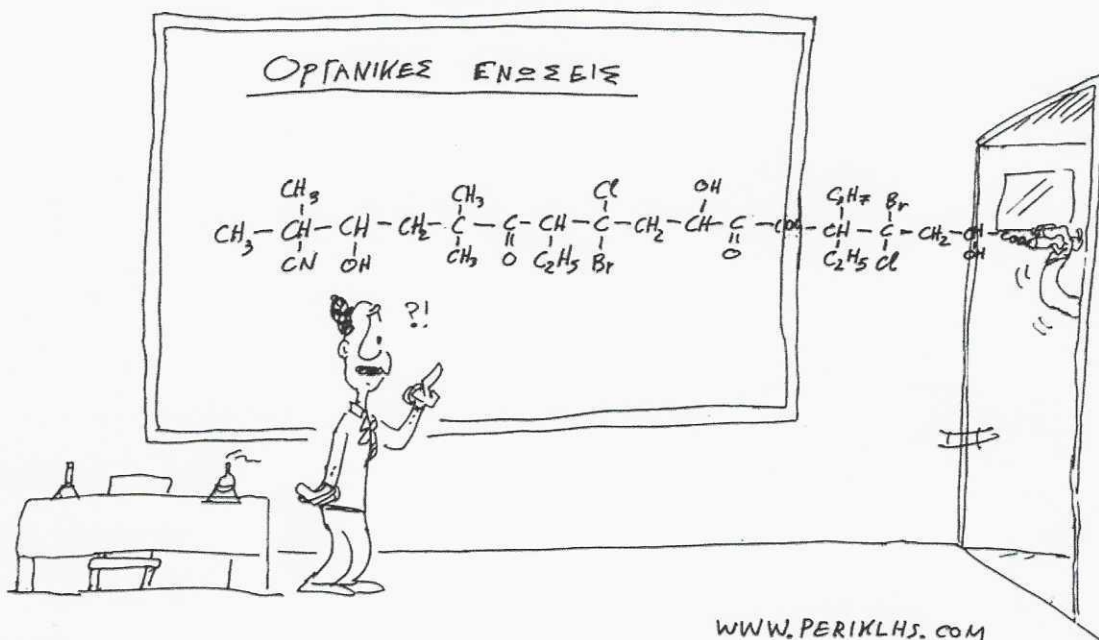
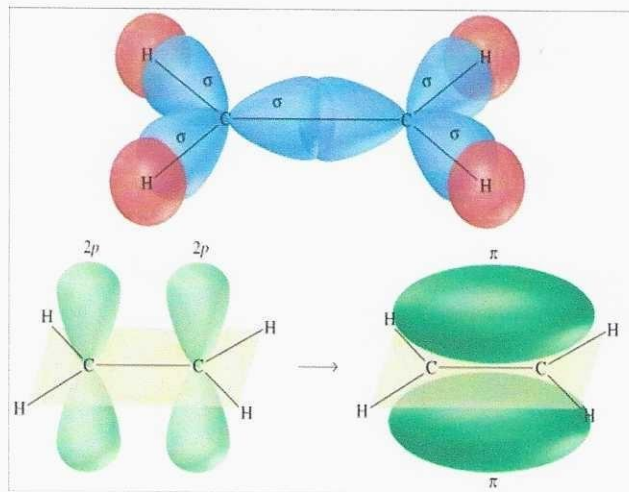
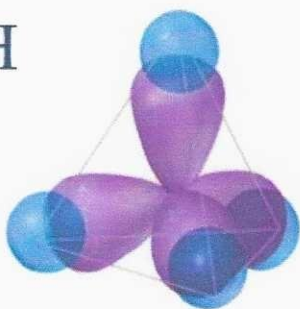
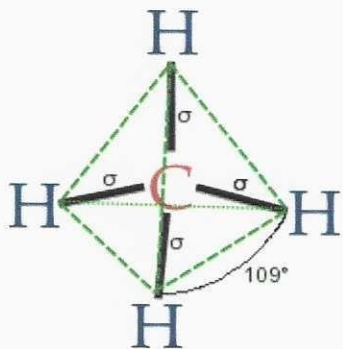


ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Τ· ΛΥΚΕΙΟΥ

(ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΡΟΥΔΩΝ)



8ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

I. Δομή οργανικών ενώσεων

σ – δεσμός και π – δεσμός

Υβριδισμός

Επαγωγικό φαινόμενο

II. ~~Στερεοϊσομέρεια~~

Εναντιομέρεια

Διαστερεομέρεια

Γεωμετρική ισομέρεια

III. Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων και μηχανισμοί

Γενικά – Ενδιάμεσα προϊόντα

Ταξινόμηση οργανικών αντιδράσεων :

- Αντιδράσεις οργανικών ενώσεων με όξινες – βασικές ιδιότητες
- Αντιδράσεις υποκατάστασης
- Αντιδράσεις προσθήκης – απόσπασης
- Αντιδράσεις οξείδωσης – αναγωγής
- Αλοφορμική αντίδραση
- Αντιδράσεις πολυμερισμού

IV. ~~Σύνθεση και~~ Διάκριση οργανικών ενώσεων

I. ΘΕΩΡΙΑ

1 Πώς σχηματίζεται ο ομοιοπολικός δεσμός ;

Ο σχηματισμός του ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα εξηγείται με βάση :

A) τη θεωρία δεσμού σθένους

- Τροχιακά της στιβάδας σθένους του ενός ατόμου επικαλύπτονται με τροχιακά της στιβάδας σθένους του άλλου ατόμου.
- Αν στο κάθε τροχιακό που συμμετέχει στην επικάλυψη αυτή 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 δυο ατόμων οδηγεί στην ανάπτυξη του δεσμού ανάμεσα τους.
- Η ισχύς του δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός επικάλυψης των τροχιακών αυτών (με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο).

B) τη θεωρία μοριακών τροχιακών

- Ένας ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων σχηματίζεται με την αλληλοεπικάλυψη και συγχώνευση (συνδυασμό) δύο ατομικών τροχιακών με μονήρη ηλεκτρόνια, ένα από το κάθε άτομο.
- Το τροχιακό που δημιουργείται μ' αυτόν τον τρόπο λέγεται μοριακό τροχιακό και αντιπροσωπεύει τον ευρύτερο χώρο γύρω από τους δύο πυρήνες, μέσα στον οποίο υπάρχει πιθανότητα να βρεθεί το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων που έχει προκύψει με τη σύνθεση αυτή.
- Σχηματίζονται τόσα μοριακά τροχιακά, όσα είναι τα ατομικά τροχιακά που συνδυάζονται.
- Τα μοριακά τροχιακά έχουν ορισμένο σχήμα, μέγεθος και ενέργεια και περιβάλλουν δύο ή περισσότερους πυρήνες (σε αντίθεση με τα ατομικά τροχιακά που περιβάλλουν μόνο ένα πυρήνα).
- Υπάρχουν δύο ειδών μοριακά τροχιακά : τα δεσμικά (με χαμηλή ενέργεια) και τα αντιδεσμικά (που έχουν μεγάλη ενέργεια).

[Μοριακό τροχιακό λέγεται εκείνο που μπορεί να δημιουργηθεί από την σύνθεση (αλληλοεπικάλυψη) των ηλεκτρονιακών νεφών δύο ημισυμπληρωμένων ατομικών τροχιακών.]

2 Ποια τα είδη των δεσμών (ή ποια τα είδη των μοριακών τροχιακών) ;

[Άξονας δεσμού : λέγεται η νοητή ευθεία που ενώνει τους πυρήνες των δύο ατόμων.]

➔ **σ-δεσμός (ή σ-μοριακό τροχιακό)** : λέγεται εκείνο το τροχιακό που δημιουργείται όταν :

- επικαλυφθούν ατομικά τροχιακά $s-s$, $s-p$, $p-p$ (και υβριδικά τροχιακά)
- ο άξονας του δεσμού συμπίπτει με τους άξονες συμμετρίας των ατομικών τροχιακών που αλληλοεπικαλύπτονται
- το ηλεκτρονιακό νέφος που προκύπτει έχει κυλινδρική συμμετρία
- και η μέγιστη πυκνότητα ηλεκτρονιακού νέφους βρίσκεται στο χώρο μεταξύ των δύο πυρήνων (ή αλλιώς το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων εντοπίζεται κυρίως στο χώρο ανάμεσα στους δύο πυρήνες).
- εξασφαλίζεται η μέγιστη δυνατή επικάλυψη κι έτσι ο σ-δεσμός είναι ισχυρός.

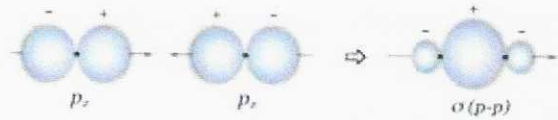
Περιπτώσεις σ-δεσμών :

• Αλληλοεπικάλυψη δύο s τροχιακών :

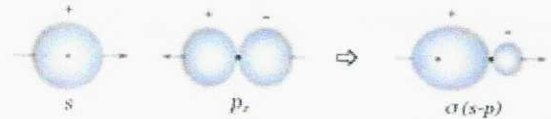


• Αλληλοεπικάλυψη δύο p τροχιακών

(αξονική ή μετωπική) :



• Αλληλοεπικάλυψη ενός s και ενός p τροχιακού :



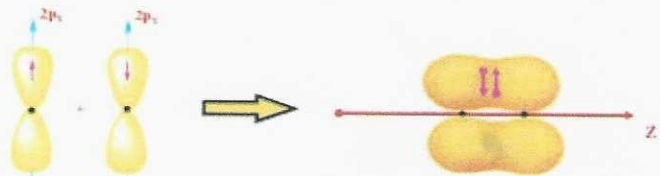
➔ **π- δεσμός (ή π-μοριακό τροχιακό)**: λέγεται εκείνο το τροχιακό που δημιουργείται όταν :

- επικαλυφθούν ατομικά τροχιακά $p-p$ ώστε
- οι άξονες συμμετρίας των ατομικών τροχιακών που αλληλοεπικαλύπτονται είναι παράλληλοι μεταξύ τους (πλευρική επικάλυψη) και κάθετοι στον άξονα του δεσμού
- η μέγιστη πυκνότητα ηλεκτρονιακού νέφους βρίσκεται εκατέρωθεν του άξονα του δεσμού.
- Ο π-δεσμός δημιουργείται αφού προηγουμένως έχει δημιουργηθεί ένας σ-δεσμός ανάμεσα στα δύο άτομα και είναι ασθενέστερος του σ-δεσμού αφού η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών είναι μικρότερου βαθμού.

• Αλληλοεπικάλυψη $p-p$ τροχιακών

(πλευρική επικάλυψη) :

- Κομβική επιφάνεια: στον άξονα του δεσμού, όπου δεν έχει πιθανότητα να υπάρχει το ηλεκτρονιακό νέφος.



ΓΕΝΙΚΑ :

Κάθε απλός δεσμός είναι σ-δεσμός.

Κάθε πολλαπλός δεσμός αποτελείται από 1 σ-δεσμό ενώ οι υπόλοιποι δεσμοί είναι π. Δηλαδή, ο διπλός δεσμός αποτελείται από 1 σ και 1 π-δεσμό ο τριπλός δεσμός αποτελείται από 1σ και 2π-δεσμούς.

3 Υβριδισμός

Ορισμός: Υβριδισμός λέγεται ο γραμμικός συνδυασμός ανόμοιων ατομικών τροχιακών (ενός ατόμου), οπότε προκύπτουν νέα ισότιμα τροχιακά, ίσα σε αριθμό με αυτά που συγχωνεύονται.

- Τα νέα τροχιακά (υβριδικά) έχουν συνολικά μικρότερη ενέργεια από το άθροισμα των ενεργειών των τροχιακών που συγχωνεύονται, γι' αυτό και ευνοείται ο σχηματισμός τους.
- Τα υβριδικά τροχιακά έχουν όλα το ίδιο σχήμα (ζεύγος λοβών ομοαξονικών αλλά άνισου μεγέθους) που διαφέρει από εκείνο των αρχικών τροχιακών.
- Τα υβριδικά τροχιακά περιέχουν από ένα μονήρες ηλεκτρόνιο το καθένα.

Συμβολίζονται: με τα σύμβολα και τον αριθμό των τροχιακών που υβριδοποιούνται

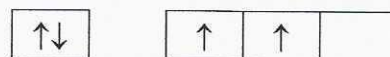
$$s^x p^y d^z \quad (\text{όπου : } x, y, z \text{ οι αριθμοί των τροχιακών που υβριδοποιούνται})$$

Είδη υβριδισμού:

➤ **sp^3 (τετραεδρικός υβριδισμός):** υβριδοποιούνται 1 τροχιακό s και 3 τροχιακά p, οπότε προκύπτουν 4 ισοδύναμα τροχιακά sp^3 , τα οποία σχηματίζουν ένα **κανονικό τετράεδρο** στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το συγκεκριμένο άτομο.

Π.χ Στο μόριο του CH_4 : το άτομο του ${}^6\text{C}$ ($1s^2 2s^2 2p^2$) κάνει 4 σ -δεσμούς C-H (4 ισοδύναμοι σ -δεσμοί).

Θεμελιώδης κατάσταση (μόνο 2 μονήρη ηλεκτρόνια)



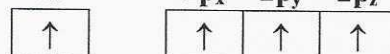
2s

2p_x

2p_y

2p_z

Προωθημένη κατάσταση (4 μονήρη ηλεκτρόνια)



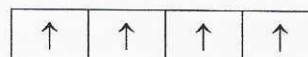
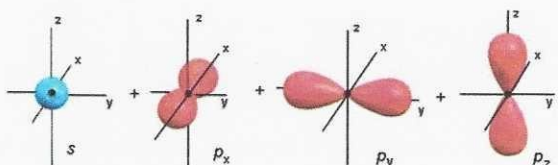
2s

2p_x

2p_y

2p_z

Μετά το υβριδισμό των 2s 2p_x 2p_y και 2p_z προκύπτουν 4 νέα ισότιμα υβριδικά τροχιακά sp^3 :



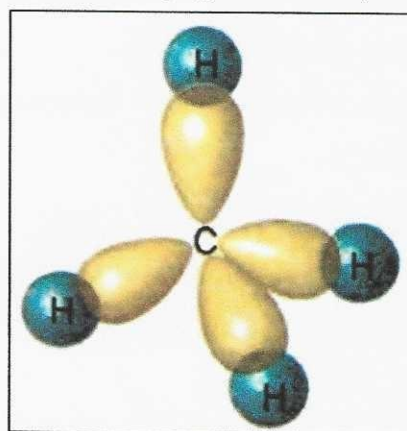
sp^3

sp^3

sp^3

sp^3

Και ο κάθε C κάνει 4 σ -δεσμούς (ισοδύναμους) με επικάλυψη ενός sp^3 τροχιακού με το s τροχιακό του ατόμου H ($1s^1$):

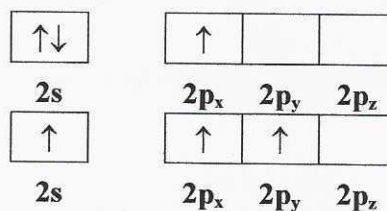


Τετραεδρική διάταξη

➤ **sp^2 (τριγωνικός υβριδισμός)** : υβριδοποιούνται 1 τροχιακό s και 2 τροχιακά p, οπότε προκύπτουν 3 ισοδύναμα τροχιακά sp^2 , τα οποία σχηματίζουν ένα **ισόπλευρο τρίγωνο** στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το συγκεκριμένο άτομο.

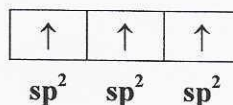
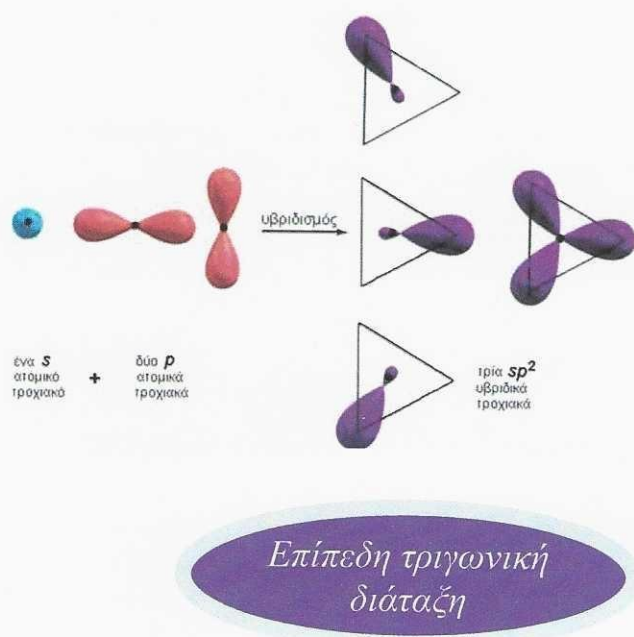
Π.χ Στο μόριο του BF_3 : το άτομο του ${}_5B$ ($1s^2 2s^2 2p^1$) κάνει 3 σ-δεσμούς B-F (3 ισοδύναμοι σ-δεσμοί).

Θεμελιώδης κατάσταση (μόνο 1 μονήρες ηλεκτρόνιο)

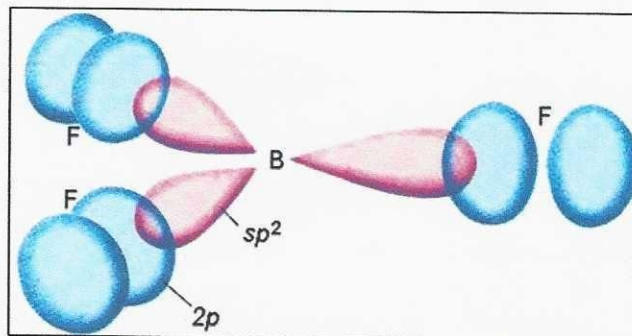


Προωθημένη κατάσταση (3 μονήρη ηλεκτρόνια)

Μετά το υβριδισμό των 2s 2p_x και 2p_y προκύπτουν 3 νέα ισότιμα υβριδικά τροχιακά sp^2 :

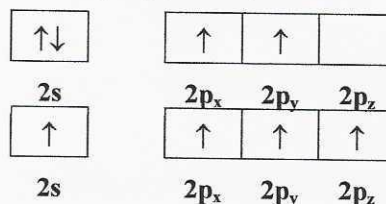


Και το άτομο B κάνει 3 σ-δεσμούς (ισοδύναμους) με επικάλυψη ενός sp^2 τροχιακού με το p τροχιακό του ατόμου F ($1s^2 2s^2 2p^5$):



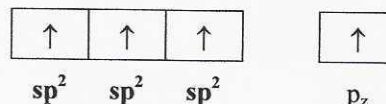
Π.χ Στο μόριο του $CH_2=CH_2$ το κάθε άτομο ${}_6C$ ($1s^2 2s^2 2p^1$) κάνει 3 σ-δεσμούς (2 σ-δεσμοί C-H και 1 σ-δεσμός C-C).

Θεμελιώδης κατάσταση (μόνο 2 μονήρη ηλεκτρόνια)



Προωθημένη κατάσταση (4 μονήρη ηλεκτρόνια)

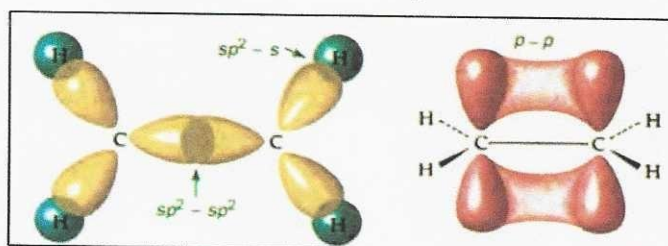
Μετά το υβριδισμό των 2s 2p_x και 2p_y προκύπτουν 3 νέα ισότιμα υβριδικά τροχιακά sp^2 και μένει ένα τροχιακό p_z



Και ο κάθε C κάνει :

2 σ-δεσμούς C-H με επικάλυψη sp^2 τροχιακού του C με το s τροχιακό του ατόμου H ($1s^1$),
 1 σ-δεσμό C-C με επικάλυψη sp^2 τροχιακού του ενός C με το sp^2 τροχιακό του άλλου C και
 1 π-δεσμό C=C με πλευρική επικάλυψη p_z τροχιακού του ενός C με το p_z τροχιακό του άλλου C

Η επικάλυψη του π-δεσμού γίνεται κάθετα στο επίπεδο που ορίζεται από τα sp^2 τροχιακά των δύο ατόμων C.



➤ **sp (γραμμικός υβριδισμός)** : υβριδοποιούνται 1 τροχιακό s και 1 τροχιακό p, οπότε προκύπτουν 2 ισοδύναμα τροχιακά sp, τα οποία σχηματίζουν γωνία 180° .

Π.χ Στο μόριο του BeF_2 : το άτομο του ${}^4\text{Be}$ ($1s^2 2s^2$) κάνει 2 σ-δεσμούς Be-F (2 ισοδύναμοι σ-δεσμοί).

Θεμελιώδης κατάσταση (κανένα μονήρες ηλεκτρόνιο)



2s

2p_x2p_y2p_z

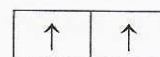
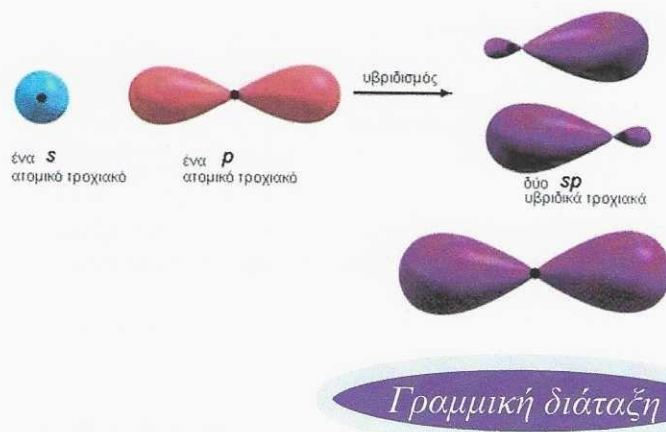
Προωθημένη κατάσταση (2 μονήρη ηλεκτρόνια)



2s

2p_x2p_y2p_z

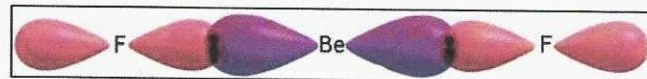
Μετά το υβριδισμό των 2s και 2p_x προκύπτουν 2 νέα ισότιμα υβριδικά τροχιακά sp:



sp

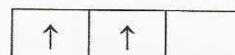
sp

Και το άτομο Be κάνει 2 σ-δεσμούς (ισοδύναμους) με επικάλυψη ενός sp τροχιακού με το p τροχιακό του ατόμου F ($1s^2 2s^2 2p^5$):



Π.χ Στο μόριο του $\text{CH}\equiv\text{CH}$ το κάθε άτομο ${}^6\text{C}$ ($1s^2 2s^2 2p^1$) κάνει 2 σ-δεσμούς (1 σ-δεσμοί C-H και 1 σ δεσμός C-C).

Θεμελιώδης κατάσταση (μόνο 2 μονήρη ηλεκτρόνια)



2s

2p_x2p_y2p_z

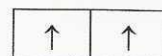
Προωθημένη κατάσταση (4 μονήρη ηλεκτρόνια)



2s

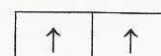
2p_x2p_y2p_z

Μετά το υβριδισμό των 2s και 2p_x προκύπτουν 2 νέα ισότιμα υβριδικά τροχιακά sp και μένει ακόμα δύο τροχιακά p_y, p_z



sp

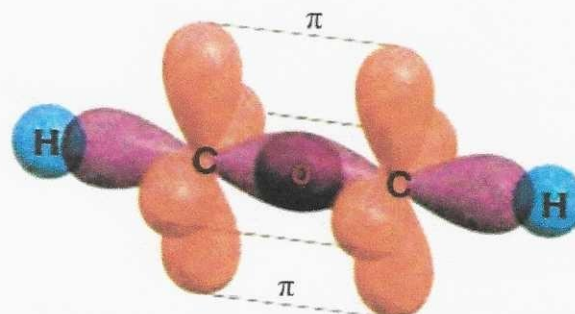
sp

p_yp_z

Και ο κάθε C κάνει :

1 σ-δεσμούς C-H με επικάλυψη sp τροχιακού του C με το s τροχιακό του ατόμου H ($1s^1$),
1 σ-δεσμό C-C με επικάλυψη sp τροχιακού του ενός C με το sp τροχιακό του άλλου C και
2 π-δεσμούς $\text{C}\equiv\text{C}$ με πλευρική επικάλυψη p_z - p_z και p_y - p_y τροχιακά του κάθε ατόμου C.

Η επικάλυψη κάθε π-δεσμού γίνεται κάθετα στο επίπεδο που ορίζεται από τα sp τροχιακά των δύο ατόμων C και τον άλλο π-δεσμό.



4 ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Ορισμός :

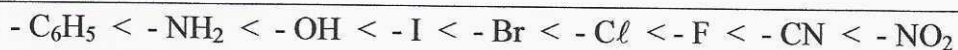
Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων (υποκαταστάτες).

Είδη επαγωγικού φαινομένου, (ανάλογα με το είδος του υποκαταστάτη) :

- I επαγωγικό φαινόμενο :

όταν οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) **έλκουν ηλεκτρόνια** (π.χ. αλογόνα).

Σειρά υποκαταστατών που δημιουργούν αυξανόμενο -I επαγωγικό φαινόμενο :



+ I επαγωγικό φαινόμενο :

όταν οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) **απωθούν ηλεκτρόνια** (π.χ. μέταλλα).

Σειρά υποκαταστατών που δημιουργούν αυξανόμενο +I επαγωγικό φαινόμενο :



*Με το επαγωγικό φαινόμενο εξηγείται πολλές φορές η σχετική ισχύς οξέων ή βάσεων με βάση τη μοριακή τους δομή. (βλέπε 5^ο κεφάλαιο):

5 Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων

Ένα οξύ είναι τόσο πιο ισχυρό όσο **μεγαλύτερη τάση έχει να δώσει πρωτόνια** (και φυσικά έχει μικρή τάση επαναπρόσληψής τους).

Μια βάση είναι τόσο πιο ισχυρή όσο **μεγαλύτερη τάση έχει να προσλάβει πρωτόνια**.

Ψ Όταν ένα οξύ είναι ισχυρό (διώχνει εύκολα πρωτόνιο) τότε η συζυγής του βάση είναι ασθενής (δύσκολα επαναπροσλαμβάνει το πρωτόνιο) και αντίστροφα.

6 Από ποιους παράγοντες εξαρτάται η ισχύς ενός οξέος ;

1^η περίπτωση :

Έστω ένα οξύ H-A , η ισχύς του οξέος αυτού (δηλαδή η ευκολία απόσπασης του H^+) εξαρτάται από :

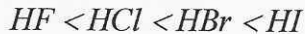
1) το πόσο πολωμένος είναι ο δεσμός H-A

(όσο πιο πολωμένος είναι ο δεσμός H-A τόσο πιο ισχυρά έλκεται το H από το δίπολο μόριο του νερού και τόσο ευκολότερα αποσπάται, άρα το H-A είναι ισχυρότερο οξύ).

2) το πόσο ισχυρός είναι ο δεσμός H-A.

(όσο πιο ασθενής είναι ο δεσμός H-A τόσο ευκολότερα διασπάται κι άρα τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ. Η βασική αιτία εξασθένησης του δεσμού είναι η αύξηση μεγέθους του ατόμου A).

Π.χ. η ισχύς των υδραλογόνων αυξάνεται κατά τη σειρά :



Αυτό συμβαίνει γιατί, λόγω αύξησης του μεγέθους του ατόμου του αλογόνου από το F προς το I, μικραίνει το ποσοστό επικάλυψης του τροχιακού p του αλογόνου με το τροχιακό s του H, με αποτέλεσμα να εξασθενεί ο δεσμός H-X και το HI να είναι το ισχυρότερο από τα οξέα αυτά ενώ το HF να είναι το ασθενέστερο.

2^η περίπτωση :

Έστω ένα οξυγονούχο οξύ $\boxed{\Sigma-O-H}$ (όπου Σ το υπόλοιπο τμήμα του μορίου). Η ισχύς του οξέος αυτού εξαρτάται από :

- 1) την **πόλωση του δεσμού O-H**
- 2) και από την **ισχύ του δεσμού O-H**,

τα οποία καθορίζονται από το **επαγωγικό φαινόμενο** που προκαλεί το τμήμα Σ.

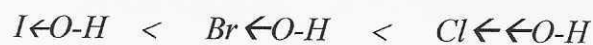
Αν το τμήμα Σ **έλκει τα ηλεκτρόνια** προς την μεριά του (**-I** επαγωγικό φαινόμενο), τότε ο δεσμός O-H πολώνεται περισσότερο, το H αποσπάται ευκολότερα και η ισχύς του οξέος αυξάνεται.

Αντίθετα αν το τμήμα Σ **απωθεί τα ηλεκτρόνια** (**+I** επαγωγικό φαινόμενο), η πόλωση του δεσμού O-H είναι μικρότερη και η ισχύς του οξέος ελαττώνεται.

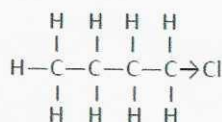
Π.χ. η ισχύς των παρακάτω οξυγονούχων οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά :



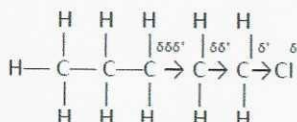
Αυτό συμβαίνει γιατί, καθώς αυξάνεται το -I επαγωγικό φαινόμενο από το ιώδιο (I) προς το χλώριο (Cl) (αύξηση ηλεκτραρνητικότητας), το ηλεκτρονιακό νέφος του δεσμού O-H μετατοπίζεται περισσότερο προς το O (καθώς έλκεται ισχυρότερα από το Cl παρά από το I) με αποτέλεσμα στην περίπτωση του Cl-O-H ο δεσμός O-H να εξασθενεί και να αποσπάται το H ευκολότερα. Έτσι το Cl-O-H είναι ισχυρότερο οξύ από τα άλλα δύο.



Για παράδειγμα στο 1-χλωροβουτάνιο ο δεσμός C-Cl είναι πολικός γιατί το Cl, ως πλέον ηλεκτραρνητικό του C, έλκει περισσότερο το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων. Αυτό μπορούμε να το συμβολίσουμε ως εξής:



όπου το βέλος από σύμβαση κατευθύνεται προς το άτομο που έλκει περισσότερο το ζεύγος ηλεκτρονίων. Η πόλωση αυτή μεταξύ C-Cl μεταδίδεται και στους γειτονικούς δεσμούς C-C, με αποτέλεσμα να τους πολώνει, σύμφωνα με το σχήμα:



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